

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ÜLEKSİT CEVHERİNDEN TRİMETİL BORAT ÜRETİM PROSESİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**



DOKTORA TEZİ

Mehtap ÖZEKMEKÇİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2021

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ÜLEKSİT CEVHERİNDEN TRİMETİL BORAT ÜRETİM PROSESİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**



DOKTORA TEZİ

**Mehtap ÖZEKMEKÇİ
(151080602)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR

ARALIK 2021

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 151080602 numaralı Doktora Öğrencisi Mehtap ÖZEKMEKÇİ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ÜLEKSİT CEVHERİNDEN TRİMETİL BORAT ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA**
Bursa Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Derya ÜNLÜ
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Prof. Dr. Özkan KÜÇÜK
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Teslim Tarihi : **30 Aralık 2021**
Savunma Tarihi : **27 Aralık 2021**



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 172D30 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Mehtap ÖZEKMEKÇİ

İmzası :

X X X X



Eşime ve aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım sırasında değerli bilgi birikimini ve tecrübesini benimle paylaşan, desteğini esirgemeyen çok kıymetli tez hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR'a içtenlikle teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde yer alan Prof. Dr. Mehmet Muhtar KOCAKERİM ve Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA'ya tezim boyunca verdikleri tavsiyelerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteğini ve yardımını esirgemeyen, özellikle membran hazırlama konusunda bana yol gösteren çok kıymetli hocam Doç. Dr. Derya ÜNLÜ'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince manevi desteklerini her zaman hissettiğim, tüm zorlu ve sıkıntılı dönemlerimde yanımda olan çok değerli dostlarım Esra YILMAZ MERTSOY, Gözde GEÇİM, Hilal DOĞANAY KATI, Duygu GAZİOĞLU RÜZGAR ve Ayşe Gül TÜRE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan Öğr. Gör. Dr. Ayşenur YEŞİLYURT ve Arş. Gör. Aycan ALTUN'a teşekkür ederim.

Doktora tezim esnasında bölüm imkanlarını sunarak yardımlarını esirgemeyen BTU Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve Kimya Bölüm başkanlarına teşekkürlerimi iletirim.

Hayatım boyunca desteklerini ve katkılarını hep hissettiğim annem Zeynep UĞUR, babam Mustafa UĞUR, kardeşlerim Hilal SARIKAYA, Nihal DUDU ve Cem Kaan UĞUR'a en içten kalbi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tüm doktora eğitimim boyunca manevi desteğini en çok hissettiğim ve bu hayattaki en büyük şansım olan eşim Nurettin ÖZEKMEKCI'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

172D30 nolu proje ile tez çalışmalarımı destekleyen Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi iletirim.

Aralık 2021

Mehtap Özekmekci

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ...	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ...	1
1.1 Trimetil Borat	4
1.2 Trimetil Borat Üretimi	5
1.2.1 Bor oksitten trimetil borat üretimi	5
1.2.2 Borik asitten trimetil borat üretimi.....	6
1.2.3 Borakstan trimetil borat üretimi	7
1.3 Su Uzaklaştırma Yöntemleri	7
1.4 Metanol Ayırma Yöntemleri	9
1.5 Pervaporasyon	15
1.5.1 Pervaporasyon membranlarında taşınma mekanizması	16
1.5.2 Pervaporasyon performans parametreleri	18
1.5.3 Pervaporasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları.....	19
1.5.4 Pervaporasyon performansına etki eden faktörler	20
1.5.5 Membran hazırlamada kullanılan polimerler	21
1.6 Çözünme Mekanizmaları	22
1.6.1 İlerleyen dönüşüm modeli.....	24
1.6.2 Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli	24
1.6.2.1 Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyon vermemiş çekirdek modeli.....	24
1.6.2.2 Küçülen tanecikler için reaksiyon modeli.....	25
1.7 Mineral Karbonizasyon Yöntemi ile Karbondioksit Tutma.....	26
1.8 Deneysel Tasarım ve Taguchi Metodu.....	28
2. LİTERATÜR ÖZETİ	32
2.1 Trimetil Borat Üretimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar	32
2.2 Pervaporasyon Prosesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	36
2.3 Üleksitin Çözünmesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar	42
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	45
3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	45
3.1.1 Üleksit mineralinin hazırlanması	46
3.2 Yöntem	47
3.2.1 Çözdürme çalışmaları	47
3.2.1.1 Çözünme deneylerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri	47

3.2.2 Trimetil borat-metanol azeotrop üretimi.....	49
3.2.3 Pervaporasyon ile trimetil borat-metanol azeotropu ayırma deneyleri.....	50
3.2.3.1 Membranların hazırlanması	50
3.2.3.2 Membranların şişme testleri.....	52
3.2.3.3 Pervaporasyon deneyleri	52
3.3 Analiz Yöntemleri	54
3.3.1 Üleksit mineralinin analizi	54
3.3.2 Çözme deneylerinde elde edilen numunelerin analizi	56
3.3.3 Distilasyon ve pervaporasyon deneylerinde elde edilen numunelerin analizi	56
3.3.4 Membranların karakterizasyonu	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
4.1 Mineral Analizi	58
4.2 Kalsinasyon Çalışmaları.....	61
4.3 Çözdürme Çalışmaları.....	63
4.3.1 Çözdürme işleminde meydana gelen reaksiyonlar.....	63
4.3.2 Çözünme üzerine parametrelerin etkilerinin incelenmesi.....	64
4.3.2.1 Varyans analizi.....	68
4.3.2.2 Optimum çalışma şartlarının belirlenmesi	71
4.4 Üleksit Mineralinin Çözünme Kinetiği	78
4.4.1 Çözünmeye reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	78
4.4.2 Çözünmeye basıncının etkisi	81
4.4.3 Çözünmeye karıştırma hızının etkisi.....	82
4.4.4 Çözünmeye katı-sıvı oranının etkisi	83
4.4.5 Çözünmeye tane boyutunun etkisi	84
4.4.6 Çözünme kinetiği	85
4.4.6.1 Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	86
4.4.6.2 Basıncın etkisi	86
4.4.6.3 Karıştırma hızının etkisi.....	88
4.4.6.4 Katı-sıvı oranının etkisi.....	88
4.4.6.5 Tane boyutunun etkisi	89
4.5 Parametrelere Bağlı Model Denklemin Türetilmesi	91
4.6 Trimetil Borat-Metanol Azeotrop Üretimi.....	94
4.6.1 Konsantrasyon-yoğunluk kalibrasyon grafiği.....	94
4.6.2 GC kullanarak trimetil borat konsantrasyonu belirleme	95
4.6.3 Trimetil borat-metanol azeotropun elde edilmesi	97
4.6.3.1 Farklı katı/sıvı oranlarında yapılan deneyler.....	97
4.6.3.2 Propiyonik asitin çözünme ve trimetil borat verimine etkisi	105
4.6.3.3 Su tutucu bileşiğin seçilmesi ve proses üzerine etkisinin incelenmesi	110
4.6.3.4 Farklı B/CH ₃ OH (1/8, 1/10, 1/12) oranlarının trimetil borat verimine etkisi	113
4.7 Pervaporasyonla Trimetil Borat-Metanol Azeotropu Ayırma Deneyleri.....	118
4.7.1 PVP-Kitosan membranlarının karakterizasyonu.....	118
4.7.2 PVP-Kitosan membranlarının şişme test sonuçları.....	125
4.7.3 PVP-Kitosan membranların ayırma performansı.....	127
4.7.3.1 PVP miktarının ayırma performansına etkisi.....	127
4.7.3.2 Uygulanan sıcaklığın ayırma performansına etkisi.....	132
4.7.3.3 Beslemedeki metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi	133

4.7.3.4 PVP-Kitosan membranının tekrar kullanılabilirliği	136
4.7.4 PVP-HEC membran karakterizasyonu.....	138
4.7.5 PVP-HEC membranlarının şişme test sonuçları	144
4.7.6 PVP-HEC membranlarının ayırma performansı	145
4.7.6.1 Uygulanan sıcaklığın ayırma performansına etkisi.....	149
4.7.6.2 Beslemedeki metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi	151
4.7.6.3 PVP-HEC membranının tekrar kullanılabilirliği	153
4.7.7 PERVAP- 4155-40 ve PERVAP 4155-80 membranları kullanılarak yapılan çalışmalar	154
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	156
KAYNAKLAR	160
EKLER... ..	172
ÖZGEÇMİŞ.....	186



KISALTMALAR

DMC	: Dimetil karbonat
EG	: Etilen glikol
FTIR	: Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometresi
GC	: Gaz kromatografisi
HEC	: Hidroksi etil selüloz
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi
PAN	: poliakrilonitril
PMMA	: Polimetil metakrilat
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PVA	: Polivinil alkol
PVP	: Polivinil pirolidin
STA	: Silikotungstik asit hidrat
TEOS	: Tetraetil ortasilikat
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahydrofuran
TMB	: Trimetil borat
XRD	: X-ışını difraksiyonu

SEMBOLLER

A	: Membran alanı
α	: Seçicilik
E	: Aktivasyon enerjisi
J	: Akı
F	: Etkinlik değeri
Ω	: Omega
d	: Yoğunluk
ŞD	: Şişme derecesi
t	: Zaman

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Ticari bor mineralleri [1].	1
Çizelge 1.2 : Dünya bor rezervleri [1].	2
Çizelge 1.3 : Trimetil borat ve trimetil borat-metanol azeotropunun fiziksel özellikleri [6].	4
Çizelge 1.4 : Akışkan–katı reaksiyonlarda kullanılan hız denklemleri [63].	26
Çizelge 2.1 : Üleksit cevherinin çözünme kinetiğiyle ilgili yapılan çalışmalar.	44
Çizelge 3.1 : Ön deneme koşulları.	48
Çizelge 3.2 : Üleksit kullanılarak yapılan deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri.	48
Çizelge 3.3 : Kalsine üleksit kullanılarak yapılan deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri.	48
Çizelge 3.4 : L18 ortogonal düzene göre deney planı.	49
Çizelge 3.5 : PVP, kitosan ve HEC polimeri kullanılarak hazırlanan membran içerikleri.	51
Çizelge 3.6 : Gaz kromatografisi çalışma şartları.	57
Çizelge 4.1 : Üleksit mineralinin kimyasal analizi.	58
Çizelge 4.2 : Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen üleksitte meydana gelen kütle kaybı ve B ₂ O ₃ içeriği.	62
Çizelge 4.3 : Optimizasyon deneylerinde kullanılan kalsine mineralin kimyasal analizi.	63
Çizelge 4.4 : Ön deneme parametreleri ve elde edilen %B ₂ O ₃ oranları.	64
Çizelge 4.5 : Üleksit kullanılarak yapılan deneylerde çözeltiye geçen B ₂ O ₃ , Ca ve Na'nın çözünme yüzdeleri.	65
Çizelge 4.6 : Kalsine üleksit kullanılarak yapılan deneylerde çözeltiye geçen B ₂ O ₃ , Ca ve Na'nın çözünme yüzdeleri.	66
Çizelge 4.7 : Üleksit mineralinin çözünmesinde çözeltiye geçen B ₂ O ₃ 'ün ortalama marjinal değerleri.	66
Çizelge 4.8 : Kalsine üleksitin çözünmesinde çözeltiye geçen B ₂ O ₃ 'ün ortalama marjinal değerleri.	67
Çizelge 4.9 : Üleksit kullanılarak yapılan deneylere ait varyans analiz tablosu.	70
Çizelge 4.10 : Kalsine üleksit kullanılarak yapılan deneylere ait varyans analiz tablosu.	70
Çizelge 4.11 : Üleksitin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünmesindeki B ₂ O ₃ için SN _L değerleri.	71
Çizelge 4.12 : Kalsine üleksitin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünmesindeki B ₂ O ₃ için SN _L değerleri.	72
Çizelge 4.13 : Üleksit için optimum çalışma şartlarında gözlenen ve tahmin edilen %B ₂ O ₃ miktarı.	74
Çizelge 4.14 : Kalsine üleksit için optimum çalışma şartlarında gözlenen ve tahmin edilen %B ₂ O ₃ miktarı.	74

Çizelge 4.15 : 140 °C’de kalsine edilen üleksit için optimum çalışma şartlarında gözlenen ve tahmin edilen %B ₂ O ₃ miktarı.	75
Çizelge 4.16 : Üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin kimyasal analizi.	75
Çizelge 4.17 : Kalsine üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin kimyasal analizi.	75
Çizelge 4.18 : Üleksit mineralinin çözünme kinetiği için parametreler ve seviyeleri.	78
Çizelge 4.19 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi.	79
Çizelge 4.20 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine basıncın etkisi.	81
Çizelge 4.21 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.	82
Çizelge 4.22 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine katı-sıvı oranının etkisi.	83
Çizelge 4.23 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi.	84
Çizelge 4.24 : Modellenen hız ifadeleri ve farklı sıcaklıklar için R ² değerleri.	87
Çizelge 4.25 : CO ₂ 'nin sıcaklık ve basınca bağlı çözünme değerleri [142-143].	92
Çizelge 4.26 : B ₂ O ₃ , Na ve Ca'nın çözünme yüzdeleri.	97
Çizelge 4.27 : Katı numune içerisinde bulunan %B ₂ O ₃ , %Na, %Ca.	98
Çizelge 4.28 : Farklı katı/sıvı oranlarında yapılan deneylere ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası pH değerleri.	98
Çizelge 4.29 : Kalsine üleksit kullanılarak 20/200 katı sıvı oranında yapılan deneyde elde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	98
Çizelge 4.30 : Kalsine üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında yapılan deneyde elde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	98
Çizelge 4.31 : Kalsine üleksit kullanılarak 40/200 katı sıvı oranında yapılan deneyde elde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	98
Çizelge 4.32 : Üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında yapılan deneyde elde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	99
Çizelge 4.33 : Farklı katı sıvı oranlarında elde edilen trimetil borat azeotropuna ait verim (%) değerleri.	104
Çizelge 4.34 : Distilasyon deneylerinde katıda kalan %B ₂ O ₃ , %Na ve %Ca miktarı.	104
Çizelge 4.35 : Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylere ait reaksiyon öncesi ve sonrası pH değerleri.	106
Çizelge 4.36 : Kalsine üleksit kullanılarak 20/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	106
Çizelge 4.37 : Kalsine üleksit kullanılarak 20/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	106
Çizelge 4.38 : Kalsine üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	107
Çizelge 4.39 : Kalsine üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	107

Çizelge 4.40 : Kalsine üleksit kullanılarak 40/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	107
Çizelge 4.41 : Kalsine üleksit kullanılarak 40/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	107
Çizelge 4.42 : Üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	107
Çizelge 4.43 : Üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	108
Çizelge 4.44 : Katı/sıvı oranı ve propiyonik asit oranının trimetil borat- azeotrop verimine etkisi.	109
Çizelge 4.45 : 40/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 ve 10 gram CaSO ₄ kullanılarak yapılan deneyden elde edilen distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonu.	112
Çizelge 4.46 : 40/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 ve 10 gram CaCl ₂ kullanılarak yapılan deneyden elde edilen distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonu.	112
Çizelge 4.47 : Kalsine üleksit için 1/8 B/CH ₃ OH mol oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi.	114
Çizelge 4.48 : Kalsine üleksit için 1/10 B/CH ₃ OH mol oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi.	114
Çizelge 4.49 : Kalsine üleksit için 1/12 B/CH ₃ OH mol oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi.	114
Çizelge 4.50 : B/CH ₃ OH mol oranının trimetil borat-metanol azeotrop verimine etkisi.	115
Çizelge 4.51 : Kalsine üleksit/CaSO ₄ oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi (1/10 B(mol)/CH ₃ OH(mol), Propiyonik asit (mol)/Sodyum(mol)=2, Üleksit/CaSO ₄ =40/25 gram/gram).	116
Çizelge 4.52 : Kalsine üleksit/CaSO ₄ oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi (1/10 B(mol)/CH ₃ OH(mol), Propiyonik asit (mol)/Sodyum(mol)=2, Üleksit/CaSO ₄ =40/40 g/g).	117
Çizelge 4.53 : Ticari membranlar kullanılarak yapılan deneylere ait akı ve seçicilik değerleri.	155
Çizelge A. 1 : %95 güven seviyesinde F tablo değerleri-I.	173
Çizelge A. 2 : % 95 güven seviyesinde F tablo değerleri-II.	173
Çizelge A. 3 : Kinetik deneylerinde belirli katılara yapılan kimyasal analiz.	174
Çizelge B.1 : Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylerde çözeltiye geçen B ₂ O ₃ , Na ve Ca'nın çözünme yüzdeleri.	175
Çizelge B.2 : Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylerde reaksiyon sonrası katı numune içerisinde bulunan %B ₂ O ₃ , %Na, %Ca.	175
Çizelge B.3 : Propiyonik asit kullanılarak yapılan distilasyon deneylerinde katıda kalan %B ₂ O ₃ , %Na ve %Ca miktarı.	176
Çizelge B.4 : Kalsine üleksit 40/200 katı sıvı oranında, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2, 7 gram CaCl ₂ kullanılarak yapılan deneyde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.	176

- Çizelge B.5 :** Kalsine üleksit 40/200 katı sıvı oranında, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2, 12 gram CaCl_2 kullanılarak yapılan deneyde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları. **176**
- Çizelge B.6 :** Kalsine üleksit 40/200 katı sıvı oranında, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2, 15 gram CaCl_2 kullanılarak yapılan deneyde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları. **176**
- Çizelge B.7 :** Kalsine üleksit 40/200 katı sıvı oranında, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2, 20 gram CaCl_2 kullanılarak yapılan deneyde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları. **177**
- Çizelge B.8 :** Farklı B/ CH_3OH mol oranlarında yapılan deneylere ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası pH değerleri. **177**



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Dünya bor üretiminin ülkelere göre dağılımı (%B ₂ O ₃ bazında) [1].....	3
Şekil 1.2 : Bor mineralleri ve rafine bor ürünleri [1].....	4
Şekil 1.3 : Trimetil borat üretimi için kullanılan reaktif distilasyon-membranhibrit prosesi-1 [33].	14
Şekil 1.4 : Trimetil borat üretimi için kullanılan reaktif distilasyon-membran hibrit prosesi-2 [34].	14
Şekil 1.5 : Pervaporasyon prosesi [36].	15
Şekil 1.6 : (a) Çözelti-difüzyon modeline göre kütle aktarım mekanizması (b) kimyasal potansiyel, basınç ve konsantrasyon gradienti [46].....	17
Şekil 1.7 : Deneysel çalışmalarda kullanılan polimerlerin kimyasal yapısı (a) PVP (b) Kitosan (c) Hidroksi etil selüloz [52-58].....	22
Şekil 1.8 : Reaksiyona giren katı taneciğin davranışı-I.	23
Şekil 1.9 : Reaksiyona giren katı taneciğin davranışı-II.....	23
Şekil 3.1 : Çözdürme deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği.	47
Şekil 3.2 : Distilasyon deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği.....	50
Şekil 3.3 : Pervaporasyon deneyleri için hazırlanan membranlar.	52
Şekil 3.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli pervaporasyon ünitesi.	53
Şekil 3.5 : Pervaporasyon deney düzeneği.	54
Şekil 4.1 : Üleksit mineralinin XRD analizi.....	59
Şekil 4.2 : Üleksit mineralinin FTIR analizi.....	59
Şekil 4.3 : Üleksit mineraline ait TGA/DTA eğrisi.....	60
Şekil 4.4 : Farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işleminde zamana bağlı kütle kaybı.....	61
Şekil 4.5 : Kalsinasyon sıcaklığının çözünmeye etkisi.....	62
Şekil 4.6 : Parametre seviyelerine göre üleksitin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünmesinde çözeltiye geçen B ₂ O ₃ 'ün ortalama marjinal değerleri.....	67
Şekil 4.7 : Parametre seviyelerine göre kalsine üleksitin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünmesinde çözeltiye geçen B ₂ O ₃ 'ün ortalama marjinal değerleri.....	68
Şekil 4.8 : Parametre seviyelerine göre üleksitin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünmesinde çözeltiye geçen B ₂ O ₃ 'ün SN _L değerleri.....	72
Şekil 4.9 : Parametre seviyelerine göre kalsine üleksitin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünmesinde çözeltiye geçen B ₂ O ₃ 'ün SN _L değerleri.....	73
Şekil 4.10 : Üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin XRD analizi.....	76
Şekil 4.11 : Kalsine üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin XRD analizi.....	76
Şekil 4.12 : Üleksit ve kalsine üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunelerin FTIR spektrumu.	77

Şekil 4.13 : Üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin (a) SEM ve (b) SEM-EDS analizi.	77
Şekil 4.14 : Kalsine üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin (a) SEM ve (b) SEM-EDS analizi.	78
Şekil 4.15 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi.	79
Şekil 4.16 : Farklı sıcaklıklarda üleksit mineralinin metanolde çözünme davranışı.	80
Şekil 4.17 : Üleksit mineralinin farklı sıcaklıklarda metanolde çözünmesi sonucu elde edilen katı numunelerin XRD analizi.	81
Şekil 4.18 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine basıncın etkisi.	82
Şekil 4.19 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.	83
Şekil 4.20 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine katı-sıvı oranının etkisi.	84
Şekil 4.21 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO ₂ ile çözünme hızı üzerine tanecik boyutunun etkisi.	85
Şekil 4.22 : Farklı sıcaklıklarda $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.	86
Şekil 4.23 : Farklı basınçlarda $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.	86
Şekil 4.24 : Farklı karıştırma hızlarında $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.	88
Şekil 4.25 : Farklı katı/sıvı oranlarında $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.	88
Şekil 4.26 : Farklı tane boyutlarında $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.	89
Şekil 4.27 : (a) 40 °C 10 dak., (b) 40 °C, 50 dak. (c) 100 °C 50 dak. deneylerine ait katı numune SEM analizi.	90
Şekil 4.28 : 100 °C'de yapılan deneye ait katı numune XRD analizi.	91
Şekil 4.29 : CO ₂ 'nin metanol içindeki çözünürlüğünün deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması.	93
Şekil 4.30 : XB ₂ O ₃ deneysel ile XB ₂ O ₃ hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.	94
Şekil 4.31 : Trimetil borat- konsantrasyonuna ile çözelti yoğunluğunun değişimi.	95
Şekil 4.32 : Trimetil borat metanol konsantrasyonuna karşı pik alanı kalibrasyon grafiği.	95
Şekil 4.33 : %88.9 Trimetil borat içeren çözeltiye ait kromotogram.	96
Şekil 4.34 : Bor konsantrasyonuna karşı kütlece trimetil borat miktarı.	97
Şekil 4.35 : Saf trimetil borat ve saf metanola ait FTIR spektrumları.	100
Şekil 4.36 : 20/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit kullanılarak farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.	101
Şekil 4.37 : 30/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit kullanılarak farklı sıcaklık aralıklarında elde edilendistilat numunelerine ait FTIR spektrumları.	101
Şekil 4.38 : 40/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit kullanılarak farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.	102
Şekil 4.39 : 30/200 katı sıvı oranında üleksit kullanılarak farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.	102
Şekil 4.40 : Farklı katı sıvı oranlarında yapılan deneylere ait çözünme (%) ve verim (%) değerleri.	103
Şekil 4.41 : Distilasyon sonucunda balonda kalan katıya ait XRD analizi.	104
Şekil 4.42 : Katı sıvı oranı ve propiyonik asit(mol)/sodyum (mol) oranının çözünme (%) ve distilattaki trimetil borat verimine (%) etkisi.	108

Şekil 4.43 : 40/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol) oranının çözünme (%) ve trimetil borat verimine (%) etkisi.....	110
Şekil 4.44 : Kalsine üleksitin 40/200 katı sıvı oranı ve propiyonik asit (mol)/sodyum (mol)=2 olduğunda yapılan deneyde distilasyon sonunda balonda kalan katının XRD analizi.....	110
Şekil 4.45 : Reaktöre CaCl ₂ eklenerek elde edilen çözeltinin distilasyonundan elde edilen katı numunenin XRD analizi.....	111
Şekil 4.46 : Farklı su tutucuların trimetil borat verimi üzerine etkisi.....	112
Şekil 4.47 : Su tutucu bileşen miktarının trimetil borat verimi üzerine etkisi.....	113
Şekil 4.48 : Farklı B/CH ₃ OH (1/8, 1/10, 1/12) mol oranlarında yapılan deneyler ait çözünme(%) ve verim(%) değerleri.....	115
Şekil 4.49 : 1/12 B/CH ₃ OH oranında yapılan deneyde reaksiyon sonunda oluşan katının XRD analizi.....	116
Şekil 4.50 : PVP, kitosan ve PVP-Kitosan karışım membranlarına ait FTIR spektrumu.....	119
Şekil 4.51 : PVP ve PVP-Kitosan membranlarının 1600- 1700 cm ⁻¹ 'deki pike ait FTIR spektrumu.....	119
Şekil 4.52 : PVP-Kitosan-1 ve çapraz bağlı PVP-Kitosan-1 membranlarına ait FTIR spektrumu.....	120
Şekil 4.53 : Kitosan membranı (a) yüzey (b) kesit görüntüsü, PVP-Kitosan-3 membranı (c) yüzey (d) kesit görüntüsü, çapraz bağlı PVP-Kitosan -2 membranı (e) yüzey (f) kesit görüntüsü.....	121
Şekil 4.54 : Hazırlanan PVP-Kitosan membran kalınlığı.....	121
Şekil 4.55 : PVP polimeri, kitosan polimeri, PVP-Kitosan-1, PVP-Kitosan-2, PVP-Kitosan-3, PVP-Kitosan-4 membranlarına ait TGA sonuçları.....	122
Şekil 4.56 : PVP-Kitosan-2 ve çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranlarına ait TGA sonuçları.....	123
Şekil 4.57 : Kitosan ve PVP-Kitosan membranlarına ait XRD analizi.....	124
Şekil 4.58 : Kitosan (a) ve PVP (b) membranlarına ait temas açısı ölçümleri.....	124
Şekil 4.59 : PVP-Kitosan membranlarına ait temas açısı ölçümleri.....	125
Şekil 4.60 : PVP-Kitosan membranlarının metanolde şişme test sonuçları.....	126
Şekil 4.61 : PVP-Kitosan membranlarının %75,22 TMB-%24,78 metanol içeren çözelti içerisindeki şişme test sonuçları.....	127
Şekil 4.62 : PVP-Kitosan membranları ve sentetik %75,22 TMB içeren çözelti kullanılarak yapılan deneylere ait akı ve seçicilik değerleri.....	128
Şekil 4.63 : PVP-Kitosan-1 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.....	129
Şekil 4.64 : PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.....	129
Şekil 4.65 : PVP-Kitosan-3 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.....	130
Şekil 4.66 : PVP-Kitosan-4 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.....	130
Şekil 4.67 : PVP-Kitosan membranları kullanılarak yapılan deneylere ait (a) akı ve (b) seçicilik değerleri.....	131
Şekil 4.68 : PVP-Kitosan-1 ve PVP-Kitosan-2 membranlara ait akı ve seçicilik değerlerinin karşılaştırılması.....	131
Şekil 4.69 : PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde akı ve seçicilik değişimi.....	133

Şekil 4.70 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde akı ve seçicilik değişimi.....	133
Şekil 4.71 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı için beslemedeki metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi.....	134
Şekil 4.72 : PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan şaflaştırma işlemi.	135
Şekil 4.73 : PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan şaflaştırma işleminde belirli zaman aralıklarında alınan besleme numunesine ait FTIR spektrumları.	136
Şekil 4.74 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan şaflaştırma işlemi.....	136
Şekil 4.75 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranın tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi.....	137
Şekil 4.76 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranınin tekrar kullanım sonrası SEM ve FTIR analizi.....	137
Şekil 4.77 : PVP, HEC ve PVP-HEC karışım membranlarına ait FTIR spektrumu.	138
Şekil 4.78 : PVP-HEC-1 ve çapraz bağlı PVP-HEC-1 membranlarına ait FTIR spektrumu.....	139
Şekil 4.79 : HEC membran (a) yüzey (b) kesit görüntüsü, PVP-HEC-3 membranı (c) yüzey (d) kesit görüntüsü, çapraz bağlı PVP-HEC -2 membranı (e) yüzey (f) kesit görüntüsü.	140
Şekil 4.80 : Hazırlanan PVP-HEC membran kalınlığı.	140
Şekil 4.81 : PVP polimeri, HEC polimeri, PVP-HEC-1, PVP-HEC-2, PVP-HEC-3, PVP-HEC-4 membranlarına ait TGA sonuçları.....	141
Şekil 4.82 : PVP-HEC-2 ve çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranlarına ait TGA sonuçları.	142
Şekil 4.83 : HEC ve PVP-HEC membranlarına ait XRD analizi.	142
Şekil 4.84 : HEC (a) ve PVP (b) membranlarına ait temas açısı ölçümleri.....	143
Şekil 4.85 : PVP-HEC karışım membranlarına ait temas açısı ölçümleri.	143
Şekil 4.86 : PVP-HEC membranlarının metanolde şişme test sonuçları.....	144
Şekil 4.87 : PVP-HEC membranlarının %75,22 TMB-%24,78 metanol içeren çözelti içerisindeki şişme test sonuçları.....	145
Şekil 4.88 : PVP-HEC membranları ve sentetik %75,22 TMB içeren çözelti kullanılarak yapılan deneylere ait akı ve seçicilik değerleri.	146
Şekil 4.89 : PVP-HEC-1 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.	146
Şekil 4.90 : PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.	147
Şekil 4.91 : PVP-HEC-3 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.	147
Şekil 4.92 : PVP-HEC-4 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.	148
Şekil 4.93 : PVP-HEC membranları kullanılarak yapılan deneylere ait (a) akı ve (b) seçicilik değerleri.	148
Şekil 4.94 : PVP-HEC-1 ve PVP-HEC-2 membranlara ait akı ve seçicilik değerlerinin karşılaştırılması.....	149
Şekil 4.95 : PVP-HEC-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde akı ve seçicilik değişimi.	150
Şekil 4.96 : Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde akı ve seçicilik değişimi.....	150

Şekil 4.97 : Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı için beslemedeki metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi.....	151
Şekil 4.98 : PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan şaflaştırma işlemi.	152
Şekil 4.99 : PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan şaflaştırma işleminde belirli zaman aralıklarında alınan besleme numunesine ait FTIR spektrumları.	153
Şekil 4.100 : Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan şaflaştırma işlemi.....	153
Şekil 4.101 : Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranının tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi.....	154
Şekil 4.102 : Çapraz bağlı PVP HEC-2 membranının tekrar kullanım sonrası SEM ve FTIR analizi.	154
Şekil B.1 : 20/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.....	178
Şekil B.2 : 20/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.	178
Şekil B.3 : 30/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.	179
Şekil B.4 : 30/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.	179
Şekil B.5 : 40/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.	180
Şekil B.6 : 40/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.	180
Şekil B.7 : 30/200 katı sıvı oranında, üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.	181
Şekil B.8 : 30/200 katı sıvı oranında, üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.	181
Şekil B.9 : Kalsine üleksit kullanılarak 1/8 B/CH ₃ OH oranında yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.	182
Şekil B.10 : Kalsine üleksit kullanılarak 1/10 B/CH ₃ OH oranında yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.	182
Şekil B.11 : Kalsine üleksit kullanılarak 1/12 B/CH ₃ OH oranında yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.	183
Şekil C.1 : (a) Kitosan (b) PVP (c) PVP-Kitosan-1 (d) PVP- Kitosan-2 (e) PVP-Kitosan-3 (f) PVP-Kitosan-4 (g) PVP- Kitosan-1 (çapraz bağlı) (h) PVP- Kitosan-2 (çapraz bağlı) membranlarına ait temas açısı ölçümleri.....	184
Şekil C.2 : (a) HEC (b) PVP (c) PVP-HEC-1 (d) PVP-HEC-2 (e) PVP-HEC-3 (f) PVP-HEC-4 (g) PVP-HEC-1 (çapraz bağlı) (h) PVP-HEC-2 (çapraz bağlı) membranlarına ait temas açısı ölçümleri.....	185

ÜLEKSİT CEVHERİNDEN TRİMETİL BORAT ÜRETİM PROESİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bor endüstriyel açıdan önemli bir elementtir ve dünyadaki en büyük bor rezervi B_2O_3 bazında Türkiye’de bulunmaktadır. Türkiye’deki en önemli bor cevherleri kolemanit, tinkal ve üleksittir. Kolemanit borik asit üretiminde, tinkal de boraks ve sodyum pentaborat gibi temel bor bileşiklerin üretiminde kullanılmaktadır. Üleksit herhangi bir üretimde kullanılmadan, belli tenördeki cevher ihraç edilmektedir. Endüstride çok sayıda kullanım alanı olan trimetil boratın bor madeni açısından zengin ülkemizde üretilmemekte ve halen yurt dışından ithal edilmektedir.

Trimetil borat bir ortoborat olup, metil borat olarak da adlandırılan $B(OCH_3)_3$ kimyasal yapılı bir bor esteridir. Trimetil borat çoğunlukla, önemli miktarda hidrojen depolama özelliği olan alkali metal bor hidrür bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda trimetil borat pamuklu dokuma sanayinde yanma geciktirici olarak, hidrolik sıvılarda yağlayıcı olarak, polimerik malzemelerde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında üleksit mineralinin metanolla birlikte karbondioksitli ortamda trimetil borat üretmek için yeni proses geliştirilmiştir. Mineral asit yerine karbondioksit kullanılması proses açısından avantajlıdır. Bu çalışma sayesinde mineral karbonizasyon yöntemiyle karbondioksit kararlı bileşikler halinde tutulmuş ve trimetil borat üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla yapılan çalışmada ilk olarak Bigadiç Eti maden işletmelerinden temin edilen saf üleksit ve kalsine üleksitin metanol ve CO_2 ile birlikte çözdürme çalışması yapılmıştır. Çözdürme işleminde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, tanecik boyutu, katı sıvı oranı, reaksiyon basıncı ve kalsinasyon sıcaklığı parametre olarak seçilmiş ve optimum çalışma koşulları Taguchi metodu kullanılarak belirlenmiştir. Optimum çalışma koşullarında yapılan deneylerde üleksit ve kalsine üleksit için çözeltiye geçen B_2O_3 oranı sırasıyla %92,94 ve %94,72 olarak tespit edilmiştir.

Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO_2 ile çözünme kinetiği incelenmiştir. Deneysel veriler, grafiksel ve istatistiksel metotlar kullanarak reaksiyon kinetiğinin Avrami model denkleminde uygun olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 21,47 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Hem üleksit hem de kalsine üleksitin çözünmesinde optimum çalışma koşulları kullanılarak reaktörde deneyler gerçekleştirilmiş ve reaktörden alınan çözeltiler distilasyona tabi tutulmuştur. Bor/Metanol mol oranı, Propiyonik asit/Sodyum mol oranı, Bor/Kalsiyum sülfat oranı ve Bor/Kalsiyum Klorür oranının distilat verimine etkisi incelenmiştir. Propiyonik asit oranının artması ile hem çözünme verimi hemde trimetil borat verimi artmıştır. Propiyonik asit ve 40/200 katı/sıvı oranı kullanılarak yapılan deneylerde trimetil borat verimi ve B_2O_3 çözünme değerleri sırasıyla %82,78

ve %97,80 olarak bulunmuştur. Ürün verimini artırmak için reaksiyon ortamından suyun uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Kurutucu olarak CaCl_2 ve CaSO_4 kullanılmış olup, CaCl_2 kullanıldığında distilasyon verimi %99,65 olarak bulunmuş ve üst üründe yaklaşık kütlece %74 trimetil borat içeren çözelti elde edilmiştir.

Trimetil borat–metanol azeotropundan trimetil boratın saflaştırılmasında pervaporasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu kısımda hem sentetik olarak hazırlanan trimetil borat-metanol azeotropu hem de distilasyonda elde edilen ve yaklaşık %74 trimetil borat içeren azeotrop kullanılmıştır. Bu kapsamda polivinil pirolidin (PVP), hidroksi etil selüloz (HEC) ve kitosan polimerleri kullanılarak hidrofilik pervaporasyon membranları hazırlanmıştır. Farklı oranlarda hazırlanan PVP-HEC ve PVP-Kitosan membranları kullanılarak trimetil borat-metanol azeotropu ayırma işlemi yapılmıştır. Hazırlanan karışım membranlarından 4 tane seçilerek çapraz bağlanmış ve çapraz bağlamanın ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Hazırlanan membranların karakterizasyon testleri FTIR, XRD, SEM, TGA ve temas açısı kullanılarak yapılmıştır. Pervaporasyon işleminde, PVP-HEC-2 membranı kullanıldığında %97,71, PVP-Kitosan-2 membranı kullanıldığında %95,81 saflıkta trimetil borat üretilmiştir.

Anahtar kelimeler: trimetil borat, optimizasyon, kinetik, distilasyon, pervaporasyon

DEVELOPING TRIMETHYL BORATE PRODUCTION PROCESS FROM ULEXITE ORE

SUMMARY

Boron is an industrially important element and the largest boron reserve in the world is located in Turkey on the basis of B_2O_3 . The most important boron ores in Turkey are colemanite, tincal and ulexite. Colemanite is used in the production of boric acid, and tincal is used in the production of basic boron compounds such as borax and sodium pentaborate. Certain grade of ulexite ore is exported without being utilized any production process. Trimethyl borate, which has many uses in the industry, is not produced in our country, which is rich in boron mines, and is still imported from abroad.

Trimethyl borate the chemical structure $B(OCH_3)_3$ is an orthoborate and is also called as methyl borate. TMB is mostly used in the production of alkali metal borohydride compounds which have significant hydrogen storage properties. Additionally, it is utilized as a fire retardant in the cotton weaving industry, as a lubricant in hydraulic fluids and as a crosslinker in polymeric materials.

Within the scope of this thesis, a new alternative production process has been developed to produce trimethyl borate from ulexite together with methanol in CO_2 medium. Using carbon dioxide is advantageous instead of mineral acid in terms of process. Thanks to this study, CO_2 was kept as stable compounds by mineral carbonization method and TMB production was realized.

For this purpose, firstly, pure ulexite and calcined ulexite obtained from Bigadiç Eti Mine were dissolved with methanol and CO_2 . In the dissolution process, reaction temperature, reaction time, particle size, solid-liquid ratio, reaction pressure and calcination temperature were selected as parameters and optimum working conditions were determined by utilizing the Taguchi method. In the experiments carried out under optimum operating conditions, the dissolve ratio of B_2O_3 for ulexite and calcined ulexite were determined as 92.94% and 94.72%, respectively.

The dissolution kinetics of ulexite mineral with CO_2 in methanol medium was investigated. By using experimental data, graphical and statistical methods, it has been determined that the reaction kinetics was found to fit Avrami model equation. The activation energy was found to be 21.47 kJ/mol.

Experiments were carried out reactor by utilizing optimum dissolution working conditions for both ulexite and calcined ulexite and the liquid solution taken from the reactor was distilled to form trimethyl borate azeotrope. The effects of boron/methanol molar ratio, propionic acid/sodium molar ratio, boron/calcium sulfate ratio and boron/calcium chloride ratio on distillate yield were investigated. In distillation, different dosage of propionic acid was utilized in order to enhance both dissolution ratio and yield of trimethyl borate. In experiments using propionic acid

and 40/200 solid liquid ratio, yield of TMB and dissolution rate of B_2O_3 were found to be 82,78% and 97,80% respectively. In order to increase product yield, water was removed from reaction medium. $CaCl_2$ and $CaSO_4$ were selected as the desiccant and when the $CaCl_2$ was used, the yield of TMB was estimated at about %99,65 and approximately 74%wt of TMB was obtained.

The pervaporation method was used in the purification of trimethyl borate from trimethyl borate azeotrope. In this part, both the synthetically prepared trimethyl borate-methanol azeotrope and approximately containing 74%wt of TMB which was obtained in distillation were used. Hydrophilic pervaporation membranes were prepared by utilizing polyvinyl pyrrolidone (PVP), hydroxyethyl cellulose (HEC) and chitosan polymers. TMB-methanol azeotrope separation was performed by using PVP-HEC and PVP-Kitosan which was prepared at different blend ratios. Four of the prepared mixture membranes were selected and crosslinked in order to investigate the effect of crosslinking. All of the prepared membranes were characterized by utilizing FTIR, XRD, SEM, TGA and contact angle analysis. In pervaporation process, trimethyl borate was obtained with a purity of %95.81 and 97.71 when PVP-Kitosan-2 and PVP HEC-2 membrane were used respectively.

Keywords: trimethyl borate, optimization, kinetics, distillation, pervaporation.

1. GİRİŞ

Türkiye, dünya bor maden yataklarının yaklaşık olarak %73,4'üne sahip olup, endüstriyel ve stratejik açıdan önemli bir elementtir. B¹⁰ ve B¹¹ olarak bilinen iki farklı kararlı izotoptan oluşmaktadır. B¹¹ izotopu doğada daha fazla bulunmakta olup bu oran yaklaşık %80'dir. Yarı iletken özelliğe sahip olan bor elementi, çok fazla bileşik yapma kapasitesinden dolayı endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptir. Doğada saf halde bulunmayan bor elementi, çeşitli metal ve ametallerle birlikte farklı mineraller oluşturmaktadır. Bu mineraller değişik oranlarda bor oksit (B₂O₃) içeren doğal bileşiklerdir. Doğada 230'dan fazla bor minerali olup, ticari öneme sahip olanlar tinkal, kolemanit, üleksit ve kernit'tir. Çizelge 1.1'de ticari öneme sahip bor mineralleri ve B₂O₃ içerikleri verilmiştir [1-3].

Çizelge 1.1 : Ticari bor mineralleri [1].

Mineral	Formül	B ₂ O ₃ içeriği (%ağırlık)
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0
Kernit	Na ₂ B ₁₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₉ .7H ₂ O	49,8

Kolemanit: Türkiye'de ticari öneme sahip en önemli bor mineralidir. Monokristal yapıya sahip olup, iri parlak ve saydam kristal kümeleri halinde bulunur. Türkiye'de Bigadiç, Emet ve Kestelek'te bulunmaktadır.

Tinkal: Renksiz ve saydam bir yapıya sahip olup, genellikle içerisindeki safsızlıklardan dolayı gri, pembe ve sarımsı renklerde bulunabilir. Tinkal minerali kolay bir şekilde bozunarak suyunu kaybeder ve tinkalkonite dönüşebilir. Türkiye'de Kırka, Emet ve Bigadiç'te bulunmaktadır.

Kernit: Doğada renksiz ve saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Soğuk suda oldukça kolay çözünür. Türkiye'de Kırka'da bulunmaktadır.

Hidroborasit: Monokristal yapıya sahip olup, doğada kristal ve iğnemsî olarak yönlendirilmiş kümeler halinde bulunmaktadır. Beyaz renkte olup, içerisindeki safsızlıklardan dolayı sarı ve kırmızı renklere kolemanit ve üleksitle birlikte bulunmaktadır. Türkiye’de Bigadiç, Emet ve Kırka yataklarında mevcuttur.

Pandermit: Triklitik kristal yapıya sahip olup, doğada beyaz renkte bulunmaktadır. Şekil olarak kireç taşına benzemektedir. Türkiye’de Kırka-Borat ve Bigadiç-Sultançayır yataklarında bulunmaktadır.

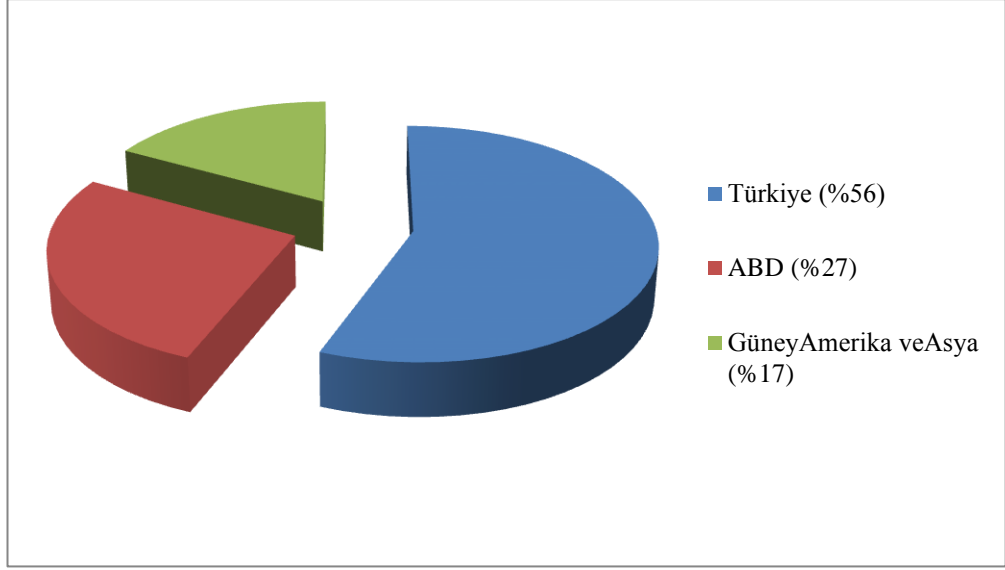
Üleksit: Triklitik kristal yapıya sahip olup, doğada masif, pamuk yumağı ve çubuk şeklinde bulunmaktadır. Kütahya-Emet yatağında kolemanit ve hidroborasit ile birlikte bulunurken, Kırka’da boraks, kolemanit ve iyonit ile birlikte bulunur. Türkiye’de saf üleksit minerali sadece Bigadiç Acep ocaklarında mevcuttur [3,4].

Bor yatakları Dünyada; Türkiye, Rusya, ABD ve Güney Amerika olmak üzere 4 bölgede toplanmıştır. Türkiye’de Kırka, Emet, Bigadiç ve Kestelek; ABD’de Kaliforniya’da yer alan Majova çözü ve Güney Amerika’da yer alan And Kemerî; Rusya’da Dal’negorsk önemli bor yataklarındandır. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından 2020 yılında yayınlanan bor sektör raporuna göre Dünya bor rezerv miktarları Çizelge 1.2’de verilmiştir. Türkiye %73,6’lık payla ilk sırada yer almaktadır [1,4-5].

Çizelge 1.2 : Dünya bor rezervleri [1].

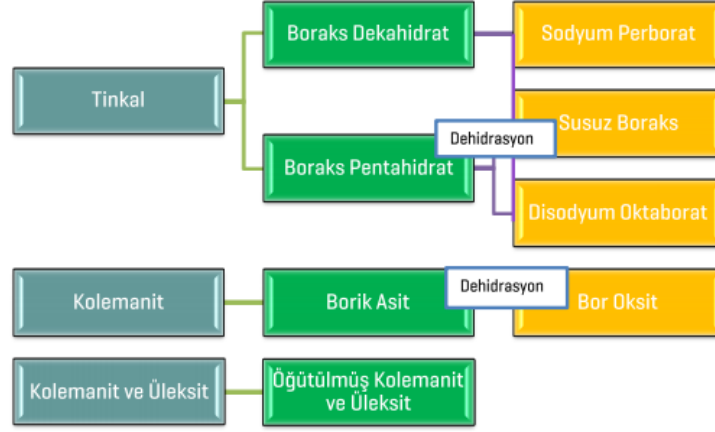
Ülkeler	Toplam rezerv (Bin ton B₂O₃)	% Dağılım
Türkiye	956.000	73,6
Rusya	100.000	7,7
ABD	80.000	6,2
Peru	22.000	1,7
Arjantin	9.000	0,7
Çin	36.000	2,8
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,2
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	21.000	1,6
TOPLAM	1.299.000	100

2020 yılında Dünya’da bor üretim kapasitesinin yaklaşık 5,4 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 1.1’de görüldüğü üzere B₂O₃ bazında Türkiye %56’lık pay ile birinci sırada yer alırken, bunu ABD %27 ve Güney Amerika ve Asya %17 payla takip etmektedir [1].



Şekil 1.1 : Dünya bor üretiminin ülkelere göre dağılımı (%B₂O₃ bazında) [1].

Yukarıda verilen bilgilerde görüldüğü üzere ülkemiz hem bor maden rezervleri hem de bor üretimi açısından diğer ülkelere göre kıyas kabul etmez durumdadır. Fakat ülkemizde sadece 17 adet rafine bor ürünü üretilmektedir. Bu ürünlerin başlıcaları; Etibor-48, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, Etidot-67 (zirai bor), etibor 68 (susuz boraks), çinko borat, bor oksit, öğütülmüş kolemanit ve öğütülmüş üleksit'tir. Şekil 1.2'de bor mineralleri ve rafine bor ürünlerinin üretim ilişkisi verilmiştir. Türkiye'deki bor kaynaklarından daha fazla faydalanabilmek ve bor pazarında daha büyük bir paya sahip olabilmek açısından farklı bor ürünlerinin üretilmesi önem arz etmektedir. Bu bağlamda yapılan çalışmada hidrojen depolama özelliği olan alkali metal bor hidrür bileşiklerinin üretimine olanak sağlayan trimetil borat üretim prosesinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Trimetil borat bor madeni açısından zengin olan ülkemizde üretilmemekte olup, yurt dışından ithal edilmektedir. Aynı zamanda Şekil 1.2'de görüldüğü üzere, üleksit minerali herhangi bir proseste kullanılmadan ihraç edilmektedir. Bu kapsamda üleksitin katma değeri yüksek olan bir ürüne dönüştürülmesi ve yeni bir ürün olarak ekonomiye kazandırılması büyük önem taşımaktadır. Üleksit cevherinden trimetil borat üretimi ve üleksitin kullanımına olanak sağlayan yeni bir üretim süreci, yapılan bu çalışmayla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.2 : Bor mineralleri ve rafine bor ürünleri [1].

1.1 Trimetil Borat

Endüstride çeşitli alanlarda kullanılan trimetil borat, molekül formülü $B(OCH_3)_3$ olan organobor bileşiğidir. Genellikle, trimetil borat-metanol azeotropu veya saf trimetil borat olarak elde edilmektedir [6]. Çizelge 1.3'te trimetil borat ve trimetil borat-metanol azeotropunun fiziksel özellikleri verilmiştir. Trimetil borat bileşiği oldukça karalı olup, $470\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra bozunduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte suyla beraber tepkimeye girdiğinde kolayca bozunabilmektedir [7].

Çizelge 1.3 : Trimetil borat ve trimetil borat-metanol azeotropunun fiziksel özellikleri [6].

	TMB	TMB-Metanol Azeotropu
Kimyasal formülü	$B(OCH_3)_3$	~%70 $B(OCH_3)_3$ ~%30 CH_3OH
Mol kütle	103,92 g/mol	-
Özgül ağırlık (25 °C)	0,932 g/ml	0,8804
Kaynama noktası (101,3 kPa'da)	68-68,5 °C	54,3
Erime noktası	-29 °C	-32

Trimetil borat geniş bir kullanım alanına sahip olup, aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Genellikle hidrojen depolama özelliğine sahip olan ve yakıt hücrelerinde kullanılan alkali metal bor hidrür bileşiklerinin üretiminde kullanılmaktadır [8].
- Reçine, boya, vernik ve mum üretiminde katalizör ya da çözücü olarak [9],
- Metil borat azeotropu; kaynak ve lehimleme işlemlerinde flaks olarak [6],

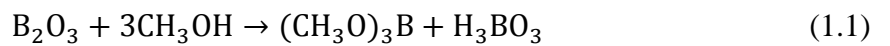
- Aşınmayı ve sürtünme önleyici özelliklere sahip çok fonksiyonlu yağlayıcı katkı maddeleri olarak,
- Polimer malzemelerde çapraz bağlayıcı olarak [9],
- Hidrokarbon ve türevlerinin oksidasyonlarında modifiye edici olarak [10],
- Orgona boronik asitlerin sentezinde ham madde olarak kullanılmaktadır.
- Kumaşların buharlı trimetil borat (% 70 azeotrop) ile muamele edilmesiyle birlikte yanmaya dirençli tekstil ürünlerinin üretilmesine olanak sağlar. Ayrıca gaz halindeki trimetil borat, katı borik asit oluşturmak için ahşap veya ahşap ürünlerdeki nemle reaksiyona girer. Oluşan borik asit, odun tahrip eden mantar ve böcekler için ahşap koruyucu görevi görür [5,11].

1.2 Trimetil Borat Üretimi

Trimetil borat bor bileşiklerinin metanol ile beraber gerçekleşen reaksiyon sistemine dayanmaktadır. Reaksiyon sonucunda saf trimetil borat yerine, düşük kaynama noktalı trimetil borat-metanol azeotropu oluşmaktadır. Bu nedenle trimetil borat üretim prosesi reaksiyon aşaması, su ve azeotrop ayırma ve azeotropdan saf trimetil borat elde edilmesi aşamalarından oluşmaktadır.

1.2.1 Bor oksitten trimetil borat üretimi

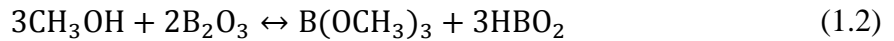
Trimetil borat üretmek için, bor kaynağı olarak bor oksit kullanılan ilk çalışma 1933 yılında Webster ve Dennis [12] tarafından yapılmıştır. Bor oksit ve metanol arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan trimetil borat sülfürik asitle yıkanmıştır. Kullanılan bor oksitin yaklaşık %21'i estere dönüşmüştür. Bor oksit kullanarak daha yüksek miktarlarda trimetil borat üretmek için yapılan en kapsamlı çalışma Schlesinger ve dig. tarafından 1953 yılında yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada B₂O₃/CH₃OH mol oranı 1/3 alınarak gerçekleştirilmiş ve reaksiyon denklem 1.1'de verilmiştir.



Bu reaksiyon sonucunda elde edilen ürün distile edildikten sonra yaklaşık %71,6 verimle trimetil borat-metanol azeotropu elde edilmiştir. Düşük oranda azeotrop elde edilmesinin sebebi, reaksiyonda kullanılan metanolün az olmasıdır. Bunun yerine beslemedeki B₂O₃/CH₃OH mol oranı oranı 1/4 olarak kullanıldığında %99,4 (bor

oksitin azeotropa dönüşümü (1 mol bor oksit yaklaşık 1 mol azeotrop oluşturmuştur.)) verimle trimetil borat-metanol azeotropu elde edilmiştir. Oldukça yüksek verimde azeotrop elde edilmesine rağmen reaksiyona giren bor oksitin yaklaşık yarısı kullanıldığından proses açısından dezavantaj oluşturmaktadır. [13].

Yapılan başka bir çalışmada bor kaynağı olarak bor oksit kullanılmış ve oluşan ürün yaklaşık %71 trimetil borat metanol azeotropu içerecek şekilde üretim gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktantlardan, B₂O₃/CH₃OH mol oranı 2/3 olacak şekilde reaksiyon gerçekleştirilmiş olup denklem 1.2'de verilmiştir.



Bu reaksiyon ekzotermik olup sıcaklık 70 °C'nin üzerine çıktığı zaman kontrol edilemediği saptanmıştır. Düşük sıcaklıklarda ise reaksiyonun gerçekleşmediği belirlenmiştir. Sonuç olarak yapılan bu çalışmada en uygun sıcaklık 35-60 °C aralığı belirlenmiştir. Sıcaklık ceketli bir reaktör kullanılarak kontrol altında tutulmaya çalışılmıştır [14].

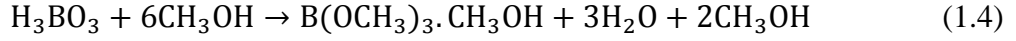
1.2.2 Borik asitten trimetil borat üretimi

Bor kaynağı olarak borik asit kullanıldığında, borik asit ile metanol arasında gerçekleşen reaksiyon denklem 1.3'te verilmiştir.



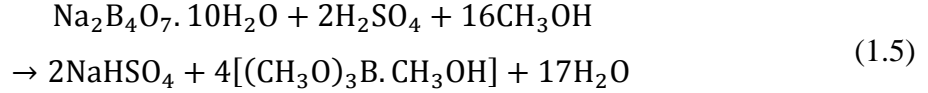
Bu reaksiyonun tamamlanabilmesi için, trimetil borat-metanol azeotropu bir ayırma prosesiyle reaksiyon ortamından uzaklaştırılması gerekmektedir. Eğer ayırma sağlanamıyorsa ortama sülfürik asit eklenmesi tavsiye edilmektedir. Sülfürik asidin kullanılması eter oluşumu ile önemli miktarda metanol kaybına yol açmasından dolayı proses için istenmeyen bir durumdur [13].

Borik asit kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda yüksek verim, metanol/borik asit oranının artırılmasıyla sağlanmaktadır. Daha yüksek verimde trimetil borat-metanol azeotropu elde etmek için borik asit/metanol oranı 1/6 ve 1/8 olarak ayarlanmıştır [15]. Borik asit ve metanol arasında 1/6 mol oranı kullanılarak gerçekleşen reaksiyon denklem 1.4'te verilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada ise bu oranın 1/8 gibi yüksek değerlere artırılmasıyla, azeotrop veriminin de artacağı tespit edilmiştir.



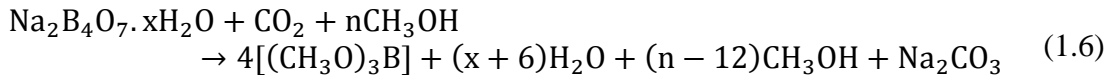
1.2.3 Borakstan trimetil borat üretimi

Trimetil borat üretiminde, bor kaynağı olarak boraks kullanıldığı zaman metanolle beraber sülfürik asit de kullanılmaktadır. Gerçekleşen reaksiyon denklem 1.5'te verilmiştir.

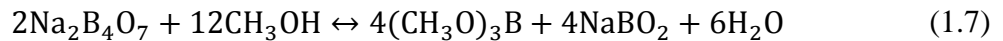


Bu reaksiyonda bor/metanol mol oranı 1/4 gözükse de, reaksiyonun daha kısa sürede ve yüksek dönüşümle sağlanabilmesi için bu oran 1/8 olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntemde trimetil borat-metanol azeotropu %92 verimle elde edilmiştir [13].

Sülfürik asit yerine karbondioksit gazı kullanıldığında denklem 1.6'daki reaksiyon gerçekleşmektedir. Tepkime sonucunda ürün olarak trimetil borat yanında su ve sodyum karbonat oluşmaktadır. Aynı zamanda reaksiyon koşullarına göre sodyum bikarbonat da oluştuğu gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışma hem atmosferik koşullarda, hem de basınç altında otoklav reaktörde gerçekleştirilmiş olup tepkime verimi trimetil borata göre %61 ile %75 arasındadır [16].



Bor kaynağı olarak susuz boraks kullanıldığında, denklem 1.7'de verilen reaksiyon meydana gelmektedir. Reaksiyon sonucunda oluşan trimetil borat-metanol azeotropu ayrılarak alınmaktadır. Geriye kalan su, metanol ve sodyum metaborat karışımından, metaborat ayrılıp tekrar reaksiyon kademesine geri beslenir [17].



1.3 Su Uzaklaştırma Yöntemleri

Trimetil borat üretiminde karşılaşılan en önemli problem reaksiyon sonucu ortaya çıkan suyun uzaklaştırılması ve oluşan trimetil borat-metanol azeotropundan saf trimetil borat elde edilmesidir. Yüksek saflıkta ve verimlilikte ürün elde edebilmek için oluşan suyun uzaklaştırılması ve azeotropun ayrılması üretim prosesi açısından

büyük önem taşımaktadır. Reaksiyon ürünlerinden suyun uzaklaştırılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Kurutucu bileşiklerle su uzaklaştırma: Suyun uzaklaştırılması işlemi H_2SO_4 , $MgSO_4$, $CuSO_4$, $CaCl_2$ ve $LiCl$ gibi kurutucu bileşikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir [13,18,19]. Çakanyıldırım ve Gürü [20] yaptığı çalışmada reaksiyon ortamında su uzaklaştırıcı olarak $CaCl_2$ ve $LiCl$ tuzlarını kullanmışlardır. Ürün miktarı ve özellikleri, kullanılan su uzaklaştırıcılarla değişim gösterdiği tespit edilmiştir. $LiCl$ 'nin su tutma kapasitesi diğer tuzlara göre daha fazla olmasına rağmen, fiyatının yüksek olmasından dolayı $CaCl_2$ daha yaygın olarak kullanılmaktadır [14].

Çözücü ilavesiyle su uzaklaştırma: Suyun uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerden biri de ortama çözücü eklenmesi işlemidir. Suyun uzaklaştırılması için reaksiyon ortamına CCl_4 , benzen, tolüen, nafta eklenerek, suyun metanolle azeotrop oluşturma temeline dayanmaktadır. Fakat bu bileşikler metanol ve suyla beraber düşük kaynama noktalı azeotrop oluşturmamasından dolayı yüksek saflıkta trimetil borat üretimine olanak sağlamamaktadır. Alkol ve suyun farklı bir çözücüyle oluşturduğu azeotrop karışımı ayrılmazsa, alkolün sisteme tekrar beslenmesi mümkün değildir. Bu yüzden uygulanan bu yöntem ekonomik değildir [18].

Zeolit ve reçinelerle su uzaklaştırma: Zeolit ve reçine kullanarak da suyun uzaklaştırılması mümkündür. Hefferan ve diğ. [18] yaptıkları bir çalışmada 3A gözenek boyutuna sahip moleküler elekler kullanarak suyu uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Reaksiyon ortamına eklenen moleküler elekler reaksiyon sonucu oluşan suyu tutmuş ve böylece reaksiyon sonunda esterden oluşan sıvı bir faz ve suyu tutmuş moleküler eleklerden oluşan katı bir faz mevcuttur. Kullanılan zeolit suyu adsorplarken alkolü adsorplamamaktadır. Baloğlu [21] sürekli çalışan bir deney sisteminde reaksiyon karışımını moleküler elek (Zeolit 3A) içeren kolona besleyerek suyun uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Bu işlemle oldukça yüksek verimde trimetil borat üretildiği tespit edilmiştir. Fakat bu sistemde reaksiyonda oluşan suyu tutmak için kullanılan zeolit fazla olması, kolon ve bağlantılardaki ölü hacmin yüksek oluşu ve işlem sonucu zeolit dış yüzeyinde önemli ölçüde çözelti tutulması bu proses için dezavantaj olmuştur. Chiras [22], ise iyon deđiőtirici katyonik reçine kullanarak, suyu reaksiyon ortamından sürekli olarak uzaklaştırmaya çalışmıştır. Yapılan bu çalışmada iki kolon kullanmış olup, birinden reaksiyon sıvısı geçerken

diğer kolon ise rejenere edilmiştir. Suyun sürekli uzaklaştırılması esterleşme hızını artırmıştır.

1.4 Metanol Ayırma Yöntemleri

Saf trimetil borat üretiminde en önemli problem, azeotrop karışımından trimetil boratın ayrılarak saflaştırma işlemidir. Azeotrop; sabit bir kaynama noktasında sıvı ile buhar fazlarındaki bileşimi aynı olan, başka bir deyişle sıvı fazdaki bileşen yüzdesinin buhar fazındaki bileşen yüzdesine eşit olması durumudur. Azeotroplar minimum kaynama noktalı ve maksimum kaynama noktalı olmak üzere 2'ye ayrılırlar. Minimum kaynama noktalı azeotroplar, kendini oluşturan bileşenlerin kaynama noktasından daha düşük sıcaklıklarda kaynayan karışımlardır. Trimetil borat-metanol azeotropu, saf metanol ve saf TMB'nin kaynama sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta kaynadığı için minimum kaynayan azeotrop olarak adlandırılır. Trimetil borat-metanol azeotropun ayrılması için literatürde yer alan çeşitli yöntemler mevcut olup bunlardan kısaca aşağıda bahsedilmiştir.

Sülfürik asitle ekstraksiyon: Azeotroptan trimetil boratın ayrılması için sülfürik asitle ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Schesinger ve diğ. [13] yapmış olduğu çalışmada farklı oranlarda sülfürik asit kullanmış ve metanolü ekstrakte etmiştir. Yaklaşık %89'luk bir verimle trimetil borat elde edilmesine rağmen, %14,5'lik ester kaybı olduğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmada Schlesinger ve diğ. [13] azeotrop karışımına daha önceden sülfürik asit ile yıkanmış ligroin ilavesi yapmış ve %4,8'lik bir ester kaybıyla yaklaşık %91,2 verimle trimetil borat elde etmişlerdir. Di Cerrione ve diğ. [23] %98-100 saflıkta sülfürik asit kullanarak yaptıkları ekstraksiyon işleminde %99,5 saflıkta trimetil borat üretmişlerdir. Yapılan bu çalışmada azeotrop ayrıldıktan sonra sülfürik asit distile edilip reaksiyon aşamasında kullanılmış böylece hem asit kaybının önüne geçilmiş, hem de reaksiyon kurutucu bileşik varlığında gerçekleşmiştir.

Tuzlarla ekstraksiyon: İnorganik tuzlar kullanarak azeotroptan trimetil boratın ayrılması mümkündür. Uygulanan bu yöntemde kullanılan tuzlar metanolde çözünürken trimetilboratta hiç çözünmezler. Tuzun eklenmesiyle karışım iki tabakaya ayrılır. Üst tabakada saf trimetil borat elde edilirken alt tabakada metanol ve tuz karışımı mevcuttur. LiCl, NaCl, CaCl₂, AlCl₃, MgCl₂ ve ZnCl₂ gibi tuzlar bu amaçla kullanılmıştır [12, 19, 23]. Schlesinger ve diğ. [13] yaptığı çalışmada

CaCl₂'yi kullanmış ve sonuçların tatmin edici olmadığını ortaya koymuştur. Kullanılan tuzun büyük ölçüde şiştiğini ve ortaya çıkan katı malzemedeki metil boratın geri kazanılmasının zor olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, metanolün sadece %80'i geri kazanılmıştır. Alternatif olarak farklı tuzlar kullanarak yapılan çalışmada en yüksek saflıkta ürün LiCl ve ZnCl₂ varlığında gerçekleşmiştir. Deneylerde elde edilen trimetil boratın saflığı her iki tuz içinde yaklaşık %99,6'dır.

İnorganik bileşiklerle azeotrop oluşturma: Metil boratı, metanolden ayırmak için kullanılan yöntemlerden biri de azeotrop oluşturma işlemidir. Uygulanan bu yöntemde metanol, trimetil borat-metanol azeotropunun kaynama noktasından daha düşük sıcaklıkta başka bir maddeyle azeotrop oluşturma prensibine dayanır. Bu amaçla karbondisülfür kullanılmıştır. Oluşan karbondisülfür metanol azeotropunun kaynama sıcaklığı 38 °C'dir. Ortamda bulunan üçlü madde karışımından ilk olarak karbondisülfür metanol azeotropu damıtılarak ayrılır. Trimetil borat ise yaklaşık %92,3 verimle elde edilir. Ayrılan azeotrop içerisinde metanol miktarı yaklaşık %14'tür. Karbondisülfür-metanol azeotropu konsende edildiğinde alt fazda %97 karbondisülfür ve %3 metanol bulunmaktadır. [13]. Bununla birlikte, karbondisülfür-metanol azeotropunun ester yapısından ayrılması, çok etkili ve yavaş bir fraksiyonel damıtma gerektirir. Çünkü karbondisülfür-metanol azeotrop içerisindeki %1,5 oranında trimetil borat, iki tabakaya ayrılmasını zorlaştırır. Bunlara ek olarak kullanılan karbondisülfürün aşırı alevlenebilirliği ve buharının toksik olmasından dolayı, CS₂ kullanımını sınırlamaktadır [25,26].

Moleküler elek kullanarak metanol ayırma: Metanolü tutabilen moleküler elekler kullanarak azeotroptan metanolün ayrılması mümkündür. Sürekli çalışan bir sistemde moleküler elek yerleştirilmiş iki kolon kullanılarak metanol ayrılması sağlanmıştır. Kullanılan moleküler elekler sodyum ve kalsiyum alümina silikat olup kolonlara yerleştirilmiştir. Bu şekilde çalışan bir sistemde trimetil borat-metanol karışımı kolonlardan bir tanesi doygun hale gelinceye kadar sürekli beslenir. Moleküler elek alkolle doyurulduğunda kolon ısıtılarak rejenere edilir. Daha sonra uçucu hale getirilmiş alkol kolonun üstünde yoğunlaştırılır ve başka bir yerde geri kazanılır. Yapılan bu çalışmada trimetil borat %93 verimle yüksek saflıkta elde edilmiştir [27]. Hefferan ve diğ. [18] yaptığı çalışmada, 4A gözenek çapına sahip zeolitler kullanarak azeotroptan metanolü ayırmışlardır. 4A gözenek çapına sahip zeolitler etanol ve metanol hariç hiçbir alkolü ve fenolik bileşikleri tutmazlar.

Uygulanan bu yöntemle yüksek saflıkta trimetil borat üretmek mümkündür. Fakat kullanılan zeolit miktarının fazla olması bu proses açısından dezavantaj oluşturmaktadır.

Organik çözücü ekleyerek ekstraktif distilasyon uygulama: Ekstraktif distilasyon ikili azeotrop karışımları ayırmada kullanılan yöntemlerden biridir. Ayırmanın gerçekleşebilmesi için ortama eklenen çözücünün kaynama noktası azeotrop karışımının kaynama noktasından yüksek olmalı ve azeotrop bileşenlerinin birisini seçici olarak çözmelidir. Trimetil borat ve metanol arasındaki polarite farkı göz önünde bulundurularak, kullanılacak olan çözücünün endüstriye uygulamada fiyatının uygun olması, düşük toksisite ve kararlılığa sahip olması dikkate alınarak seçilmelidir. Bu bağlamda dimetil sülfoksit, N,N dimetil formamid, N,N dimetil asetamid, etilen glikol, gliserin, N-metil-2-pirolidin, dietilformamid ve fenol gibi organik çözücüler kullanılarak saf trimetil borat elde edilebilir [28,29]. Bao ve diğ. [29] yaptığı çalışmada dimetil sülfoksit kullanarak saf trimetil borat üretmeye çalışmışlardır. Yapılan bu çalışmada 2 ayrı ekstraktif distilasyon kolonu kullanılmıştır. Çözücü 1. kolona trimetilborat-metanol karışımının üstünden beslenmiş, üst akımdan saf trimetil borat (%99,5) elde edilirken, alt akımdan çıkan çözücü bileşen ve metanol geri kazanım kolonuna (2. kolona) beslenmiştir. Bu kolonun üst akımından metanol elde edilirken, saflaştırılan dimetil sülfoksit ise alt akımdan ilk kolona geri beslenmiştir.

Organik çözücü ilavesiyle azeotropik distilasyon uygulama: Azeotropik distilasyon; ayrılmaya çalışılan bileşenlerden biriyle azeotrop oluşturması sistemine dayanır. Azeotropik distilasyon kolonunda, çözücü üst ürün olarak bileşenlerden biriyle alınabilmesi için yeterince uçucu olmalıdır. Trimetil borat-metanol azeotropunu ayırmak için 2-metil pentan, 3-metil pentan, 2,3 dimetil bütan ve 3-metil,1-pentan kullanarak düşük kaynama noktalı azeotrop oluşturulur. Bush yaptığı çalışmada 2,3 dimetil bütan kullanarak metanolü ayırmaya çalışmıştır. Distilasyon kolonunda, azeotrop oluşturan metanol-2,3 dimetil bütan üst üründen alınırken alt üründen yüksek saflıkta trimetil borat elde edilmiştir. Üst üründen alınan azeotrop karışımına %1-2 oranında su ilave edilerek organik çözücü ve metanol faz ayrımı gerçekleşir. Üst tabakada bulunan 2,3 dimetil bütan azeotrop oluşturmak üzere ilk kolona geri beslenirken, metanol su karışımı distilasyona tabi tutularak ayrılır [30].

Mineral yağ yöntemi ile ayırma: Mineral yağ kullanılarak trimetil borat-metanol azeotropunu ayırma yönteminde, kullanılan yağın (Prenn Drake-10) azeotropla muamele edilmesine dayanır. Azeotropla yağ karıştırıldıktan sonra biri trimetil borat-yağ diğeri metanolden oluşan iki sıvı tabakaya ayrılır. Trimetil borat-mineral yağ tabakası flash destilasyona tabi tutularak trimetil borat geri kazanılır. Oluşan metil boratın saflığını artırmak için fraksiyonelli destilasyon uygulanır ve trimetil borat kolonun altından saf olarak elde edilir [25]. Mineral yağ kullanılan başka bir çalışmada, zıt akımlı ekstraksiyon ile azeotroptan trimetil borat ekstrakte edilmiştir [31].

Süperkritik ekstraksiyon: Trimetilboratı, süperkritik ekstraksiyon yöntemiyle azeotrop karışımından ayırmak için trimetil boratla karışan fakat metanolla karışmayan bir çözücü bulmak gereklidir. Süperkritik ekstraksiyon işleminde etan, karbondioksit ve etilen gibi çözücüler tercih edilmektedir. Fakat bunların hepsi hem trimetilboratı hem de metanolü çözmekten dolayı trimetil borat-metanol azeotropunu ayırmada kullanılmazlar. Unterreiner ve McHugh [32] yaptıkları çalışmada metan kullanarak trimetil borat ve metanolü süperkritik ekstraksiyonla ayırmaya çalışmışlardır. Aslında metan hem trimetil boratla hem de metanolla tek faz oluşturabilmektedir. Fakat trimetil borat metan sistemini tek bir fazda elde etmek için 225 bar'a ihtiyaç duyulurken, metanol-metan sistemi için 2500 bar'a gereksinim vardır.

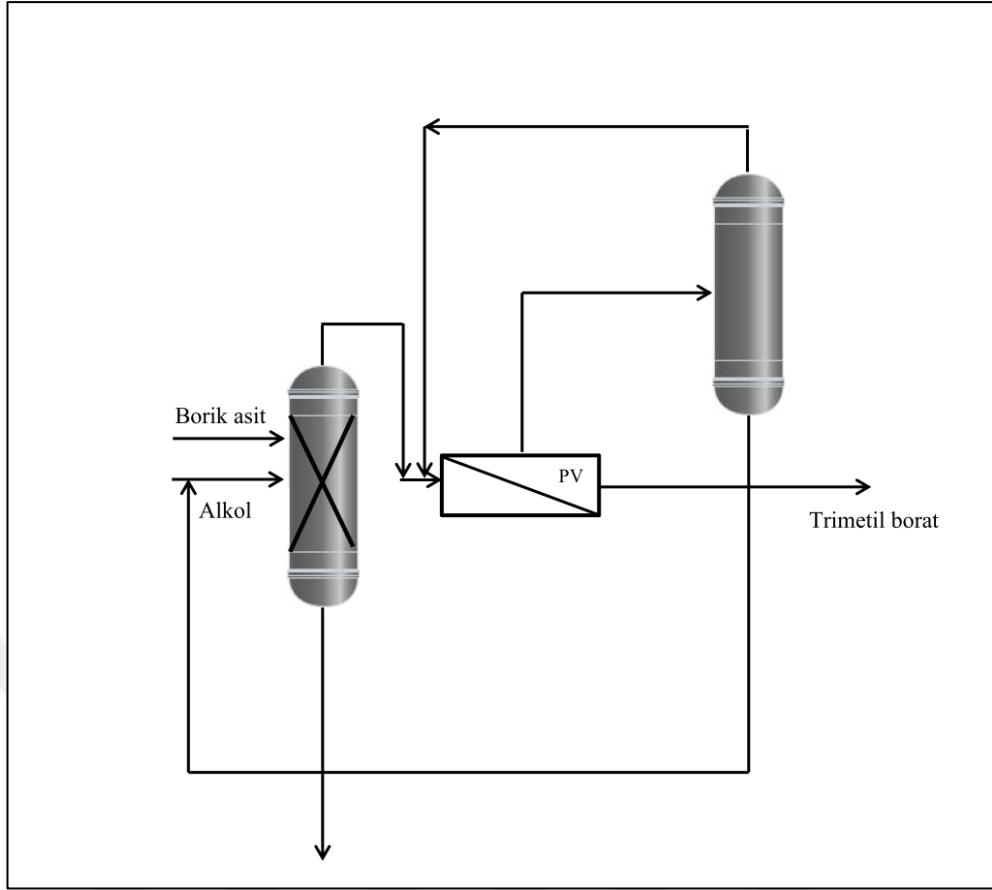
Pervaporasyon membranları kullanarak metanolü ayırma: Azeotroptan trimetil boratın ayrılması için uygulanan ekstraktif distilasyon, sülfürik asitle ekstraksiyon, mineral yağ kullanımı, azeotropik distilasyon, tuz kullanımı gibi yöntemlerin birçoğu büyük ölçekteki çalışmalarda kullanıldığında karmaşık ve yüksek maliyetlidir [30]. Bu yüzden yeni arayışlar içerisine girilmiş ve alternatif ayırma prosesler düşünülmüştür.

Son zamanlarda ağırlıklı olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılan membran yardımıyla ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, geleneksel ayırma işlemlerine göre çevreyi kirletmeyen teknolojiler arasında yer alan bir ayırma prosesidir. Literatürde pervaporasyon membranları kullanılarak trimetil borat metanol azeotropunun ayrılmasıyla ilgili yapılan 2 adet çalışma mevcuttur. Bunlardan bir tanesi patent literatürü, diğeri ise laboratuvar ve pilot ölçekte yapılmış çalışmadır [33-34].

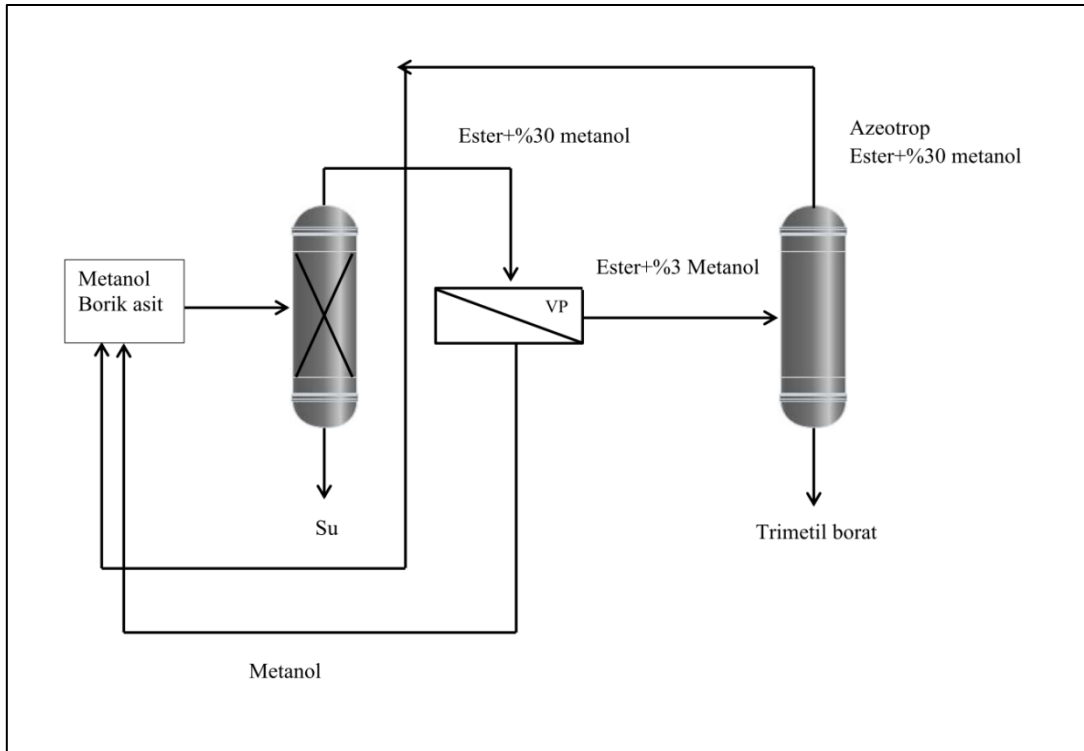
Şekil 1.3'te TMB-metanol azeotrop karışımını ayırmada kullanılan pervaporasyon işlemine ait proses verilmiştir. Metanol ve borik asit arasında gerçekleşen reaksiyon reaktif distilasyon kolonunda tamamlanmıştır. Alt üründe su ve reaksiyona girmeyen asit alınırken üst üründe elde edilen trimetilborat-metanol azeotropu selüloz bazlı membranlardan oluşan pervaporasyon sistemine beslenmiştir. Yaklaşık %75 trimetil borat %25 metanol içeren karışım pervaporasyon işlemine tabi tutulduktan sonra %97,4 saflıkta trimetil borat elde edilmiştir. Membrandan geçen akım içerisinde belli miktarda trimetil borat bulunduğu için bu karışım distilasyona tabi tutulmuştur. Distilasyonda üst üründen alınan trimetil borat pervaporasyona gönderilirken, alt üründen alınan metanol ise reaksiyon aşamasına beslenmiştir [33].

Maus ve Brüscke [34] tarafından yapılan laboratuvar ve pilot ölçekli çalışma patent çalışmasıyla benzerlik göstermektedir (Şekil 1.4). Çalışma yine aynı şekilde reaktif distilasyon kolonunda yapılmış ve ürün pervaporasyona tabi tutulmuştur. Bu çalışmada ayırma buhar permeasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Yani besleme akımı membrana doymuş buhar olarak beslenmiştir. Diğer çalışmadan farklı olarak membrandan alınan süzöntü (metanol bakımından zengin) reaksiyon aşamasına beslenirken, trimetil borat bakımından zengin olan karışım ise ürün saflığını artırmak için distilasyona tabi tutulmuştur. Bu çalışmada metanol miktarı %30 oranından %3-5 oranına düşürülmüştür. Bu çalışmada kullanılan membran hakkında herhangi bir bilgi mevcut değildir.

Aynı zamanda pilot ölçekte kurulan bu tesis, azeotropu metanolü ayırmak için LiCl kullanarak ekstraksiyon işlemine tabi tutan tesis ile karşılaştırılmıştır. LiCl kullanılarak azeotropu ayırmada kullanılan tesisin maliyeti 980000 Euro iken, pervaporasyonun kullanıldığı tesis 850000 euro olarak belirlenmiş olup, yatırım maliyetinde yaklaşık %13 tasarruf sağlanmıştır. Pervaporasyon membranları kullanılarak kurulan tesis sadece yatırım maliyetini düşürmekle kalmaz, aynı zamanda yıllık işletme maliyetini diğer tesise göre 111000 Euro azaltır. LiCl kullanılarak yapılan ekstraksiyon işleminde trimetil borat tuz tarafından kirletilmiş olması kaçınılmaz bir durumdur. Bu prosesin ekonomik olması dışında, diğer üretim proseslerine kıyasla yüksek saflıkta trimetil borat üretimine olanak sağlar.



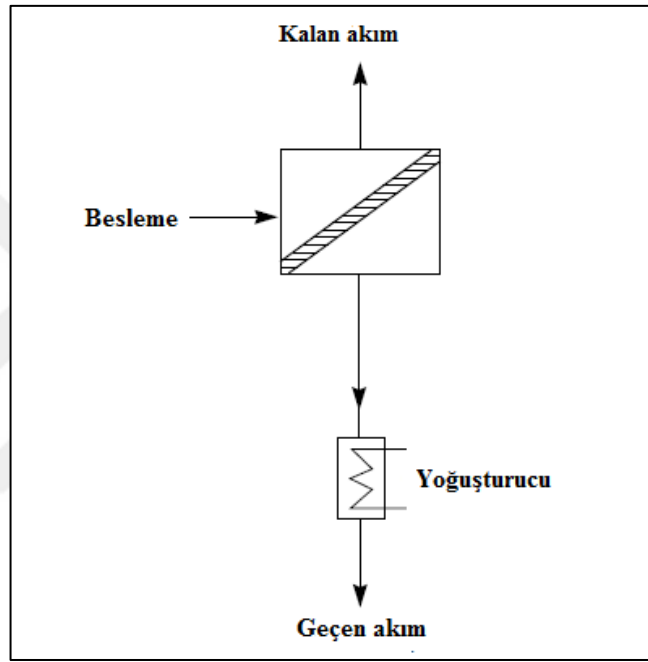
Şekil 1.3 : Trimetil borat üretimi için kullanılan reaktif distilasyon-membran hibrit prosesi-1 [33].



Şekil 1.4 : Trimetil borat üretimi için kullanılan reaktif distilasyon-membran hibrit prosesi-2 [34].

1.5 Pervaporasyon

Membran yardımıyla ayırmanın gerçekleştirildiği pervaporasyon, çevreci ve yeni teknolojiler arasında yer alan bir ayırma prosesidir. Pervaporasyon, klasik yöntemlerle ayrılması zor olan sıvı-sıvı karışımları ayırmak için kullanılan bir işlemdir. Bu süreçte homojen bir sıvıdan oluşan besleme çözeltisi, seçici bir membran yüzeyiyle temas halinde tutulur ve alt akım tarafına uygulanan vakumla membran içinden geçen maddeler buhar olarak uzaklaştırılır. Membrandan geçen buhar soğutulup yoğuşturularak sistemden alınmaktadır (Şekil 1.5) [35-36].



Şekil 1.5: Pervaporasyon süreci [36].

Pervaporasyon damıtma, sıvı sıvı ekstraksiyon ve diğer klasik ayırma proseslerine göre daha az enerji harcamakta ve azeotrop oluşturan bileşenlerin ayrılmasına olanak sağlamaktadır. Etanol, bütanol, izopropil alkolün dehidrasyonu, azeotropik organik karışımların ayrılması ve sulardan organik çözücülerin uzaklaştırılması işlemleri için uygun olmasına rağmen, tek başına pervaporasyon çok sıklıkla kullanılmaz. Akı değerinin düşük olması, ürün için gerekli saflık değeri ve tüm prosesin genel verimliliğini artırmak için diğer işlemlerle (ters osmoz, distilasyon, reaktör) hibrit proses olarak kullanılır.

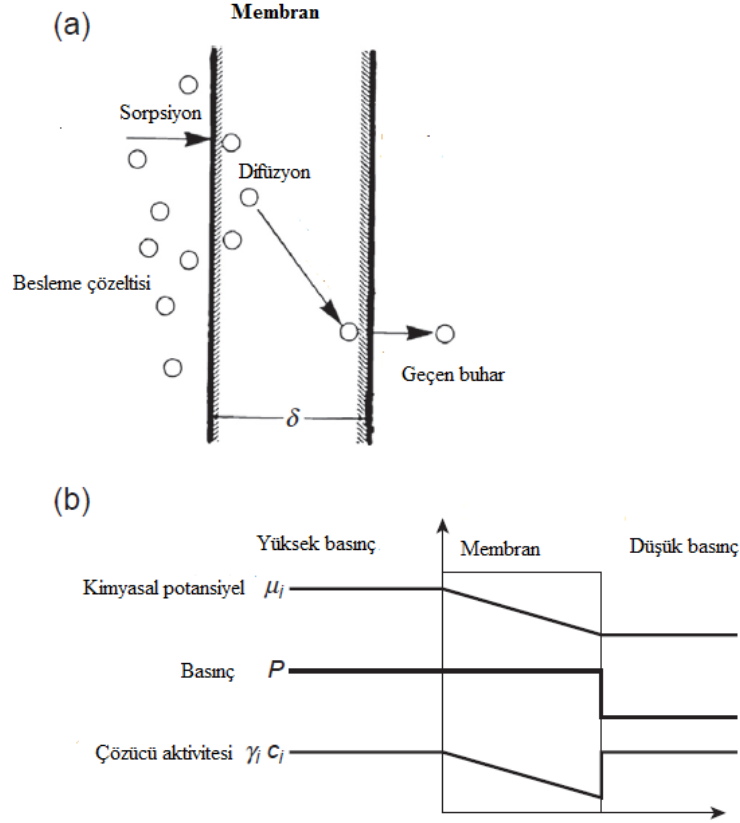
Pervaporasyon olayı 19. yüzyılda ortaya çıkmış olup, terim olarak anlamı ilk kez Kober tarafından 1917 yılında kullanılmıştır [37]. 1950'lerde Amerikan Oil firmasında Binning ve arkadaşları tarafından pervaporasyon teknolojisinin

potansiyeli ve ilkeleri şekillendirilmiştir. Binning ilk olarak organik karışımların ayrılması üzerine çalışmalar yapmıştır. Fakat yapılan bu çalışmalar laboratuvar ölçeğinde sürdürülmesine ve birkaç patent alınmasına rağmen ticarileştirilmemiştir. Zamanın teknolojisiyle, ticari bir proses için yüksek performans membranlarının ve modüllerinin üretimi oldukça zordur [38-41]. 1970-1980 yılları arasında pervaporasyon ile ilgili akademik çalışmalar devam etmiş, fakat bu çalışmaların da hiçbiri ticari olarak uygulanmamıştır [42]. Pervaporasyonun ilk ticari uygulaması Sulzer'e ait olan GFT firması tarafından gerçekleştirilmiştir. Firma 1982 yılında ilk pilot tesisi kurmuş ve konsantre alkolden suyun uzaklaştırılması çalışmıştır [43].

En büyük tesis ise 1988 yılında Fransa'da kurulmuş olup, yaklaşık 2400 m² membran alanına sahiptir. Pervaporasyon prosesinin ikinci ticari uygulaması "Membrane Technology ve Research" tarafından geliştirilmiş olan kirli sulardan uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması prosesidir [44-45]. Sulardan organik bileşiklerin uzaklaştırılması, etanol su karışımının ayrılması işlemine göre nispeten daha kolaydır. Çünkü su ve organik çözücüler farklı polariteye sahip olmalarından dolayı farklı geçirgenlik özellikleri sergilerler. Organik/organik karışımların ayrılması için Separex tarafından ilk pilot tesis 1988 yılında kurulmuş olup metanol-metil tersiyer bütül eter (MTBE) azeotropundan metanol ayrılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada selüloz asetat membranı kullanılmış olup, oldukça iyi bir ayırma sağlanmıştır. Daha sonralarda, Exxon rafinerilerde önemli bir ayırma problemi olan aromatik/alifatik karışımların ayrılması için bir pilot tesis kurulmuş, poliimid/poliüretan blok kopolimer membranları kullanılmıştır [36].

1.5.1 Pervaporasyon membranlarında taşınma mekanizması

Membranlarda taşınım prensibi 2 modelle açıklanabilir. Bunlar gözenek akış modeli ve çözelti difüzyon modelidir. Gözenek akış modeli ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi gözenekli membranlarda; çözelti difüzyon modeli ise ters osmoz, gaz ayırma ve pervaporasyon gibi yoğun membranlarda taşınımı açıklamak için kullanılır. Bu modele göre pervaporasyonda taşınım 3 adımda gerçekleşmektedir: (1) membran-besleme ara yüzeyindeki bileşenler membranda sorplanır, (2) konsantrasyon gradienti ile madde membran boyunca difüzenir, (3) membran yüzeyinin alt akım tarafından geçen bileşenler buhar fazıyla desorbe olur (Şekil 1.6(a)) [46].



Şekil 1.6 : (a) Çözelti-difüzyon modeline göre kütle aktarım mekanizması (b) kimyasal potansiyel, basınç ve konsantrasyon gradienti [46].

Şekil 1.6 (b) pervaporasyon prosesinde basınç, kimyasal potansiyel ve konsantrasyon gradientini göstermektedir. Çözelti difüzyon modelinde, membran boyunca basıncın sabit olduğu ve kimyasal potansiyel gradiyentinin konsantrasyon gradiyentine bağlı olduğu kabul edilir. Çözelti difüzyon modeline göre besleme içerisinde bulunan bileşenlerden birinin membrana karşı ilgisi daha yüksektir. Bu bileşen membran içerisinde çözünür ve dolayısıyla 2 yüzey arasında konsantrasyon farkı meydana gelir. Bu konsantrasyon farkına bağlı olarak çözünen bileşen difüze olur. Pervaporasyonda, membran boyunca kütle aktarımı için itici güç beslemedeki bileşenlerden birinin membranın her iki tarafındaki kısmi buhar basıncı arasındaki farktır. Bu basınç farkı geçen akım tarafına uygulanan vakumla sağlanır [47].

Çözelti difüzyon modelinde, membranın geçirgenliği difüzyon ve sorpsiyonla belirlenmektedir. Difüzyon moleküllerin rastgele hareketinden kaynaklanan moleküler aktarım şekli olup, kinetik bir özelliktir. Difüzyon hızı molekülün boyutuna bağlıdır, dolayısıyla küçük moleküllerin difüzyonu daha yüksektir. Sorpsiyon termodinamik bir özelliktir ve membrandan geçen bileşenler ile membran arasındaki ilgiye bağlıdır. Pervaporasyonda, sorpsiyon seçiciliği etkilediği için,

beslemedeki bileşenlerin membrana olan ilgileri sorpsiyon testleri ile belirlenir. Membranda meydana gelen yüksek bir sorpsiyon, difüzyonun artmasına neden olur. Sorpsiyonla birlikte membranda şişme meydana gelmesinden dolayı polimer zincirleri daha esnek hale gelir ve serbest hacim artar, böylece moleküllerin daha kolay difüze olmasına olanak sağlar [46-49].

Pervaporasyon prosesinde akı denklem 1.8'deki (Fick kanunu) gibi ifade edilir.

$$J_i = \frac{D_i(K_i^L c_{i0} - K_i^G p_{il})}{l} \quad (1.8)$$

Verilen denklemde D_i , K_i^L ve K_i^G sırasıyla difüzyon katsayısı, sıvı faz sorpsiyon katsayısı ve gaz fazı sorpsiyon katsayısını ifade ederken, l membran kalınlığını, c_{i0} ve p_{il} ise beslemedeki i bileşenin konsantrasyonu ve geçen akıdaki i bileşenin kısmi buhar basıncını temsil eder.

Denklem 1.8'deki konsantrasyon birimi basınç cinsinden yazılıp düzenlenirse denklem 1.9 elde edilir.

$$c_{i0} = \frac{K_i^G}{K_i^L} p_{i0} \quad (1.9)$$

Denklem 1.9 denklem 1.8'de yerine koyulursa denklem 1.10 elde edilir.

$$J_i = \frac{D_i K_i^G (p_{i0} - p_{il})}{l} \quad (1.10)$$

p_{i0} , i bileşenin besleme tarafındaki kısmi buhar basıncını temsil etmektedir. Denklem 1.10 düzenlendiğinde denklem 1.11 elde edilir. Verilen bu denklem pervaporasyonda itici gücün buhar basıncı farkı olduğunu tam olarak ifade eder [36].

$$J_i = \frac{P_i^G (p_{i0} - p_{il})}{l} \quad (1.11)$$

1.5.2 Pervaporasyon performans parametreleri

Pervaporasyonda ayırma yeteneği beslemenin bileşimine, geçen akımın miktarına ve geçen akımın bileşimine bakılarak belirlenir. Pervaporasyon performansı akı ve seçicilikle ifade edilir. Seçicilik denklem 1.12'de verilmiştir.

$$\alpha = \frac{(w_i/w_j)_{\text{geçen akım}}}{(w_i/w_j)_{\text{besleme}}} \quad (1.12)$$

Verilen denkleme göre α seçiciliği ifade ederken, i ve j beslemede ve geçen akımda bulunan bileşenler olarak tanımlanır. Seçicilik beslemedeki bileşenlerin miktarına ve membran ile besleme çözeltisi arasındaki etkileşime bağlıdır. Seçicilik değeri 1'e yaklaştıkça ayırma gerçekleşmez. Sonsuz değere yaklaştıkça ise membranda ayırmanın mükemmel olduğundan bahsedilebilir. Yani başka bir ifadeyle seçicilik arttıkça membranın ayırma performansı da artar.

Akı (J), g/m²h birimi ile ifade edilir. Akı, birim alandan birim zamanda geçen madde miktarı olarak tanımlanır. (denklem 1.13).

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \quad (1.13)$$

Verilen denklemde m membrandan geçen sıvı miktarını (gram), A membranın alanını (m²), t ise zamanı (saat) ifade eder [35].

1.5.3 Pervaporasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları

Kimyasal proseslerde maliyet açısından en önemli aşama saflaştırma işlemidir. Saflaştırmada; yan ürünün oluşmaması, saflaştırılan ürünün bozulmaması, yüksek verimde ürün elde ederken işlem basamaklarının az olması önemli parametrelerdir. Geleneksel ayırma yöntemleri olarak bilinen distilasyon, azeotropik distilasyon ve ekstraksiyon pervaporasyonla kıyaslandığında dezavantajları bulunmaktadır. Pervaporasyon prosesi, organik sulu çözeltilerden suyun uzaklaştırılması, organik karışımların ayrılması ve sudan organik bileşikleri ayırmak için kullanılan bir yöntemdir. Azeotrop ve kaynama noktaları birbirine yakın olan karışımların ayrılmasına olanak sağlar. Bu karışımları ayırırken proseste ek kimyasala ihtiyaç duyulmaz ve düşük sıcaklıklarda ayırma gerçekleşir. Yüksek sıcaklık gerektirmeyen bir ayırma işlemi olduğu için ısıya duyarlı olan organik karışımların ayrılmasına olanak sağlar. Ayırma işleminde herhangi bir kimyasala ihtiyaç duyulmadığı için çevre dostu bir prosestir. Distilasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon gibi birçok klasik yöntemle göre ayırma esnasında daha az enerji harcanmaktadır. Pervaporasyonda harcanan enerji faz değişimi için gerekli olan vakum basıncıdır. Klasik ayırma

yöntemleri (distilasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon) ile birlikte hibrit sistem oluşturarak, ayırma esnekliğini artırmaktadır.

Pervaporasyon prosesinin en önemli dezavantajı ayırma esnasında akının düşük olmasıdır. Membrana ilgisi fazla olan madde yüksek konsantrasyonda olduğu zaman akı yükselirken, seçicilik azalır. Ayrıca kimyasal, mekanik ve termal açıdan uygun membran üretmekte de zorluk yaşanmaktadır [48-49].

1.5.4 Pervaporasyon performansına etki eden faktörler

Pervaporasyonda ayırma performansı akı ve seçicilikle karakterize edilir. Pervaporasyon performansına etki eden parametreler aşağıda sıralanmıştır.

Membran kalınlığı: Membran kalınlığı pervaporasyon ayırma işleminde performansı belirleyen önemli bir faktördür. Membran kalınlığının artmasıyla birlikte akının azaldığı, seçiciliğin ise arttığı tespit edilmiştir. Seçiciliğin membran kalınlığıyla değişimi, membranın şişmesi ve plastikleşmesiyle açıklanabilir. Daha ince bir membranda aktif bölgenin şişmesiyle, besleme çözeltisi kolay bir şekilde difüze olurken, kalın membranda kısmen şişme meydana geldiği için, şişmemiş olan tabaka membran içinde kütle aktarım direncinin artmasına sebep olur. Şişmemiş tabaka sınırlayıcı bir bariyer oluşturduğundan, yalnızca belirli moleküllerin yayılmasına izin vererek, azalan bir akıya neden olur.

Besleme konsantrasyonunun etkisi: Ayırmak istenilen bileşenin konsantrasyonunun artmasıyla birlikte membranla temas eden çözelti miktarı artacağı için akı da artacaktır. Fakat çok yüksek konsantrasyonlarda membranda meydana gelen şişmeden dolayı seçicilik azalır.

Sıcaklığın etkisi: Sıcaklığın akı ve difüzyon üzerindeki etkisi, Arrhenius tipi bir eşitlikle verilir: $J=J_0 \exp(-E_a/RT)$. Burada E_a aktivasyon enerjisini, J akıyı, J_0 sabit bir parametre, T sıcaklık R ise gaz sabitidir. Sıcaklığın artışıyla difüzyon hızı artacağı için akı da artacaktır. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla birlikte polimer zincir hareketleri artar ve dolayısıyla polimer matrisinde daha fazla serbest hacim bölgesi oluşur. Bu da akının artmasına sebep olur.

Alt akım basıncının etkisi: Alt akım basıncı itici gücü oluşturan en önemli faktördür. Düşük alt akım basıncında, desorpsiyon hızlanır ve akı da artış olur. Alt

akıma uygulanan basınç geçen sıvının buhar basıncına eşit hale gelirse akı değeri 0 olur [47-51].

1.5.5 Membran hazırlamada kullanılan polimerler

Bu tez kapsamında membranlar hazırlanırken polivinil prolidin (PVP), kitosan ve hidroksi etil selüloz (HEC) polimerleri kullanılmıştır.

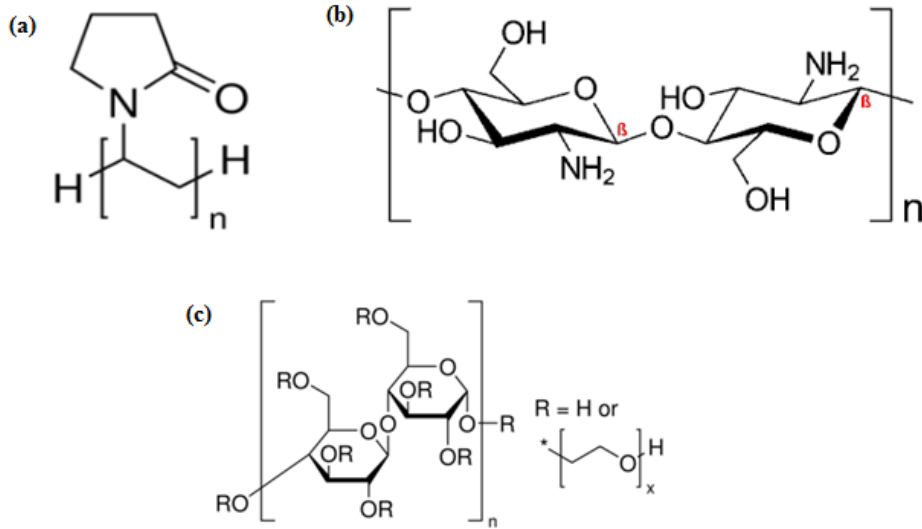
Polivinil pirolidin (PVP) suda kolayca çözünebilen bir polimer olmasının yanı sıra, metilen klorür, dimetil formamid, bütanol ve kloroform gibi birçok organik çözücüde de çözünme özelliğine sahiptir. Oldukça biyouyumlu olup, toksik özelliği olmayan ve ısıya karşı dayanıklı bir polimerdir. Geniş bir kullanım alanına sahip olan PVP, gıda sektöründe kıvam arttırıcı ve dolgu maddesi olarak kullanır. Ayrıca biyomedikal uygulamalarda da (dezenfektanlar, yapıştırıcılar, diyaliz membranları, kontakt lens solüsyonları ve diş macunlarında (koyulaştırma ajanı olarak)) kullanımı oldukça yaygındır. İyi bir emülgatör/stabilizatör ajanı olmakla birlikte, mükemmel ıslatma özellikleri nedeniyle, kolayca homojen ve dirençli filmler oluşturur [52-54].

Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan PVP'nin kimyasal yapısı Şekil 1.7'de verilmiştir. Yapısında bulunan karbonil ve amid grupları sayesinde hidrofilik özelliğe sahiptir. Hazırlanan polimer karışımında PVP miktarının arttırılması membranın kristallik derecesini düşürerek, serbest hacminin artmasına neden olur [55]. Artan serbest hacimle birlikte membran daha fazla şişer ve ayırma performansı düşer. Ayrıca PVP miktarının artmasıyla membranın mekanik dayanımı azalır ve kırılabilirliği artar. [56-57]. Bu sebeplerden dolayı membran hazırlamada uygun PVP miktarı seçilmelidir.

Kitosan doğada oldukça fazla bulunan bir makro moleküldür. Biyouyumlu, biyo bozunur, toksik olmayan özelliklere sahip ve kimyasallara karşı dirençli bir malzemedir. Kitosan antimikrobakteriyel özelliğe sahip olması ve biyo film oluşturabilir yapısından dolayı doku mühendisliği alanında kullanımı oldukça fazladır. Kitosan tarım sanayisinde tohum kaplama ve donmaya karşı koruyucu malzeme olarak, su arıtımında koku giderici olarak, gıda sektöründe koyulaştırıcı ve koruyucu olarak, kozmetik sektöründe cilt tonu ayarlayıcısı ve akne tedavi edici olarak kullanılmaktadır [58-60]. Kitosan iyi bir film oluşturma özelliğine sahip olup, kitosandan hazırlanan membranlar homojen, şeffaf ve esnek bir yapıya sahiptir. Kitosanın kimyasal yapısı Şekil 1.7'de verilmiştir. Yapısında bulunan hidroksil ve

amin gruplarından dolayı hidrofilik özelliğe sahip bir polimerdir. Hidrofilik özelliğinden dolayı alkollerden su uzaklaştırmada kullanımı oldukça yaygındır [60,61]. Kitosan yapısında bulunan amin grubundan dolayı bazik bir yapıya sahiptir, bu sebepten dolayı suda çözünmez. Zayıf asit içeren sulu çözeltilerde, amin grubu asitle reaksiyona girerek suda çözünür kation grubu oluşur.

Hidroksi etil selüloz (HEC) polimeri yapı malzemelerinde, kişisel bakım ürünlerinde, farmasötik formülasyonlarda, yapııştırıcılarda ve sıvı sabunlarda su bağlayıcı ve koyulaştırıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Hidroksi etil selüloz hem soğuk hem de sıcak suda çözünür, ancak normal şartlar altında çoğu organik çözücüde çözünmez. Suda çözünebilir birçok polimerle uyumlu bir şekilde karışabilme özelliğine sahiptir. HEC'in yapısında bulunan eter ve hidroksil gruplardan dolayı hidrofilik özelliğe sahip olup, hem dehidrasyon proseslerinde hem de organik-organik karışımların ayırımında kullanımı mevcuttur. HEC polimerine ait kimyasal yapı Şekil 1.7'de verilmiştir [61,62].



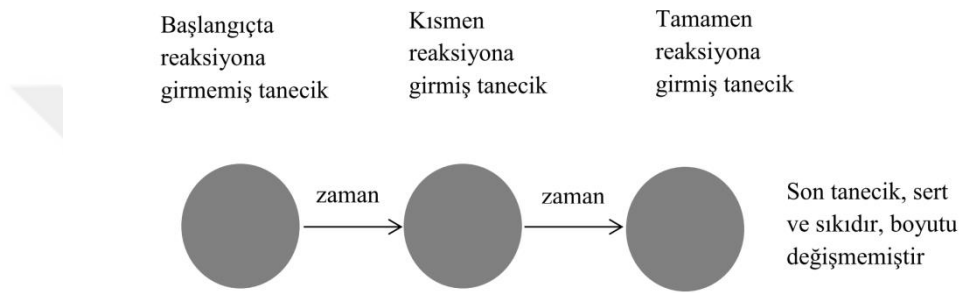
Şekil 1.7 : Deneysel çalışmalarda kullanılan polimerlerin kimyasal yapısı (a) PVP (b) Kitosan (c) Hidroksi etil selüloz [52-58].

1.6 Çözünme Mekanizmaları

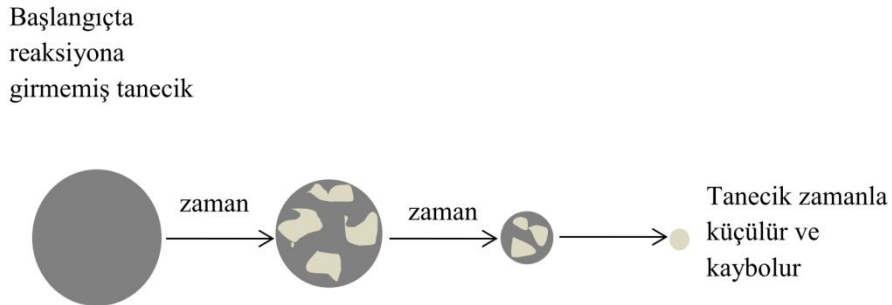
Kimyasal reaksiyonlar, reaksiyonun gerçekleştiği faza göre homojen ve heterojen olmak üzere sınıflandırılırlar. Homojen reaksiyon tek bir fazda meydana gelirken, heterojen reaksiyonda ortamda en az iki fazın varlığından söz edilir. Bazı durumlarda katı reaktant çok gözenekli olup, akışkan bu gözeneklere kolay bir

şekilde nüfuz ettiğinde homojen reaksiyonların varlığından bahsedilir. Heterojen reaksiyonlarda gaz ya da sıvı reaktant katı ile reaksiyona girerek ürünlere dönüşür.

Akışkan-tanecik heterojen reaksiyonlarda, tepkime esnasında katı partikülün boyutu Şekil 1.8’de verildiği gibi değişmeden kalabilir. Tepkime esnasında kabuk teşkil etmeyen bir kül olarak reaksiyona girmeyen inert madde varsa veya reaksiyonda katı ürünler oluştuğunda, reaksiyon gerçekleşse bile taneciğin boyutu değişmeden kalır. Başka bir durumda ise, oluşan ürünler kabuk oluşturmayıp, reaksiyon ilerledikçe taneciğin boyutu da küçülür (Şekil 1.9).



Şekil 1.8 : Reaksiyona giren katı taneciğin davranışı-I.



Şekil 1.9 : Reaksiyona giren katı taneciğin davranışı-II.

Heterojen reaksiyonlarda, hızların modeli incelenirken, fazlar arası kütle aktarımından dolayı kinetik ifadelerin modifikasyonu, temas eden fazların temas etme şekilleri, kütle hız, fazlar arası ara yüzey alanı, reaksiyon kabının geometresi, aktivasyon enerjisi, reaktant konsantrasyonları, sıcaklık ve basınç göz önüne alınmalıdır. Heterojen akışkan katı reaksiyonlarının hız ifadelerini belirleyebilmek için model seçimi yapmak gerekir. Bu modeller ilerleyen dönüşüm modeli ve reaksiyona girmemiş çekirdek modeli olmak üzere ikiye ayrılır.

1.6.1 İlerleyen dönüşüm modeli

İlerleyen dönüşüm modelinde akışkan katı içerisinde ilerlerken önemli bir dirençle karşılaşmazsa, reaksiyon katı partikülün her tarafında gerçekleşir. Reaksiyon hızları taneciğin merkezinden dışa doğru farklılık gösterir.

1.6.2 Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli

Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli, sabit boyutlu taneciklerde reaksiyon vermemiş çekirdek modeli ve büzülen çekirdek modeli olmak üzere 2'ye ayrılır.

1.6.2.1 Sabit boyutlu küresel tanecikler için reaksiyon vermemiş çekirdek modeli

Bu modelde akışkanın tanecik içerisine homojen olarak ilerlemediği düşünülür. Reaksiyon katı partikülün dış yüzeyinde başlar ve taneciğin merkezine doğru devam eder. Partikülün merkezinde reaksiyona girmemiş bir çekirdek kaldığı kabul edilir. Kısmen reaksiyona girmiş katı partikülün ara kesiti incelendiğinde, reaksiyona girmemiş olan katı maddenin kül tabakasıyla çevrildiği tespit edilmiştir. Bu modelde akışkan ile katı arasında reaksiyon 5 adımda gerçekleşir.

- 1- Akışkanın katı tanecikle teması geçmesi için öncelikle katının etrafındaki akışkan filmini (dirençini) geçmesi gerekir. (akışkan filminden difüzyon)
- 2- Kül filmi yüzeyine gelen akışkanın, reaksiyon vermemiş çekirdeğe kadar olan katı direncini aşması gerekir. (kül filminden difüzyon)
- 3- Çekirdek yüzeyine gelen akışkanın, katı ile reaksiyona girmesi gerekir. Reaksiyon ilerledikçe reaksiyona girmemiş olan kısım küçülür, kül kalınlığı giderek büyür.
- 4- Reaksiyon sonucu oluşan ürünler kül filminden akışkan filmine geçmesi gerekir.
- 5- Akışkan filmine gelen ürünlerin akışkan yığınının içerisine difüzenmesi gerekir.

Yukarıda verilen kademelerin hepsi tek bir reaksiyon sisteminde bulunmayabilir. Bunlardan bazılarının reaksiyon hızı üzerindeki etkisi daha fazla olup, reaksiyonun gerçekleşmesinde yüksek direnci gösteren adım reaksiyon hızını kontrol eden kademe olur. Özetlenecek olursa bu modelde, akışkan filminden difüzyon, kül

filminden difüzyon ve kimyasal reaksiyon kontrolü olmak üzere 3 farklı reaksiyon hızını kontrol eden adım mevcuttur.

Akışkan filminden difüzyon kontrolü: Akışkan ile katı arasında önemli bir direncin olduğu reaksiyon kontrolüdür. Dolayısıyla akışkan, akışkan filmi geçip katı yüzeye geldiğinde hiçbir dirençle karşılaşmayacağı için doğrudan çekirdeğin üzerine gelip reaksiyona girer.

Kül filminden difüzyon kontrolü: Akışkan film direncinin sabit, kül film direncinin değiştiği durumdur. Bu modelde akışkan film direnci olmadığı için yığınla katı yüzey arasında konsantrasyon sabittir. Katı yüzeyle reaksiyona girmemiş çekirdek arasında konsantrasyon farkı mevcuttur. Bu modelin akışkan filminden farkı şu şekilde ifade edilebilir. Akışkan filminden difüzyon kontrolünde katının çapı sabit olduğu için, karıştırma hızı sabit tutulursa akışkanla katı arasındaki direnç sabit kalır. Fakat kül filminden difüzyonda zaman ilerledikçe külün kalınlaşmasından dolayı direnç artar.

Kimyasal Reaksiyon Kontrolü: Reaksiyon hızının kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği durumdur. Yani herhangi bir akışkan filmi ya da kül filmi kontrolü yoktur. Akışkan direk tanecik ile reaksiyona girer.

1.6.2.2 Küçülen tanecikler için reaksiyon modeli

Küçülen tanecik modelinde, reaksiyon ilerledikçe taneciğin etrafında bir kül tabakası oluşmaz ve taneciğin boyutu da giderek küçülür. Küçülen tanecik modelinde reaksiyon 3 adımda gerçekleşir.

- 1- Akışkan, akışkan filminden geçerek katı yüzeye difüzlenir.
- 2- Akışkan ile katı arasında reaksiyon gerçekleşir.
- 3- Oluşan ürünlerin akışkan filminden geriye doğru dönerek akışkan yığına difüzlenir.

Bu modelde verilen üç adım tepkime hızını kontrol edebilir. Dolayısıyla hız denkleminin ya akışkan filminden kontrollü ya da kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu görülür. Reaksiyon hızı kimyasal reaksiyonla kontrol edildiğinde, sabit boyutlu taneciklerde kullanılan hız ifadeleri geçerli olur. Reaksiyon hızı akışkan filminden difüzyonla kontrol edildiğinde tanecik yüzeyindeki film direnci; tanecik ile akışkan arasındaki nispi hız, akışkan özellikleri ve taneciğin boyutuna bağlıdır.

Akışkan-katı reaksiyonlarında kullanılan hız denklemleri Çizelge 1.4'te verilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonun hız kontrol basamağını tespit etmek için Çizelge 1.4'te verilen t/t^* değeri t 'ye karşı çizilir. Elde edilen en uygun doğru, tepkimenin hangi basamak tarafından kontrol edildiğini belirlenmiş olur [63-64].

Çizelge 1.4 : Akışkan–katı reaksiyonlarda kullanılan hız denklemleri [63].

Durum	Hız kontrol Basamağı	Entegre Hız denklemi	$X_B=1$ için gerekli süre (t^*)	t/t^*
Sabit boyutlu tanecikler için	Akışkan filminden difüzyon kontrol	$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{A_g}} X_B$	$t^* = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{A_g}}$	X_B
	Kül filminden difüzyon kontrol	$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{AB}} \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right]$	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{AB}} \left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right]$	
	Kimyasal reaksiyon kontrol	$t = \frac{\rho_B R}{bksC_{A_g}} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right]$	$t^* = \frac{\rho_B R}{bksC_{A_g}} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right]$	
Büzülen tanecikler için	Akışkan filminden difüzyon kontrol	$t = \frac{\rho_B R^2}{2bDC_{A_g}} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} \right]$	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{2bDC_{A_g}} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} \right]$	
	Küçük tanecikler için	$t = \frac{R^{2/3}}{C_{A_g}} [1 - (1 - X_B)^{1/2}]$	$t^* = \frac{R^{2/3}}{C_{A_g}} [1 - (1 - X_B)^{1/2}]$	
	Büyük tanecikler için	$t = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bksC_{A_g}} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right]$	$t^* = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bksC_{A_g}} \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right]$	

1.7 Mineral Karbonizasyon Yöntemi ile Karbondioksit Tutma

Dünyanın iklimi, dünyanın yörüngesindeki değişiklik, okyanus akıntılarında meydana gelen farklılık, volkanik emisyonlar ve sera gazı konsantrasyonlarındaki artış nedeniyle sürekli değişmektedir. Sera etkisi su buharı, karbondioksit, metan ve diğer atmosferik gazların dünyanın sıcaklığının artmasına neden olan kızılötesi ışınlarını soğurması olgusudur. Başka bir ifadeyle dünya üzerine ulaşan güneş ışınlarının bir kısmı yeryüzü tarafından soğularak ısıya dönüştürülür. Bu ısı yeryüzündeki atomların kızılötesi ışımaya yapmalarına neden olur. Bu kızılötesi ışınlar karbondioksit, su buharı ve metan gibi sera gazları tarafından soğularak, atmosferin ısınmasına neden olur. Sera gazlarının atmosferde kontrolsüz bir şekilde artması yeryüzünün daha fazla ısınmasına ve sera etkisinin artmasıyla küresel ısınma ve iklim değişikliğine yol açar. Sera gazları arasında CO_2 , küresel ısınmaya en çok neden olan ve gözlemlenen küresel ısınmanın yaklaşık %55'ini oluşturan en büyük olumsuz etkiye sahiptir. Yeni ve alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi, sera gazı salınımının azalmasına neden olsa da, fosil yakıtların dünya enerjisinin önemli

bir bölümünü sağlamaya devam etmesi kaçınılmazdır. Bu nedenle, karbondioksit yakalama, atmosfere emisyonu azaltabilecek potansiyel bir yöntemdir [65-68].

Mineral karbonizasyon, karbondioksitin metal oksit içeren maddelerle reaksiyona girerek çözünmeyen karbonatlar oluşturma prensibine dayanır. Bu işlemde Ca, Mg'nin yanı sıra sodyum ve potasyum içeren mineraller de kullanılır. Bu işlem sonunda termodinamik olarak kararlı olan kalsiyum karbonat (CaCO_3), dolomit ($\text{CaO} \cdot 0.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{CO}_3$), manyezit (MgCO_3) ve siderit (FeCO_3) elde edilir [67,68]. Alternatif olarak çimento ve kireç fırın tozları, kömür külü ve paslanmaz çelik cürüfları gibi kalsiyum ve magnezyum içeren endüstriyel yan atıklar da CO_2 depolamasını gerçekleştirmek için hammadde olarak kullanılırlar. Mineral karbonizasyon yöntemi diğer CO_2 yakalama yöntemlerine kıyasla bazı avantajlara sahiptir. Her şeyden önce, karbonizasyon reaksiyonlarına olanak sağlayan mineraller dünya çapında çok yaygındır ve dolayısıyla büyük bir depolama kapasitesine sahiptir. Bu yöntemle elde edilen katı termodinamik olarak kararlı olup kalıcı olarak depolanır ve depolama alanından karbondioksit salınımına neden olmaz. Son olarak gerçekleşen reaksiyonlardan salınan ısı başka bir işlem için kullanılabilir.

Mineral karbonizasyon iki şekilde gerçekleştirilebilir. Birincisi, kalsit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaO} \cdot 0.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{CO}_3$), manyezit (MgCO_3) ve siderit (FeCO_3) gibi kararlı karbonatların üretimi için CO_2 'nin jeolojik bir formasyona enjekte edildiği “yerinde (in situ)” yöntemidir. Bu yöntem, geleneksel jeolojik depolamadan farklıdır, çünkü CO_2 , doğal mineral karbonizasyon sürecini hızlandırmak için uygun koşullar altında yeraltına enjekte edilir. Yerinde mineralizasyon yönteminde ek bir tesise ihtiyaç olmaması ve CO_2 'nin doğrudan gözenekli kayalara enjekte edilerek reaksiyona girmesinden dolayı tercih edilen bir yöntemdir. Bununla birlikte karbonizasyonu hızlandıracak uygun fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kayaların seçimi gibi zorluklar mevcuttur. Ayrıca reaksiyon sonucu ortaya çıkan ısıyı kontrol ederek kullanmak da diğer bir problem olarak ortaya çıkar. Bu yöntemdeki en büyük risk, karbonun sızmasıdır, ancak bu risk, CO_2 'nin kayalara enjekte edilmeden önce veya enjekte edildiğinde suda çözülmesiyle sınırlandırılabilir [67].

İkincisi, prosesin bir işletme tesisinde yer üstünde gerçekleştiği “doğal yeri dışında (ex-situ)” yöntemidir. Bu yöntem, uygun sıcaklık ve basınç altında karbondioksit gazının metal oksit içeren materyaller ile reaksiyona girmesine dayanır. Bu yöntem birkaç aşamadan meydana gelmektedir. Öncelikle mineral içerisinde bulunan Ca ve

Mg iyonları asit veya uygun çözücüler kullanılarak oksitlerine veya hidroksitlerine dönüştürülmek için mineralden ekstrakte edilir. Daha sonra oluşan bu oksitler ya da hidroksitler karbonat oluşturmak üzere CO₂ ile reaksiyona girer. Birçok araştırmacı bu yöntemi kullanarak karbon mineralizasyonu üzerinde çalışmalar yapmıştır. Yapılan bu çalışmaların bazıları karbonat oluşumuyla ilgiliyken, bazıları da mineralin çözünme davranışıyla ilgilidir [69-74]. Chen ve diğ. [69] yaptıkları çalışmada sarı cüruf kullanarak karbonizasyon yöntemiyle yüksek saflıkta CaCO₃ üretimini araştırmışlardır. Optimum koşullarında yapılan çalışmada 388 kg CO₂'yi tutmak için 1 ton cürufun kullanıldığını belirlemişlerdir. Yapılan başka bir çalışmada doğal kalsiyum silikat minerali ve CO₂ kullanılarak farklı sıcaklık ve basınçlarda sulu ortamda CaCO₃ üretilmeye çalışılmıştır. Elde edilen reaksiyon ürünlerinin miktarları, dönüşüm derecesi belirlenmiş ve ürün olarak kalsit, aragonit ve amorf SiO₂ elde edilmiştir [71]. Gönen ve diğ. [75] mineral karbonizasyon yöntemiyle borik asit üretmek için kolemanit kullanmışlardır. Normal şartlarda borik asit üretiminde ortamda asitlendirici olarak sülfürik asit kullanılmaktadır. Fakat yapılan bu proste asit yerine karbondioksit kullanılmış, böylece hem borik asit hem de CaCO₃ üretimi gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla yapılan bu işlem ile karbondioksit kararlı bir şekilde tutulmuş aynı zamanda katma değeri yüksek olan iki ürünün üretilmesine olanak sağlamıştır.

1.8 Deneysel Tasarım ve Taguchi Metodu

Deneysel tasarımın ilk uygulaması, 1920'lerde İngiliz bilim adamı Fisher tarafından deneysel verilerin analizi için kullanılarak geliştirilmiştir. Deneysel tasarım ilk başlarda sadece tarımsal araştırmalarda kullanılmasına rağmen, daha sonra kimya, biyoteknoloji ve ilaç sektöründe de uygulanmaya başlanmıştır. Bununla birlikte verilerin analizinde sistemi etkileyen faktörlerin sayısı arttığı için, klasik deney tasarım yöntemlerinin kullanılması endüstriyel açıdan kısıtlı kalmıştır.

Deneysel tasarımda değişkenlerin sayısını azaltarak optimizasyon çalışmalarına olanak sağlayan Genichi Taguchi, deney öncesi yapılan analizlerle deney sayısını önemli ölçüde azaltılabileceğini göstermiştir. Ekonomik şartlar ve zamansal kısıtlamalar göz önüne alındığında, deneysel çalışmaları hem verimli bir şekilde gerçekleştirmek, hem de elde edilen sonuçları doğru bir şekilde yorumlayabilmek için deneysel tasarım yöntemlerinin kullanılması büyük bir önem taşımaktadır. Bu

kapsamda Taguchi yöntemi, optimizasyon problemlerinin çözümünde başarılı bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Taguchi deney tasarımı, deneysel maliyetleri düşük seviyede tutmakla birlikte, yüksek kalitede ürün ve proses geliştirmesine olanak sağlar [76].

Taguchi metodunun uygulanmasında aşağıda verilen aşamalar gerçekleştirilir.

- 1- Performans karakteristiğinin belirlenmesi ve proses parametrelerinin seçimi,
- 2- Proses için parametre seviyelerinin ve parametreler arasındaki olası iç etkileşimleri belirlemek,
- 3- Uygun ortogonal modelin seçimi ve parametrelerin yerleştirilmesi,
- 4- Belirlenen ortogonal düzende deneylerin tamamlanması,
- 5- Performans karakteristiğinin hesaplanması,
- 6- ANOVA ve performans karakteristiği kullanılarak deney sonuçlarının analiz edilmesi,
- 7- Proses için optimum çalışma koşullarının belirlenmesi (optimum seviye belirleme),
- 8- Doğrulama deneyleri yapılarak, optimum koşulların teyit edilmesi [77].

Taguchi deney tasarım yönteminde ortogonal dizinlerin en temel özelliği, deneydeki tüm parametrelerin eşit deneme sayılarıyla deney planına katılmalarıdır. Ortogonal dizinler $LX(Y^Z)$ şeklinde ifade edilmektedir. Bu ifadede; L latin kare tabanlı anlamındadır. X: deney sayısı, Y: deneydeki seviye sayısı, Z: deneyde kullanılan parametre sayısıdır [78].

Taguchi yönteminde deneylerde elde edilen sonuçlar sinyal/gürültü (S/N) oranına dönüştürülmektedir. 60'ın üzerinde S/N oranı olmasına rağmen, en çok bilinen 3 tanesinin kullanımı daha yaygındır. Bunlar; daha küçük daha iyi, daha büyük daha iyi, nominal daha iyidir. Deneysel tasarımı yapılan bir proseste amaç maksimum değere ulaşmaksa SN_L değerini maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Bununla birlikte amaç minimuma ulaşmaksa SN_S 'i maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. S/N oranları denklem 1.14, 1.15 ve 1.16'de verilen formüllere göre hesaplanmaktadır [79].

Daha büyük daha iyi durum için:

$$SN_L = -10\text{Log} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right] \quad (1.14)$$

Daha küçük daha iyi durum için:

$$SN_S = -10\text{Log} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right] \quad (1.15)$$

Nominal daha iyi:

$$SN_T = -10\text{Log} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{Y_i^2}{S^2} \right] \quad (1.16)$$

n: deney sayısı

Y_i : deneysel veriler

S: standart sapma

Taguchi deney tasarımında optimum koşullara denk gelen deney, yapılan deney planı içerisinde bulunuyorsa, performans değerinin başka bir ifadeyle çözdürme yüzdesinin tahmini değerini belirlemek için denklem 1.17'den yararlanarak ilave bir model kullanılabilir [80].

$$Y_i = \mu + X_i + e_i \quad (1.17)$$

Burada Y_i : deneyin tahmin edilen değeri, μ : deneylerden elde edilen sonuçların ortalama değeri, X_i : i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin etkinlik boyutu, e_i : deneysel hatadır.

Deneysel sonuçlardan elde edilen verilerle hesaplanan Y_i değeri, tahmini olmasından dolayı ilave bir modelin yeterli olup olmadığını tespit etmek için güven aralığı oluşturulmalıdır. Bu güven aralığı denklem 1.18, 1.19, 1.20 kullanılarak hesaplanır [79].

$$S_e = \bar{Y} \sqrt{\left(\frac{1}{n_0}\right) \sigma_e^2 + \left(\frac{1}{n_r}\right) \sigma_e^2} \quad (1.18)$$

$$\sigma_e^2 = \frac{\text{Hatanın karaları toplamı}}{\text{Hatanın serbestlik derecesi}} \quad (1.19)$$

$$\frac{1}{n_0} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{n_{A_i}} - \frac{1}{n} \right] + \left[\frac{1}{n_{B_i}} - \frac{1}{n} \right] + \dots + \left[\frac{1}{n_{F_i}} - \frac{1}{n} \right] \quad (1.20)$$

S_e : parametrelerin etkileri için güven aralığı, n_{A_i} : A parametresine ait deney sayısı, n : deney plan matriksindeki satır sayısı, σ_e^2 : hatanın varyansıdır.

Deney sonuçları yüzde olarak verilirse, Y_i denklemi kullanılmadan önce elde edilen yüzde değerlerinin omega dönüşümü (denklem 1.21) yapılır. Hesaplamalar yapıldıktan sonra tekrar denklem 1.21 kullanılarak ters omega dönüşümü yapılır [81].

$$\Omega = -10 \log \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \quad (1.21)$$

Taguchi deney tasarımı aracılığıyla, parametrelerin deney sonucu üzerine etkisini belirlemek oldukça ekonomiktir. Yapılan bu çalışmada parametre ve seviye sayısı göz önüne alınarak $2 \times 18 = 36$ tane deney yapılmıştır. Farklı bir tasarım metodu olan faktöriyel tasarım kullanılmış olsaydı $2 \times 5^6 = 31250$ tane deney yapılması gerekirdi. İki deney tasarımı kıyaslandığında Taguchi metodunun daha ekonomik ve zaman açısından avantajlı olduğunu görülmektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Trimetil Borat Üretimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Trimetil metil borat üretimine yönelik yapılan çalışmaların neredeyse çoğu patent literatürü olup, bunun dışında yapılan çok az sayıda çalışma mevcuttur. Trimetil borat üretim yöntemleri, oluşan suyun ve azeotropun ayrılmasıyla ilgili yapılan araştırmalar detaylı olarak giriş kısmında verilmiştir. Bu kısımda, giriş kısmında verilen çalışmalar dışındaki literatüre değinilmiştir.

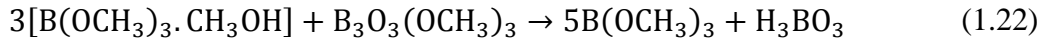
Henderson [82] yaptığı bir çalışmada bor kaynağı olarak hem bor oksit hem de borik asit kullanarak trimetil borat üretimini amaçlamıştır. Sürekli çalışan bu proseste, ilk olarak metanol borik asitle reaksiyona sokulmuş, ardından uygulanan distilasyon işlemiyle ayrılan alkol reaktör aşamasına geri beslenmiştir. Trimetil borat-metanol azeotropu ise 2. bir reaktöre beslenerek bor oksitle reaksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci reaktörden alınan karışım soğutulup, filtre edilerek reaksiyona girmeyen borik asit ayrılmış, ardından metil borat-metanol azeotropu ayırma kolonuna beslenerek, trimetil borat elde edilmeye çalışılmıştır.

Bor oksitin 1,1-dimetoksi siklohegzan ve 2,5-dimetoksi-2,5-dimetil-1,4 dioksan gibi organik bileşiklerle reaksiyonundan trimetil borat üretimi de yapılabilmektedir. Reaksiyon 68-70 °C arasında atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiş olup, yaklaşık %50-60 verimle trimetil borat elde edilebileceği tespit edilmiştir [83].

Appel [84] yaptığı çalışmada borik asit ve metanol kullanarak trimetil borat üretmeye çalışmıştır. Yapılan bu çalışmada metanol oranı yüksek tutularak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürün fraksiyonelli destilasyona tabi tutulup, azeotrop reaksiyon ortamından uzaklaştırılmıştır. Azeotropun hidrolize uğramasına engel olmak için toplama kabına CaCl₂ eklenmiştir. Elde edilen azeotropdaki trimetil borat miktarı kütlece en az %72 olduğu tespit edilmiştir.

Metanol borik asit oranı düşük kullanıldığında trimetoksi boroksinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan bu ürün tekrar reaksiyon aşamasında kullanılarak ürün maliyeti düşürülebileceği ön görülmüştür. Bu bağlamda Everett ve Hughes [85]

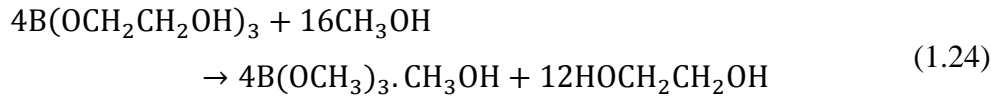
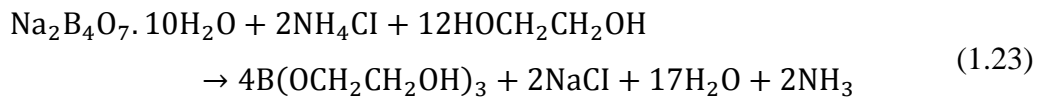
trimetoksi boroksin ve trimetil borat metanol azeotropu kullanarak saf trimetil borat üretmeye çalışmışlardır. Gerçekleşen reaksiyon denklem 1.22’de verilmiştir.



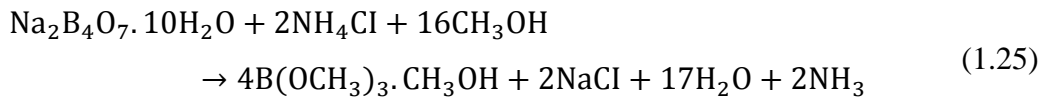
Reaksiyon sonunda oluşan ürün düşük basınçta distile edilerek üst üründe kütlece %92 oranında trimetil borat elde edilmiştir. Alt ürün olarak elde edilen borik asit reaksiyon aşamasına gönderilmiştir. Üst üründe alınan trimetil borat içerisinde az miktarda metanol bulunduğu için basit bir damıtma işlemi uygulanarak saf trimetil borat elde edilebileceği belirlenmiştir [85].

May [86], trimetil borat üretmek için metanolü su tutma kapasitesi olan bor bileşiğiyle reaksiyona sokmayı amaçlamıştır. Kullanılan bileşikler, bor oksit (B_2O_3), metaborik asit ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) ve mesoborik ($2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) asittir. Su çekme verimi diğer asitlere göre daha fazla olduğu için bor oksit bu çalışmada bor kaynağı olarak seçilmiştir.

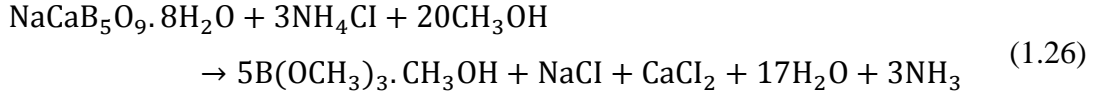
Yapılan başka bir çalışmada, bor bileşiğinin polihidrik alkolle beraber gerçekleşen reaksiyon sonunda yüksek kaynama noktasına sahip bor alkol bileşiği oluşturması prensibine dayanır. Oluşan su ve amonyak distilasyonla uzaklaştırıldıktan sonra, bor alkol bileşiği metanolle reaksiyona sokularak trimetil borat azeotropu elde edilir. Bor kaynağı olarak boraks kullanıldığında gerçekleşen reaksiyonlar denklem 1.23, 1.24 ve 1.25’te verilmiştir [87].



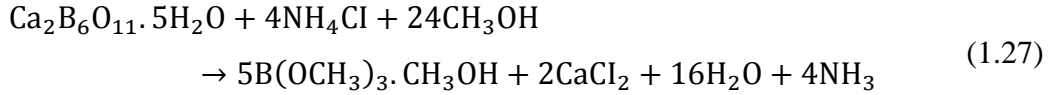
Toplam reaksiyon;



Bor kaynağı olarak üleksit kullanıldığında denklem 1.26’da verilen reaksiyon gerçekleşmektedir.



Bor kaynağı olarak kolemanit kullanıldığında denklem 1.27’de verilen reaksiyon gerçekleşmektedir.



Polihidrik alkol kullanılarak yapılan çalışmada boraks kullanıldığında %84,5, kolemanit kullanıldığında %87,2, üleksit kullanıldığında ise %93,7 verimle trimetil borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Üleksit ve kolemanit kullanılarak yapılan bu çalışmada trimetil borat metanol azotropunu ayırma esnasında beyaz renkli $\text{H}_3\text{N}:\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir. Oluşan bu bileşik bor kaybına neden olduğu için prosesin verimi düşmüştür.

Vaughn [88], butil borat ve metanol kullanarak trimetil borat üretmeye çalışmıştır. Reaksiyon bittikten sonra, reaksiyon karışımı distile edilmiş ve disitlat 70 °C’nin altında toplanmıştır. Yaklaşık %73 oranında azeotrop içeren ürün soğuk sülfirik asitle yıkanarak 2 tabakaya ayrılmıştır. Üst tabakada oluşan trimetil boratın saflığını artırmak için tekrar distilasyona tabi tutulmuştur. Bu amaçla yapılan bu çalışmada yüksek molekül ağırlıklı alkil borattan düşük molekül ağırlıklı alkil borat elde edilmeye çalışılmıştır.

Bideci [89] yaptığı çalışmada, borik asit/metanolün farklı mol oranlarıyla deneyler gerçekleştirmiş ve su tutucu olarak kalsiyum klorür kullanmıştır. Reaksiyon ürünleri distilasyona tabi tutularak azeotrop elde edilmiştir. Ürünlerin analizi FTIR, GC-MS ve UV kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GC-MS analiz sonucunda %98 saflıkta trimetil borat üretimi yapıldığı belirtilse de, FTIR analizi sonucunda metanol pikinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.

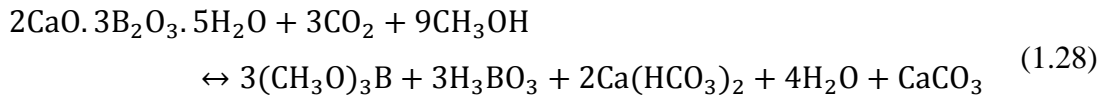
Piskin ve Yılmaz [9] sodyum bor hidrür üretim prosesinin başlangıç materyali olarak kullanılan trimetil boratı üretmeye çalışmışlardır. Yapılan bu çalışmada boraks, metanol ve sülfirik asit kullanılmış ve reaksiyon sonucunda oluşan ürün distile edilmiştir. Azeotrop CaCl_2 tuzuyla muamele edilmiş ve oluşan ürünün saflığını

artırmak için tekrar damıtılmıştır. Elde edilen ürün FTIR ve GC-MS ile analiz edilmiştir.

Çakanyıldırım ve Gürü [20] trimetil borat üretiminde su çekici tuzların ve kinetik parametrelerin prosese etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada borik asit ve metanol kullanılmış ve reaksiyon döner evaporatörde gerçekleştirilmiştir. Oluşan suyu ortamdan uzaklaştırmak için CaCl_2 ve LiCl kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen %70 trimetil borat-%30 metanol içeren karışım LiCl kullanarak iki tabaya ayrılmıştır. Elde edilen trimetil borat GC-MS ve titrimetrik yöntemle analiz edilmiştir.

Borik asit ve metanol varlığında gerçekleşen esterleşme tepkimesi, suyu tutan kalsiyum klorür kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Azeotrop vigreux damıtma kolonu kullanarak ayrılmıştır. Azeotrop karışımından metanolü ayırmak için kalsiyum klorür ve çinko klorür tuzları kullanılmıştır. Elde edilen trimetil boratın saflığını artırmak için tekrar distilasyona tabi tutulmuştur. Ürün saflığını belirlemede UV spektrofotometresi kullanılmıştır [90].

Kızılca [91], kolemanit ve kalsine kolemanit kullanarak metanollü ortamda CO_2 ile birlikte trimetil borat üretimini araştırmıştır. Gerçekleştirilen bu proste meydana gelen reaksiyon denklem 1.28'de verilmiştir. Yapılan bu çalışmada hem kolemanit hem de kalsine kolemanit kullanılmış olup, kolemanitle yapılan çalışma sonucunda yüksek saflıkta trimetil borat elde edilemediği görülmüştür. Daha sonra deney şartları değiştirilip kalsine kolemanit kullanılarak %99,87 saflıkta trimetil borat üretilmiştir.



Lin ve Huang [92], baryum perborat kullanarak trimetil borat üretmeye çalışmışlardır. Baryum perboratın metanolla gerçekleşen reaksiyonunda çözünme %6,9, trimetil borat verimi ise %2,4 olarak bulunmuştur. Hem çözünmeyi hem de verimi artırmak için reaksiyon aşamasında nitrik asit kullanılmıştır. Baryumu, baryum nitrat olarak tamamen çöktürmek için kullanılan nitrik asit miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Kullanılan nitrik asitle birlikte çözünme yaklaşık %97,6 olarak bulunmuştur. Daha sonra bor/metanol mol oranı 1/8, 1/12, 1/16 ve 1/20 olmak

üzere farklı oranlarda deneyler yapılmıştır. Reaksiyonda elde edilen ürün distile edilmiş ve yaklaşık %83,5 verimle trimetil borat azeotropu elde edilmiştir.

2.2 Pervaporasyon Prosesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bu tez kapsamında HEC, PVP ve kitosan polimerlerinden hazırlanan membranlar ve ticari olarak satılan PERVAP 4155-40, PERVAP 4155-80, membranları kullanılarak trimetil borat-metanol azeotropundan metanol uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Literatürde bu polimerler kullanılarak organik karışımlardan metanolün uzaklaştırılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar bu kısımda özetlenmiştir.

Zhang ve diğ. [56] farklı oranlarda kitosan/polivinilprolidin içeren membranlar hazırlayarak, etilen glikol metanol azeotropundan metanolü ayırmaya çalışmışlardır. Yapılan bu çalışmada membranlar UV ışın altında çapraz bağlanmıştır. UV çapraz bağlama, membranların mekanik mukavemetini ve termal stabilitesini önemli ölçüde artırmıştır. PVP miktarının artmasıyla beraber membranın şişme derecesi artmıştır. Hazırlanan membranların metanole olan ilgisinin fazla olduğu ve metanolü ayırmada iyi bir performans sergilediği gözlemlenmiştir.

Lu ve diğ.'nin [93] yaptığı çalışmada, gluteraldehit ve 4,4 diazostilbene-2-2sülfonik asit disodyum tuzu (DAS) ile çapraz bağlı polivinil alkol (PVA)/PVP karışım membranları hazırlanmış ve tetrahydrofuran(THF)/metanol azeotropunun pervaporasyonla ayrılması incelenmiştir. PVP miktarının artmasıyla birlikte akının arttığı seçiciliğin azaldığı gözlenmiştir. DAS miktarı arttıkça polimer hareketliliği azalmasından dolayı THF geçişi de azalmıştır. Bu çalışmada %95 metanol %5 THF içeren azeotrop karışımın ayrılmasında akı $155 \text{ g/m}^2\text{h}$ olarak bulunmuştur.

Wu ve diğ.'nin [94] yaptığı çalışmada, metanol/metil tersiyer bütül eter (MTBE) karışımlarının pervaporasyonla ayrılması için farklı oranlarda selüloz asetat ve PVP karışımı membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlardaki PVP içeriğinin ayırma performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. %5, %10 ve %15 PVP içeren membranlarda, PVP miktarının artmasıyla seçiciliğin arttığı tespit edilmiştir. PVP miktarı %20'nin üzerine çıktığında seçiciliğin azaldığı görülmüştür. PVP'nin artması, membranda sorplanan metanolün artmasına ve buda membrandaki serbest hacim bölgelerinin genişlemesine sebep olmuştur. Böylece MTBE'nin membrandan geçişi kolaylaşmıştır. Yapılan bu çalışma diğer çalışmalarla kıyaslandığında farklı bir

durum ortaya çıkmıştır. %15'e kadar PVP içeren membranda akının artmasıyla birlikte seçiciliğin de arttığı görülmüştür. Bu durum PVP'nin beslemedeki iki bileşenle olan difüzyon davranışının karmaşık olmasıyla açıklanmıştır. En iyi akı ve seçicilik değeri, besleme içerisinde ağırlıkça %20 metanol olan ve 40 °C'de gerçekleşen deneyde sırasıyla 430 g/m²h ve 411 olarak bulunmuştur.

Won ve diğ. [95] sülfürik asitle çapraz bağlı kitosan membran kullanarak dimetil karbonat/metanol azeotrop karışımının ayrılmasını incelemişlerdir. Farklı sıcaklık ve metanol oranları kullanılarak pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Beslemedeki metanol oranının ve ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte akının arttığı, ayırma faktörünün azaldığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada membranın, hem çapraz bağlı hem de çapraz bağ olmadan ayırma performansı incelenmiştir. Teorik olarak membran çapraz bağlandığında akının azaldığı ve seçiciliğin arttığı bilinmektedir. Bu çalışmada ise çapraz bağlı membranda akının arttığı gözlemlenmiştir. Membran davranışının bu şekilde olması amonyum iyonlarının sülfat iyonlarıyla elektrostatik olarak etkileşime girmesiyle açıklanmıştır. Bu etkileşim sonucunda kitosan zincirlerindeki kristal bölge deforme olmuş ve böylece amorf faz artmıştır. Bu çalışmada en yüksek akı 55 °C'de %70 metanol içeren karışımda 500 g/m²h (seçicilik 60) olarak bulunurken, en yüksek seçicilik 25 °C'de %6 metanol içeren karışımda 90 olarak bulunmuştur.

Hacıoğlu [57] yaptığı çalışmada dimetil karbonat/metanol karışımını pervaporasyonla ayırmak için farklı oranlarda HEC/kitosan, PVP/HEC, PVP/kitosan membranlar hazırlamıştır. Membranların hazırlama oranı, sıcaklık ve besleme konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Hazırlanan membranlarda PVP ve HEC miktarının artmasıyla beraber akının arttığı tespit edilmiştir. Beslemedeki metanol konsantrasyonu ve sıcaklığın artması akıyı artırırken seçiciliği düşürdüğü gözlemlenmiştir. Farklı oranlarda hazırlanan membranlarda en iyi akı %50 PVP-%50 kitosan, %50 PVP-%50 HEC ve %70 HEC-%30 kitosan membranlarında elde edilmiş olup sırasıyla akılar 2,404, 2,164 ve 1,418 kg/m².h olarak bulunmuştur. Hazırlanan karışım membranlarında en iyi seçicilik %50 PVP-%50 HEC membranı kullanılarak 50 °C'de %10 metanol içeren beslemede 38,56 olarak bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada akıların yüksek fakat seçiciliğin düşük olduğu tespit edilmiştir. Membranın seçiciliği çapraz bağlama yapılarak artırılacağı ön görülmüştür [57].

Moulik ve diğ. [96] tarafından yapılan bu çalışmada, metanol/tolüen organik karışımından metanolü ayırmak için tetraetil ortasilikat (TEOS) ile çapraz bağlanmış kitosan-politetrafloroetilen kompozit membranları hazırlanmıştır. Kullanılan çapraz bağ ajanı sayesinde membranın şişme derecesi azaltılmış ve ayırma faktörü artırılmıştır. TEOS ile çapraz bağlanan kompozit membranlarda oluşan iyonik, kovalent ve hidrojen bağları sayesinde membranın stabilitesinin arttığı gözlenmiştir. Artan TEOS konsantrasyonuyla birlikte metanolün akısının azaldığı, seçiciliğin arttığı tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada hem çapraz bağlı hem de çapraz bağımsız membranda şişme testi yapılmıştır. Şişme testinde farklı oranlarda metanol içeren çözeltiler kullanılmıştır. Metanolün miktarının artmasıyla beraber polimer matriks içindeki serbest hacim de artmıştır. Artan serbest hacimle birlikte membranın ayırma faktöründe azalma meydana gelmiştir. Çapraz bağlı membran, ağırlıkça %68 metanolden oluşan azeotropik besleme bileşimi için 0,13 kg/m²h'lık bir akı ve 58,4'lük ayırma faktörü sergilemiştir.

Zhang ve diğ. [97] kitosan/PVP-silika bazlı hibrit membranlar hazırlamış ve bu membranları kullanarak etilen glikol/metanol azeotropundan metanolü ayırmaya çalışmışlardır. Hazırlanan membranların fiziko kimyasal ve morfolojik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Hazırlanan membranlar saf kitosan membranlarla kıyaslandığında düşük kristallik derecesine ve yüksek termal stabiliteye sahip olduğu tespit edilmiştir. PVP/kitosan içeren membranlara silika katıldığında polimer zincir hareketliliğinde azalma meydana gelmiş ve böylece membranın mekanik stabilitesi artmıştır. En iyi akı ve seçicilik, ağırlıkça %7,77 PVP ve ağırlıkça %14,52 TEOS içeren membranda rastlanmış olup bu değerler sırasıyla 0,119 kg/m²h ve 1899 olarak bulunmuştur [97].

Nawavi ve diğ. [98] kitosan/polivinil alkol kompozit membranları hazırlamış ve MTBE/metanol azeotrop karışımını ayırmaya çalışmışlardır. Farklı besleme konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve hazırlanan membranlar test edilmiştir. Beslemedeki metanol konsantrasyonunun artmasıyla birlikte polimer zincirleri daha esnek hale gelmiş ve membran şişme derecesi artmıştır. Şişme derecesinin artmasıyla moleküllerin difüze olacağı alanda artmıştır. Beslemedeki metanol konsantrasyonunun artmasıyla birlikte akıda artış olduğu gözlemlenmiştir. 50 °C'de yapılan deneyde en yüksek akı ve seçicilik değerleri sırasıyla 66,92 g/m²h ve 81 olarak bulunmuştur [98].

Zhang ve diğ.'nin [99] yaptığı çalışmada, metanol-etilen glikol (EG) karışımlarının pervaporasyonla ayırmak için kitosan, polivinilpirolidon (PVP) ve 1,2-bis (trietoksisilil) etandan (BTEE) hazırlanan yeni organik-inorganik hibrit membranlar kullanılmıştır. Hibrid membranlarda kitosan ve BTEE arasında yoğunlaşma yoluyla moleküler ölçekte yarı iç içe geçen bir ağ yapısı oluşturulmuştur. Hazırlanan membranların saf PVP/kitosan membranlara göre daha yoğun polimer zincirlerine ve daha yüksek mukavemete sahip olduğu tespit edilmiştir. BTEE'nin eklenmesiyle metanol/etilen glikol karışımında membranın şişme derecesi azalmış ve seçiciliği artmıştır. BTEE yüklemesinin artmasıyla birlikte metanol/etilen glikol seçiciliği önemli ölçüde artarken, membran dayanıklılığının azaldığı tespit edilmiştir. PVP, amid ve karbonil gruplarıyla hidrofilik bir özelliği sahip olmasından dolayı, membran içerisindeki miktarının artması akının artmasına, seçiciliğin azalmasına neden olmuştur. Besleme koşulları % 6 metanol içeren ve 60°C'de yapılan deneyde ayırma faktörü 6129 akı ise 42 g/m²h olarak bulunmuştur.

Zhu ve diğ.'nin [100] yaptığı çalışmada, polivinil alkol ve PVP'den oluşan polimer karışımı poliakrilonitril (PAN) ultrafiltrasyon destek tabakası üzerine dökülerek membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit membranlar gluteralehit ile çapraz bağlanmıştır. PVP miktarının artmasıyla birlikte akının arttığı seçiciliğin azaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte artan gluteralehit miktarıyla akının azaldığı seçiciliğin arttığı gözlemlenmiştir. Çalışmada en iyi ayırma performansı, DMC-metanolün azeotrop noktasında 50°C'de toplam akı 0,95 kg/m².h ve ayırma faktörü 68 olarak bulunmuştur.

Chen ve diğ.'nin [101] yaptığı çalışmada, silikotungstik asit hidrat (STA) /kitosan hibrit membranları hazırlanarak DMC/metanol azeotropu ayrılmaya çalışılmıştır. STA miktarının artmasıyla membranın hidrofilikliği artmış, kristallik derecesi azalmıştır. Kütlece %8'in altında kullanılan STA, membran içerisinde iyi bir dağılım göstermiş, artan STA miktarıyla birlikte membran şişme derecesi artmıştır. STA miktarı, beslemedeki metanol miktarı ve sıcaklığın pervaporasyon performansı üzerine etkisi incelenmiştir. STA miktarının artmasıyla seçiciliğinin arttığı akının azaldığı tespit edilmiştir. Besleme sıcaklığı ve beslemedeki metanol miktarının artmasıyla birlikte akının arttığı, seçiciliğin azaldığı tespit edilmiştir. En iyi akı ve ayırma faktörü, 50 °C'de ve beslemede %10 metanol olan deneyde, sırasıyla 1,163 kg/m²h ve 67,3 olarak bulunmuştur.

Yoshikawa ve diğ. (2002) HEC/agaroz (Aga) karışım membranları kullanarak MTBE/metanol azeotropunun ayrımını incelemişlerdir. Farklı oranlarda aga kullanılarak hazırlanan membranlarda, artan aga miktarıyla akının arttığı, seçiciliğin azaldığı tespit edilmiştir. Besleme sıcaklığı 30°C ve metanol konsantrasyonu %90 olduğunda akı ve seçicilik sırasıyla 854 g/m²h ve 41,7 olarak bulunmuştur [102].

Liu ve diğ.'nin [103] yaptığı çalışmada, dimetil karbonat/metanol azeotrop karışımının ayrılması için kitosan polimerine ZSM-5 zeolit katarak yeni matriks membranlar hazırlanmıştır. Artan zeolit miktarıyla birlikte membranın şişme derecesinin arttığı tespit edilmiştir. Bunun sebebi zeolit ve kitosan zincirleri arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Bu etkileşimle birlikte kitosan zincirleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimi zayıflar ve kitosan üzerindeki hidroksil grupların bir kısmı serbest hale gelir. Kitosan zincirlerinin daha gevşek paketlenmesine ve membranın kristalin yapısının bozulmasına sebep olur. Böylece kitosan polimeri daha esnek bir yapıya dönüşür. Aynı zamanda kitosanın kristalin yapısının bozulması membrandaki serbest hacim miktarını artırır. Böylece membranın şişme derecesi artmış olur. Ağırlıkça %5 zeolit içeren membranların pervaporasyon ayırma indisinin en iyi olduğu belirlenmiştir.

Gaalova ve diğ. [104] yaptığı çalışmada, polivinil alkol ve polidimetilsiloksan (PDMS) membranları kullanılarak trimetil borat-metanol azeotropu ayrılmaya çalışılmıştır. Hidrofilik bazlı (PVA) kullanılan membranlar PERVAP 4155-80, PERVAP 4155-40 ve PERVAP 4155-30 iken, hidrofobik bazlı (PDMS) olarak kullanılan membran PERVAP 4060'dır. Ticari olarak satılan membranlar dokusuz yüzey ve poliakrilonitril (PAN) tabakasıyla desteklenmiş ve üzerinde kalınlığı 1-5 µm olan aktif tabakadan oluşur. Aktif olarak tanımlanan tabaka polimeri oluşturan yani ayırmanın gerçekleştiği yüzeydir. Yapılan bu çalışmada en uzun deney 31 gün sürerken, en kısa deney 5 gün devam etmiştir. Deneyler 25 °C'de yapılmıştır. PERVAP 4155-80 membranı kullanılarak yapılan ayırma işlemi yaklaşık 1 ay kadar sürmüştür. 31 gün sonunda besleme içerisindeki trimetil borat konsantrasyonunda çok az artış gözlemlenmiştir. PERVAP- 4155-40 kullanılarak yapılan çalışmada ise 5. günden sonra beslemedeki TMB konsantrasyonunda çok az bir artış görülmüştür. Yapılan bu çalışmayla birlikte PERVAP 4155-80 ve PERVAP 4155-40'ın belirlenmiş deney koşulları altında TMB/metanol azeotrop karışımının ayrılması için uygun olmadığı tespit edilmiştir. PERVAP 4155-30 kullanılarak yapılan ayırma

işleminde tamamen farklı bir durum gözlemlenmiştir. 5 gün yapılan deney sonunda beslemedeki trimetil borat konsantrasyonu kütlece %40'tan %92'ye kadar yükselmiştir. PVA içeren membranlarda ortaya çıkan bu farklılık PVA zincirlerinin farklı çapraz bağlanmasıyla açıklanmıştır. PERVAP 4060 hidrofobik membran kullanılarak yapılan ayırma işleminde trimetil borat geçerken belli bir miktarda metanolün geçtiği tespit edilmiştir.

Li ve diğ. [105] biyoürün olan gliserol karbonat üretimini çalışmışlardır. Gliserol karbonat üretilirken yan ürün olarak oluşan metanol ve reaktantlardan fazla miktarda kullanılan dimetil karbonat azeotropik karışım oluşturmaktadır. Yapılan bu çalışmada pervaporasyonla metanol, gliserol, dimetil karbonat ve gliserol karbonattan oluşan çok bileşenli karışım ayırmaya çalışılmıştır. PERVAP 1255-30, PEVAP 4155-40, PERVAP 1255-50 ve PERVAP 4155-80 ticari membranları kullanılmış ve sıcaklığın (30, 45 ve 60 °C) ayırma performansına ve akıya olan etkisi incelenmiştir. Membranların, gliserol ve gliserol karbonatı tamamen reddettiği ve yüksek miktarda metanol içeren metanol-dimetil karbonat karışımını ayırdığı tespit edilmiştir. Kullanılan membranlarda tüm sıcaklık deneyleri için akılar büyükten küçüğe 1255-30>4155-40>1255-50>4155-80 şeklinde olduğu tespit edilmiştir. PVA bazlı 4155-80 membranın çapraz bağlama derecesi oldukça yüksek olduğundan sıcaklığın artmasıyla akıda değişikliğin olmadığı belirlenmiştir. PERVAP 4155-40 ve PERVAP 4155-80 membranı kullanılarak 60 °C'de yapılan deneylerde akı değerleri sırasıyla 960 kg/m²h ve 300 g/m²h olarak bulunmuştur. PERVAP- 4155-40 ve PERVAP 4155-80 kullanılarak yapılan deneylerde en iyi seçicilik değeri 30 °C'de yapılan deneyde bulunmuş olup sırasıyla 5 ve 9'dur. Yapılan bu çalışmada her membran için metanolün geçirgenliğinin dimetil karbonattan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu da membranın metanol ile daha fazla etkileşime sahip olduğunu göstermektedir. PVA'da bulunan hidroksil grupları yüksek polariteye sahip olan metanol ile hidrojen bağı oluşturmuş ve böylece metanolün geçişi artmıştır [105].

Lux ve diğ.'nin [106] yaptığı çalışmada, PERVAP 4155-30, PERVAP 4155-70 ve PERVAP 4155-80 ticari membranlar kullanılarak metanol/metil asetat karışımının pervaporasyonla ayırma işlemi incelenmiştir. Besleme sıcaklığı ve besleme konsantrasyonu parametre olarak seçilmiş ve akı ve ayırma performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Kullanılan membranlarda çapraz bağ derecesi en yüksek olan membran 4155-80 olup, en yüksek ayırma faktörü bu membranda gözlenmiştir. 50

°C’de yapılan ve beslemede %15 metanol içeren deney için ayırma faktörü 6,3 olarak bulunmuştur. Membranlardaki çapraz bağ oranının artmasıyla birlikte akınında azaldığı tespit edilmiştir. PERVAP 4155-80 membranı kullanılarak %91 metanol içeren karışım ayrıldığında akı değeri 0,8 g/m²h olarak bulunmuştur.

Li ve Luis [107] yaptıkları çalışmada, PERVAP 1255-30, PERVAP 4155-40, PERVAP 1255-50 ve PERVAP-4155-80 membranları kullanarak, metanol/metil asetat, bütanol/bütil asetat, etanol/etil asetat azeotropik karışımları ayırmaya çalışmışlardır. Besleme çözeltisi olarak 2 farklı karışım hazırlanmıştır. 1. karışım metil asetat, bütanol, bütil asetat ve metanolden oluşurken, 2. karışım etil asetat, metanol, metil asetat ve etanolden oluşmaktadır. Deneyler 30, 40, 50 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyler yapılmadan önce membranlar besleme çözeltisinin içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Membranların deneylerde kullanılacak kimyasallarla etkileşimini gözlemlemek için şişme testi yapılmıştır. En az şişme metil asetat ve etil asetat da gözlenmiştir. 4155-40 membranının yüksek sıcaklıkta bütil asetatı da geçirdiği gözlemlenirken, 1255-50 ve 4155-80 membranları metil asetat, etil asetat ve bütil asetatı geçirmediği tespit edilmiştir. 4155-80 ve 1255-50 membranlarının diğer iki membrana kıyasla serbest hacimleri daha düşük olmasından dolayı sadece alkolleri geçirirken ester geçişine izin vermemiştir [107].

2.3 Üleksitin Çözünmesi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bor minerallerinin farklı reaktifler kullanılarak çözdürülmesi ile ilgili literatürde yapılmış birçok araştırma mevcuttur. Üleksit ve kalsine üleksit kullanılarak hidroklorik asit, sülfürik asit, asetik asit vb. çözeltileriyle çözünme reaksiyonları incelenmiş ve uygun kinetik model seçilmiştir. Üleksit cevheri kullanılarak yapılan çalışmalarda karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan hammaddenin tanecik boyutu, asit konsantrasyonu ve katı sıvı oranı gibi parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Kocakerim ve diğ. [108] üleksitin CO₂ ile doyurulmuş sulardaki çözünme kinetiğini incelemiş, sıcaklığın ve tane boyutunun çözünme üzerine etkisini gözlemlemişlerdir. Yapılan çalışmada cevher 75, 150 ve 300 °C’ye kadar kalsine edilmiş olup, en iyi çözünmenin ise 150 °C’de kalsine edilen cevherde olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada aktivasyon enerjisi 51,7 kJ/mol olarak bulunmuştur [108].

Künkül ve diğ. [109] üleksitin karbondioksitle doyun amonyak çözeltilerinde çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Amonyak konsantrasyonu, tane boyutu, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve karbondioksit akış hızı parametre olarak incelenmiş, üleksitin atmosferik koşullarda karbondioksit çözeltilerinde tamamen çözünebileceği gösterilmiştir. Çözünürlüğün amonyak konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığıyla arttığı, katı/sıvı oranı ve tane boyutunun artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Karbondioksit akış hızının ve karıştırma hızının etkin olmadığı gözlemlenmiştir. Üleksitin çözünme hızının yalancı homojen 1. derece reaksiyon modeli ile tanımlanabileceği belirlenmiş olup, aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 55 kJ/mol bulunmuştur.

Kuşlu ve diğ.[110] kesikli reaktörde karbondioksit ile doyurulmuş boraks pentahidrat çözeltilerinde üleksitin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, CO₂ akış hızı, katı/sıvı oranı ve tanecik boyutu parametre olarak seçilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ve katı sıvı oranının azalmasıyla birlikte üleksitin çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir. Karıştırma hızının çözünürlük üzerinde etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda aktivasyon enerjisi 42,5 kJ/mol ve çözünme prosesi kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Üleksitin çözünme kinetiğiyle ilgili farklı ortamlarda yapılan diğer çalışmalar Çizelge 2.1'de verilmiştir. Yapılan bu çalışmalara göre, çözünmenin sıcaklık ve asit konsantrasyonunun artmasıyla arttığı, tane boyutu ve katı-sıvı oranının artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 2.1 : Üleksit cevherinin çözünme kinetiğiyle ilgili yapılan çalışmalar.

Referans	Kullanılan Reaktif	Hız Kontrol Basamağı	Aktivasyon Enerjisi
Karagöz ve diğ. (2018) [111]	Suyla doyrulmuş SO ₂	Kül filminden difüzyon kontrolü	6196 J/mol
Demirkıran ve diğ. (2013) [112]	Amonyum asetat	Kimyasal reaksiyon kontrolü	41,5 kJ/mol
Demirkıran ve Künkül (2011) [113]	Amonyum karbonat	Yalancı 1. derece homejen reaksiyon modeli	53,06 kJ/mol
Demirkıran (2009) [114]	Amonyum nitrat	Kimyasal reaksiyon kontrolü	58,2 kJ/mol
Ekmekyapar ve diğ. (2008) [115]	Asetik asit	Yüzey kimyasal reaksiyonu	55,8 kJ/mol.
Demirkıran (2008) [116]	Amonyum asetat	Kimyasal reaksiyon kontrolü	55,7 kJ/mol
Demirkıran ve Künkül (2008) [117]	Amonyum klorid	Yalancı 2. derece homejen reaksiyon modeli	64,3 kJ/mol
Demirkıran ve Künkül (2007) [118]	Perklorik asit	Avrami model	19,12 kJ/mol
Künkül ve Demirkıran (2007) [119]	Amonyum karbonat	Yalancı 1. derece homejen reaksiyon modeli	35,3 kJ/mol.
Küçük ve Kocakerim (2005) [120]	Kükürtdioksitle doyrulmuş su	Kimyasal reaksiyon kontrolü	49,87 kJ/mol
Alkan ve diğ. (2004) [121]	Okzalik asit	Kül filminden Difüzyon kontrolü	7,20 kcal/mol
Künkül ve diğ. (2003) [122]	Amonyum sülfat	Kül filminden Heterojen difüzyon kontrol	83,5 kJ/mol
Tunç ve diğ. (2001) [123]	Sülfürik asit	Avrami	-
Alkan ve diğ. (2000) [124]	EDTA	Kimyasal reaksiyon kontrolü	35,95 kJ/mol
Tekin ve diğ. (1998) [125]	Amonyum klorid	Kimyasal reaksiyon kontrolü	80 kJ mol
Künkül ve diğ. (1997) [126]	Sülfürik asit	1. derece homojen reaksiyon modeli	57,3 kJ/mol

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 DeneYlerde Kullanılan Kimyasallar

- Saf Üleksit: Bigadiç Eti Maden İşletmelerinden temin edilmiştir.
- Karbondioksit gazı (CO₂): Teknik saflıkta olup, Asalgaz firmasından temin edilmiştir.
- Trimetil Borat (B(OCH₃)₃): %99,9 saflıkta olup, Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.
- Metanol (CH₃OH) : %99,9 saflıkta olup, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Mannitol: %98 saflıkta olup, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Hidroklorik asit (HCl): %37 saflıktaki hidroklorik asit Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Nitrik asit (HNO₃): % 70 saflıktaki nitrik asit Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Kalsiyum sülfat (CaSO₄) %99,9 saflıkta olup, Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Kalsiyum klorür (CaCl₂): %99 saflıkta olup, Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Propiyonik asit (C₃H₆O₂): %99 saflıkta olup, Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Hidroksi etil selüloz: Viskositesi 80-125 cp olup, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Polivinil pirolidin: 360,000 molekül ağırlığına sahip olup, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Kitosan: Yüksek polimer ağırlığına sahip olup, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.
- Asetik asit (CH₃COOH) :%99,9 saflıkta olup, Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.

- İzopropil alkol (C_3H_8O): %99,5 saflıkta olup, Fischer Scientific firmasından temin edilmiştir.
- Fosforik asit (H_3PO_4): %85 saflıkta olup, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.1.1 Üleksit mineralinin hazırlanması

Deneyleerde kullanılan üleksit minerali, Bigadiç Eti Maden İşletmeleri Acep üleksit ocağından temiz ve iri kristaller olacak şekilde seçilerek alınmıştır. Temin edilen mineral üzerinde ilk olarak yapılan işlem, kristal yüzeylerde bulunan kil gibi saflıkların uygun bir fırça yardımıyla temizlenmesi olmuştur. Daha sonra mineral neminin, laboratuvar atmosferi ile dengelenmesi için 7 gün laboratuvarında uygun bir zemin üzerine serilerek bekletildikten sonra, Fritsch marka titreşimli disk öğütücünde öğütülerek, ASTM standartlarına uygun eleklerle $-106+75 \mu m$, $-154+106 \mu m$ ve $-212+154 \mu m$ 'lik tane boyutlarına ayrılmıştır. Öğütülmüş minerallerde açıkta bekletilmiş ve zamanla ağırlığında bir değişikliğin olmadığı görülünce dirdörtgen ve kare yöntemi kullanılarak hem cevherin homojen bir şekilde karışması sağlanmış hem de analiz için örnek alınmıştır.

Deneysel çalışmalarda kalsine üleksit minerali de kullanılmıştır. Kalsinasyon işlemi, $-154+106 \mu m$ tane boyutuna sahip üleksit kullanılarak $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $160 \text{ }^\circ\text{C}$ olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Mineralden 10 gram alınmış ve 10 cm çapında cam petri kabına konularak Memmert marka etüvde kalsinasyona tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sonunda petri kutuları etüvden çıkartılıp desikatöre alınmış ve sabit tartıma getirilmiştir. Kalsinasyon işleminde meydana gelen kütle kaybı denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{kütle kaybı} = \frac{(m_0 - m)}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Verilen eşitlikte m_0 kalsinasyon öncesi mineralin kütesini, m ise kalsinasyon sonrası mineralin kütesini temsil etmektedir. Kalsinasyon işlemi izotermal şartlarda 1-12 saat aralığında gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon deneylerinde 4 saat sonunda kütle kaybında önemli bir değişiklik olmadığı için kalsinasyon işleminin bu sürede tamamlandığı kabul edilerek, çözdürme deneylerinde kullanılan üleksit 4 saat süre ile kalsine edilmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Çözdürme çalışmaları

Çözdürme deneyleri, üleksit ve kalsine üleksit minerali kullanılarak 450 ml hacimli BUCHi marka laboratuvar tipi basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktör mekanik karıştırıcıyla donatılmış olup, sıcaklık ve basınç değerleri anlık ölçülebilmektedir. Çözme işlemlerinin yapıldığı düzenek Şekil 3.1’de verilmiştir. Belirlenen katı/sıvı oranına uygun miktarda üleksit ve metanol reaktöre konulmuştur. Reaktör muhtevasının sıcaklığı istenilen değere ulaştığında, reaktör içerisine CO₂ gazı gönderilip basınç istenilen seviyeye getirilerek deneyler başlatılmıştır. Deney süresi sonunda sistem durdurulmuş ve karışımın sıcaklığı reaktörün etrafında suyun geçmesine olanak sağlayan ceket vasıtasıyla musluk suyu kullanılarak 35 °C’ye soğutulmuştur. Reaktörden alınan karışım hızlı bir şekilde yaklaşık 100 mbar vakum altında filtre edilmiştir.



Şekil 3.1 : Çözünme deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği.

3.2.1.1 Çözünme deneylerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri

Basıncılı reaktörde üleksit ve kalsine üleksit minerallerinin metanollü ortamda CO₂ ile çözdürülmesinde Taguchi metodu kullanılarak optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

Çözdürme işlemlerinde kullanılan parametre ve değerlerini belirlemek için ön deneyler yapılmıştır. Ön deneylerde -154+106 µm tane boyutunda üleksit minerali

kullanılmış olup, deneylerde karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı sabit tutulmuştur. Farklı parametreler kullanılarak yapılan ön deneyler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Ön deneme koşulları.

Ön deneme koşulları	
50 °C, 10 bar, 20 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	
50 °C, 10 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	
80 °C, 10 bar, 20 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	
100 °C, 10 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	
100 °C, 20 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	
100 °C, 30 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	
140 °C, 10 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	

Ön denemelerde elde edilen sıvı numunelerdeki %B₂O₃ oranlarına göre optimizasyon deneylerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri belirlenmiştir.

Saf üleksit ve kalsine üleksit kullanılarak yapılan optimizasyon deneylerinde incelenen parametreler ve seviyeleri sırasıyla Çizelge 3.2 ve 3.3’te verilmiştir. Optimizasyon deneyleri L18 ortogonal dizine göre gerçekleştirilmiş olup, deney planı Çizelge 3.4’te verilmiştir. Çözünme prosesinde kontrol edilemeyen etkileri tespit etmek için deneyler farklı zamanlarda olmak üzere iki defa tekrarlanmıştır.

Çizelge 3.2 : Üleksit kullanılarak yapılan deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri.

	Parametreler	Parametre Seviyeleri		
		1	2	3
A	Karıştırma hızı (rpm)	500	750	-
B	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	80	120	140
C	Basınç (bar)	10	20	30
D	Katı/sıvı oranı (g/ml)	5/100	10/100	20/100
E	Reaksiyon süresi (dakika)	20	40	60
F	Tane boyu (µm)	-212+154	-154+106	-106+75

Çizelge 3.3 : Kalsine üleksit kullanılarak yapılan deneylerde kullanılan parametreler ve seviyeleri.

	Parametreler	Parametre Seviyeleri		
		1	2	3
A	Karıştırma hızı (rpm)	500	750	-
B	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	80	120	140
C	Basınç (bar)	10	20	30
D	Katı/sıvı oranı (g/ml)	10/100	15/100	20/100
E	Reaksiyon süresi (dakika)	20	40	60
F	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	100	120	140

Çizelge 3.4 : L18 ortogonal düzene göre deney planı.

Deney No	A	B	C	D	E	F
1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2
5	1	2	2	2	3	3
6	1	2	3	3	1	1
7	1	3	1	2	1	3
8	1	3	2	3	2	1
9	1	3	3	1	3	2
10	2	1	1	3	3	2
11	2	1	2	1	1	3
12	2	1	3	2	2	1
13	2	2	1	2	3	1
14	2	2	2	3	1	2
15	2	2	3	1	2	3
16	2	3	1	3	2	3
17	2	3	2	1	3	1
18	2	3	3	2	1	2

3.2.2 Trimetil borat-metanol azeotrop üretimi

Trimetil borat-metanol azeotrop üretim deneyleri; 250 ml'lik distilasyon balonu, vigreux tip distilasyon kolonu, soğutlamalı sirkülatörle (Juloba marka) donatılmış düz geri soğutucu ve manyetik karıştırıcı (Heildoph marka) üzerine konumlandırılmış su banyosundan oluşan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü düzenek Şekil 3.2'de verilmiştir. Azeotrop üretimi için hem normal üleksit hem de kalsine üleksit kullanılarak optimum deney koşullarında basınçlı reaktörde deneyler yapılmıştır. Reaktörden alınan karışım filtre edildikten sonra distilasyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon aşamasında hem B_2O_3 çözünmesini artırmak, hem de distilasyon esnasında borat oluşumunu önlemek için propiyonik asit kullanılmıştır. Farklı katı/sıvı oranlarında deneyler yapılmış olup, TMB-metanol azeotrop verimini artırmak için, distilasyonda kurutucu olarak $CaSO_4$ ve $CaCl_2$ kullanılmıştır.

Distilasyon deneylerinde, reaktörden alınıp filtre edilen süzüntü, balona ilave edilerek Şekil 3.2'de verilen deney düzeneği kurulmuştur. Karışımın sıcaklığını istenilen seviyede tutmak için su banyosu kullanılmıştır. Su banyosunun sıcaklığı 69 °C'ye ayarlanarak çözelti ısıtılmıştır. Yapılan bu çalışmada, 4 farklı sıcaklık

aralığında ürün toplanmıştır. İlk distilat damlası 46 °C’de alınmış ve TMB-metanol azeotrop kaynama sıcaklığına (54 °C) kadar toplanmıştır. Diğer ürünler 54-58 °C, 58-62 °C ve 62-65 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklık aralığında toplanmıştır. Deney düzeneğinde geri soğutucudan geçen suyun sıcaklığı 5 °C olarak ayarlanmıştır. Trimetil borat havayla temas halinde olduğunda havadan nem alarak kolayca bozunabildiği için ürünler, kapalı olacak şekilde soğuk su içerisinde bulunan balonda toplanmıştır.



Şekil 3.2 : Distilasyon deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği.

3.2.3 Pervaporasyon ile trimetil borat-metanol azeotropu ayırma deneyleri

3.2.3.1 Membranların hazırlanması

Deneylerde kullanılan membranlar polivinil pirolidin (PVP), kitosan ve hidroksi etil selüloz (HEC) polimerlerinden hazırlanmıştır. İlk olarak ağırlıkça % 5 HEC, %6 PVP ve %1,5 kitosan içeren su-polimer karıştırıldıktan sonra, polimerin su içerisinde tamamen çözünmesi için oda sıcaklığında 12 saat boyunca Heidolph marka manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Kitosan polimerinin çözünmesi için su miktarının hacimce %2’si kadar asetik asit eklenmiştir. Bu polimer çözeltileri kullanılarak PVP-HEC ve PVP-kitosan ikili membran çözeltileri hazırlanmıştır. İkili karışımlar

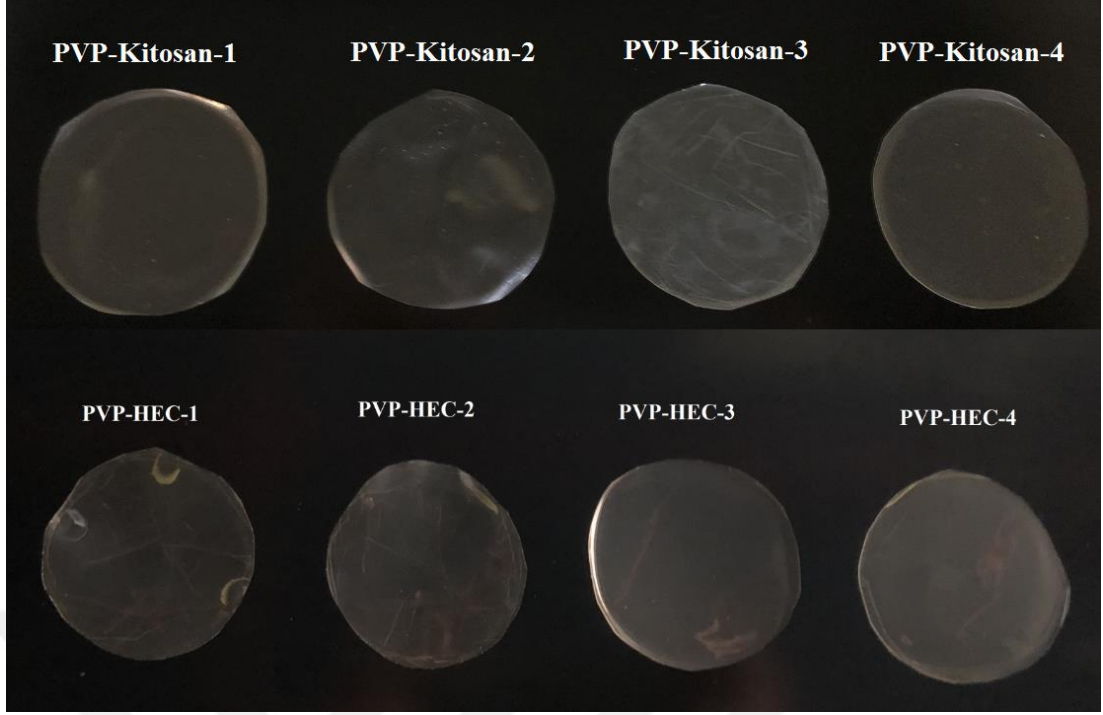
ağırlıkça farklı oranlarda PVP çözeltisi içerecek şekilde (%10 PVP, %30 PVP, %50 PVP ve %70 PVP) hazırlanmıştır. Örneğin %10'luk PVP içeren membran çözeltisi (PVP-HEC için) 10 gram PVP çözeltisiyle 90 gram HEC çözeltisi karıştırılarak oluşturulmuştur. Hazırlanan membranların içerdiği polimer konsantrasyonları Çizelge 3.5'te verilmiştir. İkili karışımlar 3 saat dinlendirildikten sonra, polimetil metakrilat (PMMA) yüzeye dökülmüş ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Yapılan pervaporasyon deneyleri sonucunda her iki polimer karışımı içinde seçicilik değeri yüksek olan membranlar belirlenip çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlama işleminde hacimce %90 izopropil alkol, %10 su ve 3,5 mL fosforik asit içeren çözelti kullanılmıştır. Membranlar çapraz bağ çözeltisi içinde oda sıcaklığında 3 saat bekletildikten sonra, saf su ile yıkanmış ve ardından 80 °C'de etüvde 4 saat kurumaya bırakılmıştır [127]. Şekil 3.3'te hazırlanan membranlar verilmiştir.

Çizelge 3.5 : PVP, kitosan ve HEC polimeri kullanılarak hazırlanan membran içerikleri.

Membran Adı	PVP oranı	HEC oranı	Kitosan oranı
PVP-Kitosan-1 (%10 PVP-%90 Kitosan)	%0,6		%1,35
PVP-Kitosan-2 (%30 PVP-%70 Kitosan)	%1,8	-	%1,05
PVP-Kitosan-3 (%50 PVP-%50 Kitosan)	%3	-	%0,75
PVP-Kitosan-4 (%70 PVP-%30 Kitosan)	%4,2	-	%0,45
PVP-HEC-1 (%10 PVP-%90 HEC)	%0,6	%4,5	-
PVP-HEC-2 (%30 PVP-%70 HEC)	%1,8	%3,5	-
PVP-HEC-3 (%50 PVP-%50 HEC)	%3	%2,5	-
PVP-HEC-4 (%70 PVP-%30 HEC)	%4,2	%1,5	-

Ayırma deneylerinde ticari olarak satılan PERVAP 4155-40 ve PERVAP 4155-80 membranları da kullanılmıştır. Ticari olarak satılan bu membranlar üç katmandan oluşmaktadır. Üst katman 0,5-5 µm kalınlığında PVA içeren bölge olup, membranın aktif tabakasıdır. Orta tabaka poliakrilonitrilden yapılmış 70-100 µm kalınlığında gözenekli bir destekten oluşur. Alt kısmında ise 100-150 µm kalınlığında polifenil sülfid polimerinden yapılmış mekanik destek tabakasından oluşmaktadır. Membranlarda kullanılan PVA miktarı ve çapraz bağlanma derecesi farklılık göstermektedir. Membranın son iki rakamı arttıkça membran çapraz bağ derecesinin arttığı bilinmektedir. Kullanılan bu membranlarda 4155-80 membranının çapraz bağ derecesi daha yüksektir [50].



Şekil 3.3 : Pervaporasyon deneyleri için hazırlanan membranlar.

3.2.3.2 Membranların şişme testleri

Hazırlanan membranların trimetil borat ve metanol ile etkileşimini gözlemlemek için oda sıcaklığında şişme testi deneyleri yapılmıştır. Membranlar 2cmx2cm boyutlarında iki adet kesilmiş ve kuru ağırlıklarını belirlemek için analitik terazide tartılmıştır. Kesilen membranlardan bir tanesi saf metanol, diğeri de %75 trimetil borat-metanol azeotropu içeren petri kaplarına konulmuştur. Belirli zaman aralıklarında membranlar çözülden çıkarılıp filtre kâğıdıyla üzerindeki çözelti alınarak analitik terazide tartılmıştır. Bu işlem, membranın ağırlığı sabit kalana kadar devam edilmiştir. Şişme derecesi denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

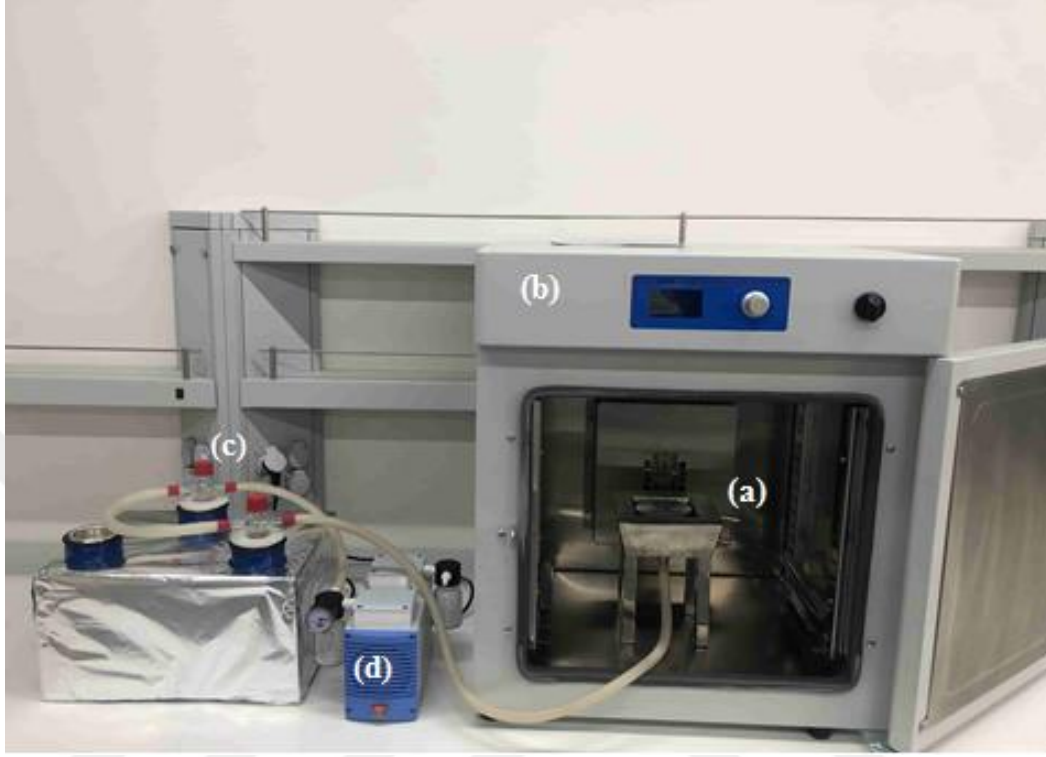
$$\text{ŞD} = \frac{M_s - M_k}{M_k} \times 100 \quad (3.2)$$

Verilen denklemde M_s şişmiş membranın ağırlığını, M_k kuru membran ağırlığını temsil eder.

3.2.3.3 Pervaporasyon deneyleri

Pervaporasyon deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.4'te verilmiştir. Deneysel düzeneği 9.6 cm² efektif membran alanına sahip ve ayırma işleminin gerçekleştiği iki parçadan oluşan çelik hücre (a), besleme çözeltisinin sıcaklığını

sabit tutmak için etüv (b), geçen ürün akımını yoğunlaştırmak için içerisinde sıvı azot bulunan kapanlar (c) ve sistemin vakum altında çalışmasını sağlayan vakum pompasından (d) oluşmaktadır.

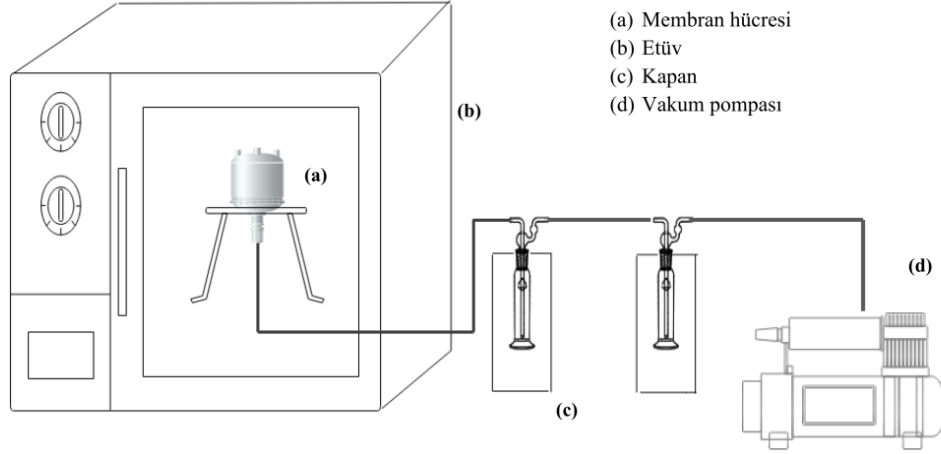


Şekil 3.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan laboratuvar ölçekli pervaporasyon ünitesi.

Deneysel çalışmalarda paslanmaz çelikten yapılmış ve 2 parçadan oluşan hücre deney boyunca sıcaklığın sabit kalması için etüv içine konumlandırılmıştır. Membranlar kesilerek iki bölümden oluşan hücreye yerleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda 30 ml çözelti kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaları sırasında membran hücresinin besleme tarafı atmosfere tamamen kapatılmış olup, permeat tarafına 10 mbar vakum uygulanmıştır. Vakumdan dolayı buharlaşan alt ürün sıvı azot dolu devarların içerisine yerleştirilen kapanlarda yoğunlaştırılarak tekrar sıvı olarak elde edilmiştir. Şekil 3.5'te sistemin bölümleri ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda sentetik olarak hazırlanan ve yaklaşık %75 trimetil borat içeren çözelti ve distilasyon deneylerinin ilk sıcaklık aralığında (46-54 °C) toplanan ve yaklaşık olarak %74 trimetil borat içeren çözelti kullanılmıştır.

Besleme sıcaklığının, besleme konsantrasyonunun ve karışım membranlarının pervaporasyon ayırma performansına etkisi incelenmiştir.



Şekil 3.5 : Pervaporasyon deney düzeneği.

3.3 Analiz Yöntemleri

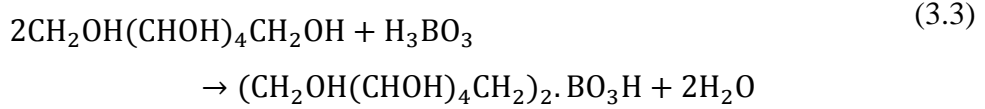
3.3.1 Üleksit mineralinin analizi

Kimyasal analiz

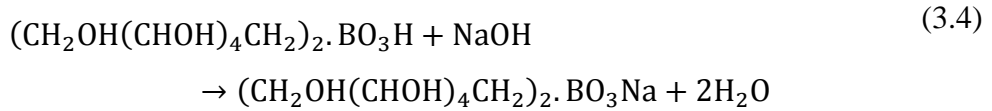
Bigadiç Eti maden işletmelerinden temin edilen mineral tane boyutlarına ayrıldıktan sonra belli bir miktar tartılarak % 5'lik HCl çözeltisinde çözülmüş, 250 ml'ye seyreltilerek stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler belirli oranlarda %1'lik nitrik asit çözeltisiyle seyreltilerek Ca, Na, Si, Mg, Al, SO₄ ve Fe analizleri Perkin Elmer marka ICP-OES cihazı (indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi) kullanılarak yapılmıştır.

B₂O₃ analizi

Mineral analizi için hazırlanan çözeltilerden belli hacimde numuneler alınarak B₂O₃ analizi volumetrik yöntemle yapılmıştır. B₂O₃ çözeltide H₃BO₃ şeklinde bulunmaktadır. H₃BO₃ sulu çözeltilerde zayıf asidik özellik gösterdiği için, doğrudan bir baz çözeltisiyle titrasyonu mümkün değildir. Borik asit çözeltisi bir organik polialkol ile borik asit-poliol kompleksine dönüştürülerek daha kuvvetli bir asit elde edildikten sonra titrasyon işlemi yapılabilir [128]. Bu çalışmada B₂O₃ analizinde mannitol kullanılarak borik asit-mannitol kompleksi oluşturulmuştur. Borik asit 2 mannitol molekülü ile kompleks oluşturur. Reaksiyon adımları denklem 3.3 ve 3.4'te verilmiştir.



Tek protonu serbest hale gelen borik asit, ayarlı bir sodyum hidroksit çözeltisiyle titrasyonu yapılabilir. Titrasyon esnasında gerçekleşen reaksiyon denklem 3.4'te verilmiştir.



Böylece 1 eşdeğer gram sodyum hidroksit, 1 mol borik asite karşılık gelir. B_2O_3 tayini için, belli bir miktar çözelti alınıp üzerine 100 ml saf su konulmuş ve pH'sı 7,6'ya ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanan çözelti içerisine mannitol ilave edilip düşen pH değeri tekrar 7,6'ya gelene kadar ayarlı sodyum hidroksitle titre edilmiştir. Harcanan sodyum hidroksit miktarı üzerinden numune içerisindeki B_2O_3 miktarı hesaplanmıştır.

Mineralojik analiz

XRD analizi, kristal yapıda olan malzemelerin karakterizasyonu için kullanılan bir yöntemdir. Üleksitin mineralojik analizi için XRD analizi yapılmıştır. Üleksit mineralinin XRD analizleri Rigaku Ultima-IV X-Işını toz Kırınım difraktometresi ile yapılmıştır. Toz halindeki numune X-ışını toz difraktometresinde $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, Cu X-ışın tüp, 40 KV/30 mA, dalga boyu 1 derece/dak. tarama hızı şartlarında incelenmiştir.

FTIR

Üleksit mineralindeki fonksiyonel grupların ve bağ yapılarının belirlenmesi için FTIR analizi yapılmıştır. FTIR analizi, Perkinelmer FTIR spektrofotometreyle, 4000-450 cm^{-1} bant aralığında incelenmiştir.

Termal analiz

Sıcaklığın fonksiyonu olarak üleksitin fiziksel ve kimyasal yapısında meydana gelen değişimi tespit etmek için termogravimetrik analiz (TGA-DTA) yapılmıştır. Analiz Q600 DTA/TG cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Analizler azot atmosferinde 100 ml/

dak. sabit akış hızında, 30-900 °C sıcaklık aralığında 5 °C/dak. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2 Çözme deneylerinde elde edilen numunelerin analizi

Çözme deneylerinde elde edilen sıvı ve katı numunelerin B₂O₃ analizleri titrasyonla yapılırken, Ca ve Na içerikleri ICP OES'le belirlenmiştir.

Optimizasyon deneylerinde, optimum çalışma koşullarında elde edilen katı numunelerin kristal yapısını ve fonksiyonel gruplarını araştırmak için sırasıyla XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır.

Taramalı elektron mikroskopu ile elde edilen katı numunelerin morfolojik özellikleri incelenmiştir. SEM analizleri ZEISS marka taramalı elektron mikroskop ile yapılmıştır.

3.3.3 Distilasyon ve pervaporasyon deneylerinde elde edilen numunelerin analizi

Deneysel sonucunda elde edilen katı numunelerin Ca, Na içeriği ICP-OES cihazıyla, sıvı ve katı numunelerin B₂O₃ analizleri volumetrik yöntemle yapılmıştır.

Distilasyon deneylerinde elde edilen sıvı numunelerin fonksiyonel gruplarının tayini Perkin elmer marka FTIR cihazıyla 4000-450 cm⁻¹ bant aralığında incelenmiştir.

Yoğunluk

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan trimetil borat-metanol çözeltileri kullanılarak yoğunluk konsantrasyon grafiği oluşturulmuştur. Yoğunluk piknometre kullanılarak ölçülmüştür. Distilasyon deneylerinde üst ürün olarak 4 farklı sıcaklık aralığında toplanan distilatların yoğunlukları belirlenmiş ve kalibrasyon grafiği kullanılarak konsantrasyonları tespit edilmiştir.

Gaz kromatografisi

Distilasyonda ve pervaporasyonda elde edilen numunelerin saflığını belirlemek için Shimadzu marka GC-2014AF model gaz kromatografisi kullanılmıştır. Analizlerde alev iyonlaşma dedektörü ve RTX-5 (30m-0.25 mmID-0.25µm df) ayırma kolonu kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve GC'de analiz edilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Cihazın çalışma koşulları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 : Gaz kromatografisi çalışma şartları.

Uygulanan işlem	Çalışma koşulu
Taşıyıcı gaz	Azot
Dedektör sıcaklığı	220 °C
Kolon sıcaklığı	30 °C'de 1 dak., 2°C/dak. hızla 70 °C'ye 5°C/dak. hızla 90°C'ye, 90°C'de 1 dak. 20°C/dak. hızla 220 °C'ye
Enjektör miktarı	0.1 µl

3.3.4 Membranların karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskopu ile, hazırlanan membranların morfolojik özellikleri ve kesit görüntüleri incelenmiştir. SEM analizleri ZEISS marka taramalı elektron mikroskop ile yapılmıştır. Kesit görüntüsü için numuneler sıvı azot ile kırılmış ve vakum altında altın ile kaplanarak analize hazırlanmıştır.

Hazırlanan membranların fonksiyonel gruplarını belirlemek için FTIR analizi yapılmıştır. Analizler 4000-450 cm^{-1} bant aralığında Perkin Elmer FTIR spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir.

Membranların termal kararlılıklarını tespit etmek için TA/SDT650 markalı Termogravimetrik (TGA) analiz cihazı kullanılmıştır. Analizler, 25 °C'den 700 °C'ye kadar azot gazı altında 10 °C/dak. ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan karışım membranlarının kristal yapılarındaki değişimleri belirlemek için XRD analizi yapılmıştır. Analiz 5-50 derece tarama aralığında ve 0,02°/dak. tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Membranların hidrofilitesi, Attension/Theta lite marka temas açısı cihazı kullanılarak damla yayılımı (Sessile Drop) prosesiyle oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Cihaz üzerinde numune koyulan yere yerleştirilen membranlar özel şırıngadan damlatılan suyun oluşturduğu temas açısının ölçümü, bir kamera yardımıyla alınan görüntü üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ortalama 4,25 µl sıvı damlatılarak yapılan temas açısı ölçümleri 3 defa tekrarlanmış ve ortalama değer alınmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Mineral Analizi

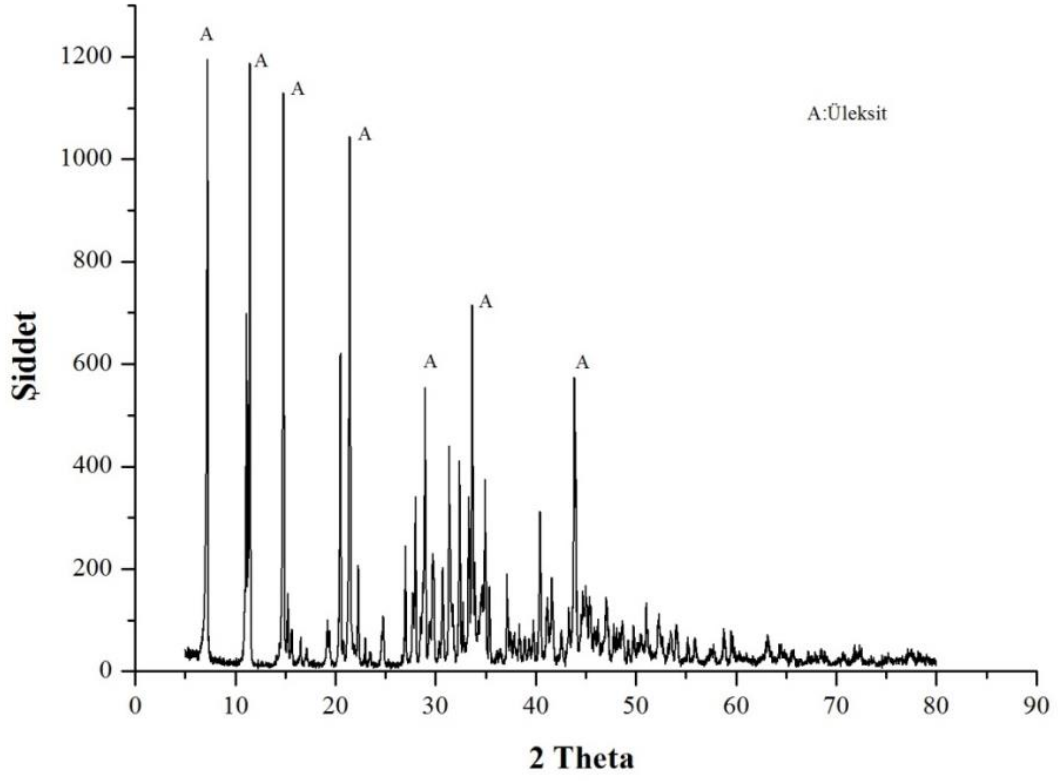
Eti maden işletmelerinden temin edilen üleksit minerali öğütülerek farklı tane boyutlarına ayrılmış ve kimyasal analizi yapılmıştır. Mineral için yapılan kimyasal analiz sonucu Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çalışmalarda kullanılan mineral %96’nın üzerinde üleksit içermektedir.

Çizelge 4.1 : Üleksit mineralinin kimyasal analizi.

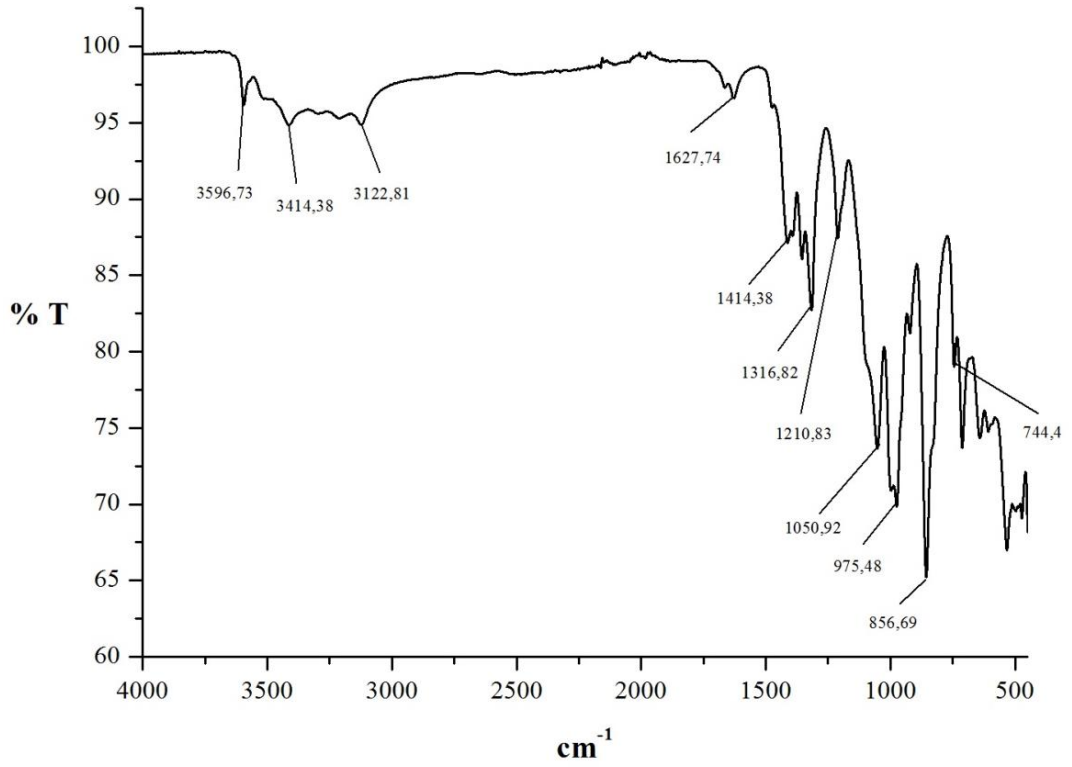
Mineral	Yüzde Bileşenler (%)							
	B ₂ O ₃	Ca	Na	Si	Mg	Al	SO ₄	Fe
-106+75 µm	41,58	9,86	4,99	0,025	0,046	0,003	0,388	0,006
-154+106 µm	41,10	9,56	4,97	0,019	0,039	0,003	0,426	0,006
-212+154 µm	41,90	9,38	4,98	0,016	0,049	0,003	0,643	0,006

Üleksit mineralinin X-ışını difraksiyon analiz sonucu Şekil 4.1’de verilmiştir. Literatürde yer alan üleksit mineraline ait XRD analizinde 7,22°, 11,44°, 14,8°,21,42° ve 33,7° de bulunan pikler üleksite aittir (JCPDS 83-1664). Üleksit mineralinin karakteristik piki ise 33,7° 2θ açısında yer almaktadır. Analiz edilen üleksitin, literatürde yer alan XRD analiziyle kıyaslandığında sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Üleksit mineralinin 4000-450 cm⁻¹ bant aralığında yapılan FTIR analizi Şekil 4.2’de verilmiştir. 3596,73 cm⁻¹, 3414,38 cm⁻¹ ve 3122,81 cm⁻¹’deki pikler OH’in gerilimini temsil etmektedir. 1665,74 cm⁻¹ ve 1627,74 cm⁻¹ ‘deki pikler sırasıyla H-O-H yapısının salınımını ve yapıdaki serbest suyu göstermektedir. 1414,38 cm⁻¹ deki pik BO₃ yapısında bulunan B-O bağının simetrik olmayan gerilimine aittir. 1356,66 cm⁻¹, 1316,82 cm⁻¹ ve 1210,83 cm⁻¹ ‘deki pikler OH’in düzlemsel eğilmesini gösterir. BO₄ yapısındaki, B-O bağının simetrik olmayan gerilimi 1050,92 cm⁻¹, 975,48 cm⁻¹ ve 856,69 cm⁻¹ ‘deki piklerde gözlemlenmiştir. Son olarak 744,40 cm⁻¹ ve 709,08 cm⁻¹ ‘de bulunan pikler sırasıyla (OH)’ın düzlem dışı eğilme ve BO₄ yapısındaki B-O bağının simetrik gerilimine aittir. Yapılan analizin literatürde yer alan üleksit mineralinin FTIR spektrumlarıyla benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir [129-131].

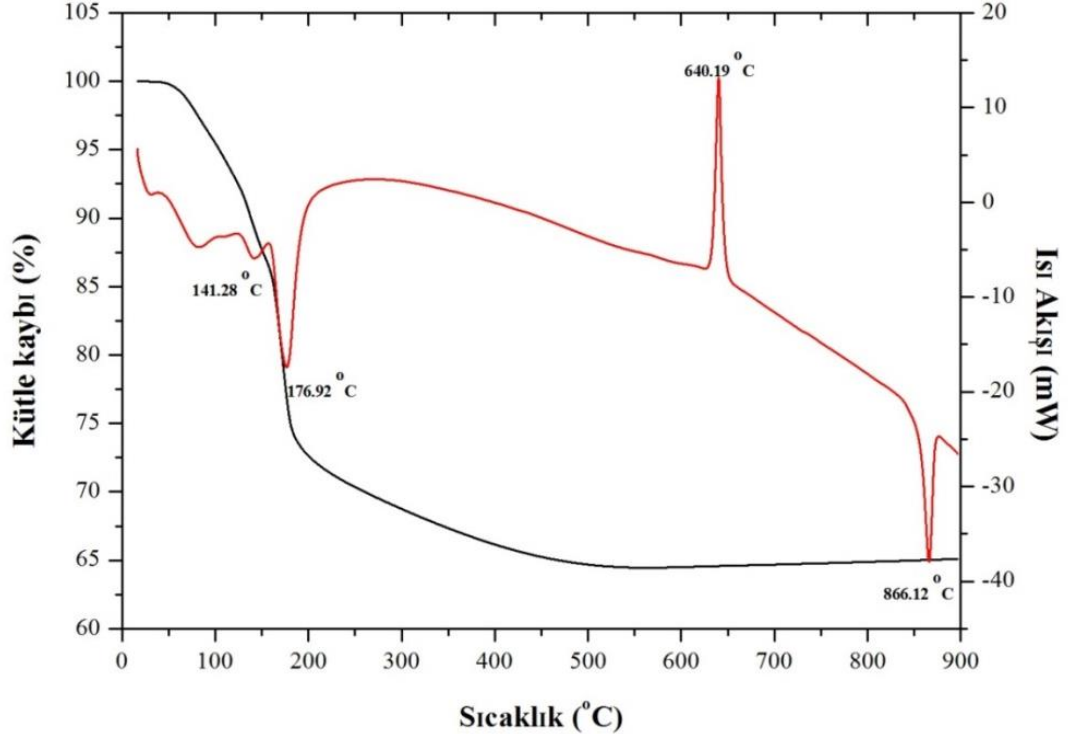


Şekil 4.1 : Üleksit mineralinin XRD analizi.



Şekil 4.2 : Üleksit mineralinin FTIR analizi.

Sıcaklığın fonksiyonu olarak üleksitin fiziksel ve kimyasal yapısında meydana gelen değişimi gözlemlemek için termogravimetrik analiz (TGA-DTA) yapılmıştır. Analiz sonucu Şekil 4.3'te verilmiştir. Analize göre mineralde 70 °C'de kütle kaybı başlamış, bu işlem 550 °C'ye kadar devam etmiştir. 550 °C'den sonra ağırlık kaybının olmadığı belirlenmiştir. Mineralde meydana gelen kütle kaybı yaklaşık %37 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.3'te TGA-DTA eğrisine göre, 70-280 °C aralığında 2 endotermik pik, 600-650 °C arasında bir ekzotermik pik ve 800-880 °C arasında bir endotermik bir pik gözlenmektedir. Üleksit minerali bünyesinde bulunan kristal suyu yaklaşık 280 °C'ye kadar kaybederken, OH birleşmesi sonucu oluşan kondenzasyon suyu 350-550 °C arasında kaybetmiştir. Dolayısıyla mineral bünyesinde bulunan 8 mol suyunu 70-550 °C aralığında kaybederek NaCaB_5O_9 (amorf) formuna dönüşmüştür. 600-650 °C arasında meydana gelen ekzotermik reaksiyonda 640°C'de pik gözlenmiştir. Burada amorf yapıdaki NaCaB_5O_9 tekrar kristal yapıya dönüşmüştür. Son olarak 800-880°C arasında gerçekleşen endotermik reaksiyonda NaCaB_5O_9 kristal yapısı NaB_3O_5 amorf yapı ve CaB_2O_4 kristal yapıya dönüşmüştür [131-135].

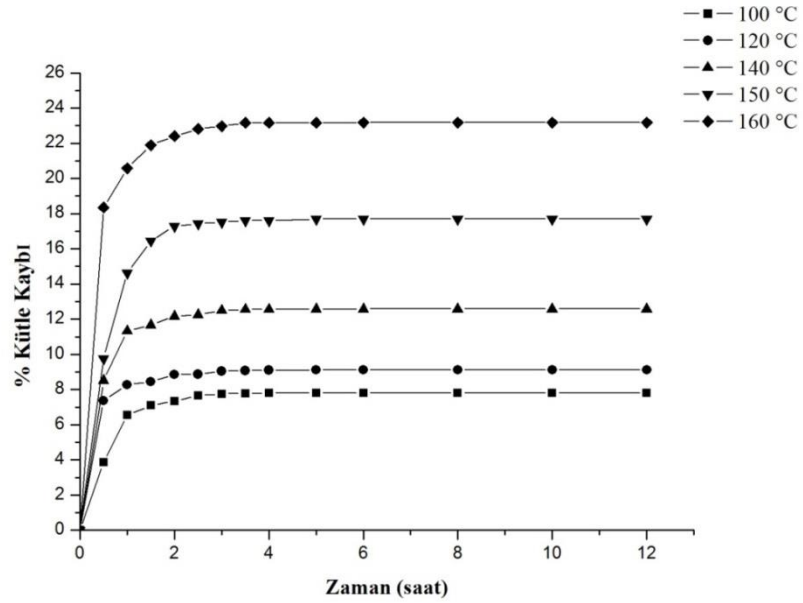


Şekil 4.3 : Üleksit mineraline ait TGA/DTA eğrisi.

4.2 Kalsinasyon Çalışmaları

Yapılan literatür çalışmalarında, üleksit mineralinin 140-150 °C'den sonra sinterleşmeye başladığı tespit edilmiştir. Bundan dolayı kalsinasyon çalışmaları 100-160 °C arasında yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi -154+106 µm tane boyutuna sahip üleksit minerali kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 100-160 °C arasındaki 5 farklı sıcaklıkta yapılan kalsinasyon işlem sonucunda mineralde zamana bağlı olarak meydana gelen kütle kayıpları Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4'e göre 4. saatlik süre sonunda mineral kütlelerinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Deneysel olarak kullanılacak kalsine üleksit 4 saatlik kalsinasyon süresi ile elde edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda 4 saat boyunca kalsine edilen mineral %5'lik HCl çözeltisinde çözdürülerek B₂O₃ miktarları tayin edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işleminden sonra üleksit mineralinde meydana gelen kütle kayıpları ve %B₂O₃ miktarları Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.4 : Farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon işleminde zamana bağlı kütle kaybı.

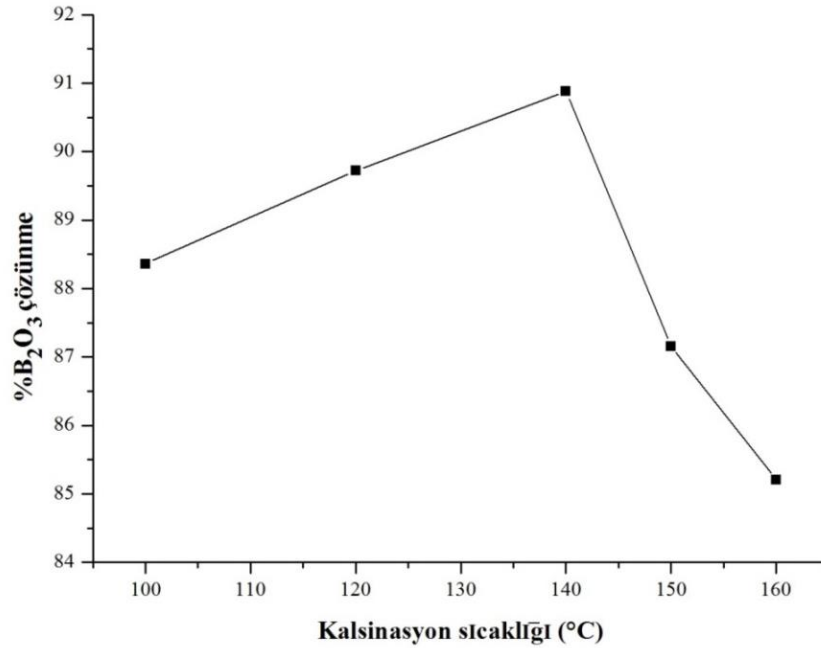
Kalsinasyon işleminde artan sıcaklıkla birlikte mineralden uzaklaşan su miktarındaki artmayla mineralde bulunan B₂O₃ konsantrasyonu da artmaktadır. Şekil 4.3'te TGA-DTA eğrisine göre mineralden suyun uzaklaşması 550 °C'ye kadar devam etse de üleksit mineralinin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu yapısında sinterleşme meydana gelmektedir. Sinterleşmeyle birlikte gözeneklerin kapanmasından dolayı

çözünme işleminde çözeltinin tanecik içine difüzyonun zorlaşmasından dolayı daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş mineralde çözünme hızı düşer [119,124,126,136,137].

Çizelge 4.2 : Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen üleksitte meydana gelen kütle kaybı ve B_2O_3 içeriği.

Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Kütle kaybı (%)	B_2O_3 miktarı (%)
100	7,79	%44,40
120	9,1	%45,01
140	12,56	%46,69
150	17,61	%51,02
160	23,16	%53,21

Optimizasyon deneylerinde kullanılacak üleksitin kalsinasyon sıcaklıklarını belirlemek için, üleksit mineralinin metanol içerisinde çözünmesi üzerine 100, 120, 140, 150 ve 160 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiş üleksit kullanılarak deneyler yapılmıştır. Yapılan bu deneylerde karıştırma hızı 500 rpm, katı sıvı oranı 10 g/100 ml, sıcaklık 100 °C, basınç 20 bar, reaksiyon süresi 30 dakika olarak seçilmiştir. Şekil 4.5'te 30 dak. deney sonunda elde edilen çözünme değerleri verilmiştir.



Şekil 4.5 : Kalsinasyon sıcaklığının çözünmeye etkisi.

Optimizasyon deneylerinde 100, 120 ve 140 °C'de kalsine edilen üleksit minerali kullanılmıştır.

-154+106 µm tane boyutuna sahip kalsine edilmiş mineral %5'lik HCl çözeltisinde çözülerek 250 ml'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerde B₂O₃ analizi volumetrik yöntemle; Ca, Na, Si, Mg, Al, SO₄ ve Fe analizleri ise Perkin Elmer marka ICP-OES cihazı (indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi) kullanılarak yapılmıştır. Kalsine edilmiş mineral için yapılan kimyasal analiz sonucunda elde edilen yüzde bileşenler Çizelge 4.3'te verilmiştir.

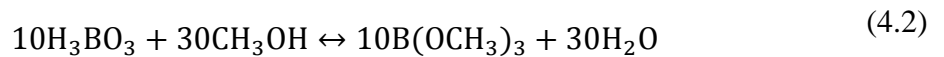
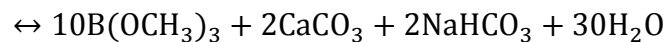
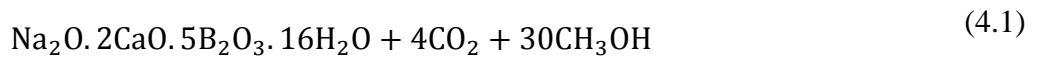
Çizelge 4.3 : Optimizasyon deneylerinde kullanılan kalsine mineralin kimyasal analizi.

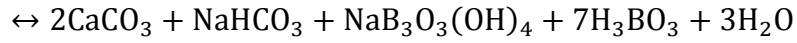
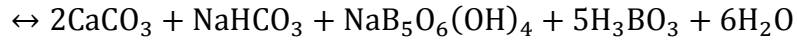
Mineral	Yüzde Bileşenler (%)							
	B ₂ O ₃	Ca	Na	Si	Mg	Al	SO ₄	Fe
100 °C	44,40	10,51	5,05	0,04	0,041	0,004	0,42	0,006
120 °C	45,01	10,64	5,07	0,04	0,042	0,004	0,48	0,006
140 °C	46,69	10,90	5,13	0,06	0,044	0,004	0,67	0,006

4.3 Çözdürme Çalışmaları

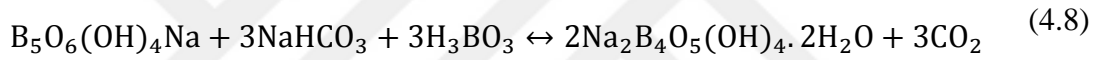
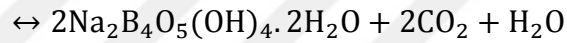
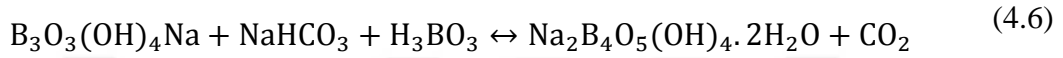
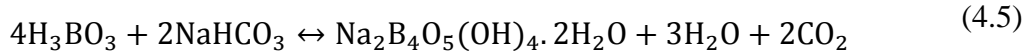
4.3.1 Çözdürme işleminde meydana gelen reaksiyonlar

Literatürde trimetil borat üretimiyle ilgili yapılan çalışmalarda bor kaynağı olarak bor oksit, borik asit, tinkal ve kolemanit kullanılmıştır. Tinkal kullanılarak yapılan bir çalışmada, mineralin metanolla birlikte CO₂'li ortamda gerçekleşen reaksiyon sonucunda trimetil borat ile birlikte su ve sodyum bikarbonat oluştuğu belirtilmiştir [16]. Bor kaynağı olarak kolemanit minerali kullanıldığında ise, trimetil borat, suyun ve kalsiyum karbonatın oluştuğu belirtilmiştir [91]. Optimizasyon deneylerinden elde edilen katının kimyasal, XRD ve EDS analizinden CaCO₃ olduğu belirlenmiştir. Reaktör muhtevası reaktörden boşaltıldıktan sonra ölçülen pH 7,5-7,85 olarak tespit edilmiştir. Bu pH aralığında bor B₅O₆(OH)₄⁻, B₄O₅(OH)₄⁻, B₃O₃(OH)₄⁻ ve B(OH)₃ olmak üzere 4 farklı poliborat bileşiği şeklinde bulunmaktadır [111]. Sodyum bikarbonat çözeltisinin pH'ı 7,8-8,2 aralığındadır. Üleksit mineralinin kimyasal bileşimi de dikkate alınarak çözünme reaksiyonları aşağıdaki şekilde yazılabilir.





Bunula birlikte reaktör CO₂ basıncının düşürülmesi ve reaktör muhtevasının reaktörden uzaklaştırılması ile aşağıdaki reaksiyonlar belli ölçüde gerçekleşir.



4.3.2 Çözünme üzerine parametrelerin etkilerinin incelenmesi

Üleksit mineralinin çözdürme işlemlerinde kullanılan parametreleri ve değerlerini belirlemek için ön deneme çalışmaları yapılmıştır. Farklı parametreler kullanılarak yapılan ön deneyler sonucunda elde edilen çözeltiliye geçen %B₂O₃ oranları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Ön deneme parametreleri ve elde edilen %B₂O₃ oranları.

Ön deneysel şartlar	%B ₂ O ₃
50 °C, 10 bar, 20 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	37,20
50 °C, 10 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	42,50
80 °C, 10 bar, 20 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	71,10
100 °C, 10 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	84,88
100 °C, 20 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	86,80
100 °C, 30 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	88,88
140 °C, 10 bar, 50 dakika, 0.05 g/ml, 500 rpm	90,07

Yapılan ön deneme sonuçları incelendiğinde aynı şartlar altında reaksiyon sıcaklığı ve basıncın artmasıyla, çözeltiliye geçen B₂O₃ miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak optimizasyon deneylerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri belirlenmiştir.

Üleksit ve kalsine üleksitin çözdürme deneylerinde Taguchi L18 ortogonal deney planı kullanılmış olup, tüm deneyler farklı zamanlarda olmak üzere 2 defa tekrarlanmıştır. Üleksit ve kalsine üleksitin çözdürme deneylerinde çözeltiliye geçen B_2O_3 , Ca ve Na'nın çözünme yüzdeleri sırasıyla Çizelge 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Üleksit ve kalsine üleksit mineralinin metanollü ortamda CO_2 ile çözdürme işleminde elde edilen çözeltiliye geçen B_2O_3 yüzdelerine göre ortalama marjinal değerleri denklem 4.9 kullanılarak hesaplanmış olup, sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'de verilmiştir.

$$Y_m = \sum_{j=1}^n \frac{x_{ij}}{n} \quad (4.9)$$

Verilen denklemde x_{ij} herhangi bir parametrenin i seviyesindeki çözünme yüzdesi, n i seviyesindeki deney sayısı, i parametre seviyesi, j ise i seviyesindeki deney numarasıdır. Çizelge 4.7 ve 4.8'de verilen ortalama marjinal değerlerle ilgili parametrelere ait seviyeler arasında çizilen grafikler üleksit ve kalsine üleksit için sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Üleksit kullanılarak yapılan deneylerde çözeltiliye geçen B_2O_3 , Ca ve Na'nın çözünme yüzdeleri.

Deney	A	B	C	D	E	F	% B_2O_3 -1	% B_2O_3 -2	%Ca-1	%Ca-2	%Na-1	%Na-2
1	1	1	1	1	1	1	72,27	71,02	0,30	0,31	72,39	70,78
2	1	1	2	2	2	2	77,51	78,79	0,29	0,27	72,18	71,38
3	1	1	3	3	3	3	76,62	75,78	3,04	3,09	58,69	62,95
4	1	2	1	1	2	2	89,44	88,59	0,27	0,24	76,26	75,05
5	1	2	2	2	3	3	86,72	87,56	0,27	0,28	77,05	79,41
6	1	2	3	3	1	1	79,38	79,79	1,32	1,42	70,81	72,84
7	1	3	1	2	1	3	86,72	87,56	0,39	0,39	61,17	61,82
8	1	3	2	3	2	1	75,20	75,62	0,88	0,90	65,36	63,08
9	1	3	3	1	3	2	90,72	89,30	0,27	0,29	75,45	73,44
10	2	1	1	3	3	2	74,98	75,40	4,31	4,21	62,07	64,59
11	2	1	2	1	1	3	87,44	88,27	0,59	0,61	93,39	93,29
12	2	1	3	2	2	1	86,77	85,95	0,46	0,44	85,84	82,58
13	2	2	1	2	3	1	87,60	88,42	0,22	0,21	82,23	81,17
14	2	2	2	3	1	2	74,56	76,24	3,83	3,64	64,74	61,72
15	2	2	3	1	2	3	89,94	90,79	0,26	0,25	84,67	84,27
16	2	3	1	3	2	3	64,54	63,71	1,73	1,78	53,36	53,68
17	2	3	2	1	3	1	89,25	90,08	0,36	0,37	65,26	64,46
18	2	3	3	2	1	2	88,46	88,88	0,20	0,20	74,45	76,96

Çizelge 4.6 : Kalsine üleksit kullanılarak yapılan deneylerde çözeltiliye geçen B₂O₃, Ca ve Na'nın çözünme yüzdeleri.

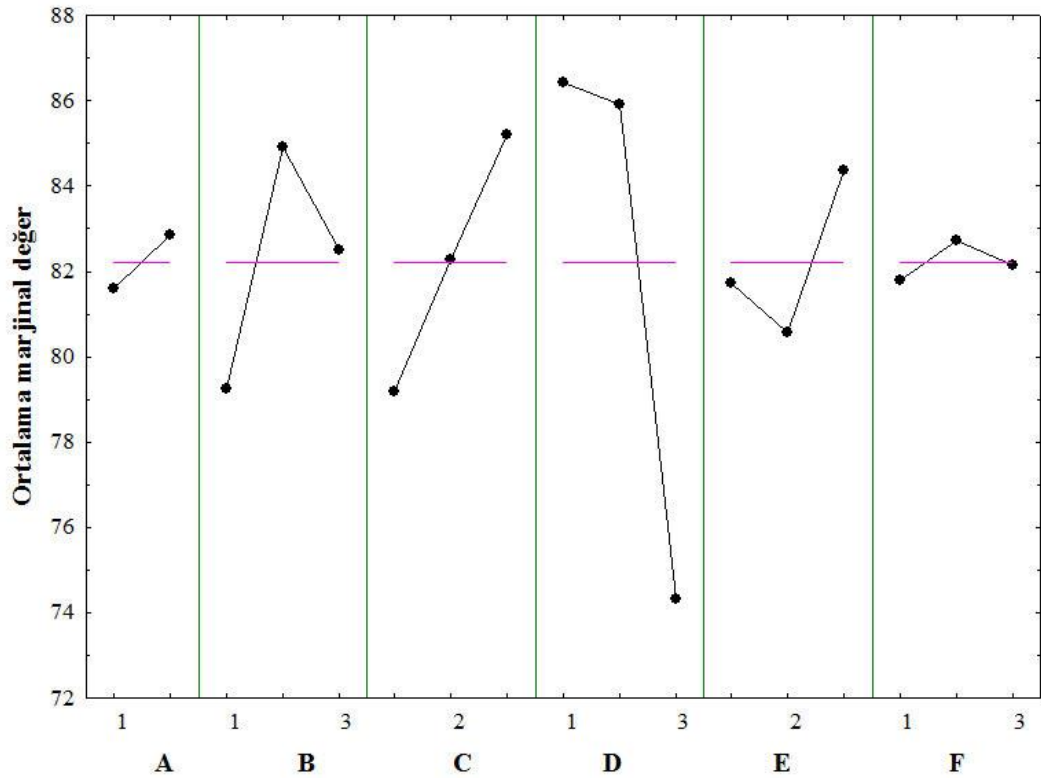
Deney	A	B	C	D	E	F	%B ₂ O ₃ -1	%B ₂ O ₃ -2	%Ca-1	%Ca-2	%Na-1	%Na-2
1	1	1	1	1	1	1	74,07	73,48	0,94	1,29	75,15	75,59
2	1	1	2	2	2	2	84,60	84,86	6,14	5,63	92,90	91,65
3	1	1	3	3	3	3	77,57	77,57	4,65	4,40	70,69	67,28
4	1	2	1	1	2	2	86,79	88,33	0,84	0,62	71,40	70,76
5	1	2	2	2	3	3	86,15	85,40	0,71	0,51	85,25	86,84
6	1	2	3	3	1	1	80,59	80,98	1,35	1,35	77,56	77,56
7	1	3	1	2	1	3	77,01	78,39	3,16	2,94	56,47	55,39
8	1	3	2	3	2	1	77,82	77,43	2,23	2,24	66,44	67,43
9	1	3	3	1	3	2	92,58	92,19	0,80	0,57	75,30	73,82
10	2	1	1	3	3	2	76,66	75,60	6,75	6,94	70,56	75,02
11	2	1	2	1	1	3	89,78	90,16	0,95	1,00	92,01	92,11
12	2	1	3	2	2	1	87,96	88,75	5,82	5,24	87,52	86,80
13	2	2	1	2	3	1	91,65	90,59	0,25	0,25	98,55	98,55
14	2	2	2	3	1	2	72,32	72,52	3,52	3,22	73,58	73,48
15	2	2	3	1	2	3	91,66	90,16	0,61	0,58	79,29	82,70
16	2	3	1	3	2	3	64,33	64,33	2,09	1,93	59,49	61,47
17	2	3	2	1	3	1	88,09	88,49	0,50	0,40	84,70	85,79
18	2	3	3	2	1	2	90,52	90,65	2,20	2,18	77,35	78,41

Çizelge 4.7 : Üleksit mineralinin çözünmesinde çözeltiliye geçen B₂O₃'ün ortalama marjinal değerleri.

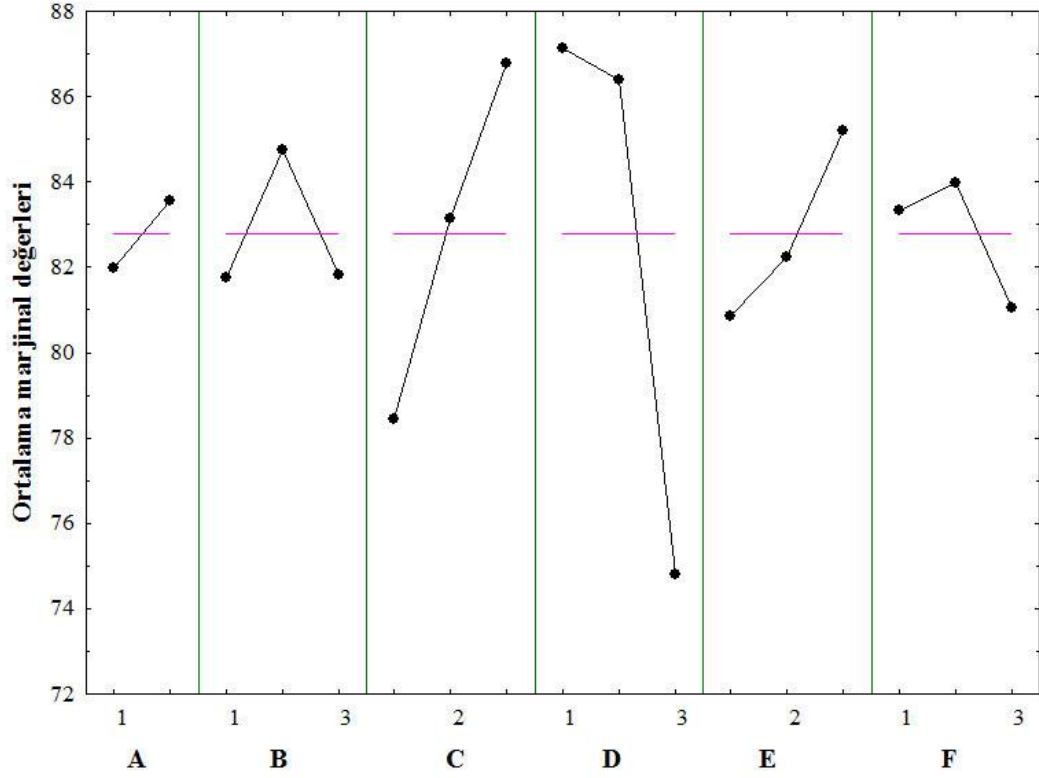
	Parametreler	Seviye	Parametre Seviyeleri	Ortalama %B ₂ O ₃
A	Karıştırma hızı (dev/dak.)	1	500	81,58
		2	700	82,85
B	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	1	80	79,23
		2	120	84,92
		3	140	82,50
C	Basınç (bar)	1	10	79,18
		2	20	82,27
		3	30	85,19
D	Katı sıvı oran (g/ml)	1	5/100	86,43
		2	10/100	85,91
		3	20/100	74,32
E	Reaksiyon Süresi (dak.)	1	20	81,72
		2	40	80,57
		3	60	84,37
F	Tane boyutu (µm)	1	212+154	81,78
		2	-154+106	82,74
		3	-106+75	82,14

Çizelge 4.8 : Kalsine üleksitin çözünmesinde çözeltiliye geçen B_2O_3 'ün ortalama marjinal değerleri.

	Parametreler	Seviye	Parametre Seviyeleri	Ortalama % B_2O_3
A	Karıştırma hızı (dev/ dak.)	1	500	81,99
		2	700	83,57
B	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	1	80	81,76
		2	120	84,76
		3	140	81,82
C	Basınç (bar)	1	10	78,44
		2	20	83,13
		3	30	86,76
D	Katı sıvı oran (g/ml)	1	5/100	87,15
		2	10/100	86,38
		3	20/100	74,81
E	Reaksiyon süresi (dak.)	1	20	80,87
		2	40	82,25
		3	60	85,21
F	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	1	100	83,32
		2	120	83,97
		3	140	81,04



Şekil 4.6 : Parametre seviyelerine göre üleksitin metanollü ortamda CO_2 ile çözünmesinde çözeltiliye geçen B_2O_3 'ün ortalama marjinal değerleri.



Şekil 4.7 : Parametre seviyelerine göre kalsine üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözünmesinde çözültiyeye geçen B₂O₃'ün ortalama marjinal değerleri.

4.3.2.1 Varyans analizi

Üleksit ve kalsine üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözünmesi üzerine deney tasarımında seçilen parametrelerin etkisini belirlemek için varyans (ANOVA) analizi yapılmıştır. Bu analiz ile proses için seçilen parametrelerin etkili olup olmadığını anlaşılır.

Yapılan bu çözünme işleminde önemli etkiye sahip olan parametreleri tespit etmek için F testi kullanılmıştır. Bir parametre için hesaplanan F değerinin Ek-A'da verilen tablodaki F değerinden büyük olması, faktörün etkin olduğu anlamına gelir. Aşağıda verilen denklemler (denklem 4.10-4.20) kullanılarak varyans analizi yapılmıştır [68, 77,78].

$$SS_A = \frac{\sum A_i^2}{n} - M, \quad SS_B = \frac{\sum B_i^2}{n} - M, \quad SS_F = \frac{\sum F_i^2}{n} - M \quad (4.10)$$

$$M = \frac{T^2}{N} \quad (4.11)$$

$$T = Y_1 + Y_2 + Y_3 \dots + Y_n \quad (4.12)$$

$$SD_A = A \text{ parametresinin serbestlik derecesi} - 1 \quad (4.13)$$

$$MS_A = \frac{SS_A}{SD_A}, MS_B = \frac{SS_B}{SD_B} \quad (4.14)$$

$$SS_{\text{Toplam}} = (Y_1^2 + Y_2^2 + Y_3^2 + Y_4^2 + \dots + Y_n^2) - \frac{T^2}{N} \quad (4.15)$$

$$SS_{\text{hata}} = SS_{\text{Toplam}} - (SS_A + SS_B + SS_C \dots + SS_F) \quad (4.16)$$

$$\text{Deneyin serbestlik derecesi} = \text{Deney sayısı} - 1 \quad (4.17)$$

$$SD_{\text{hata}} = \text{Deneyin serbestlik derecesi} - (SD_A + SD_B + SD_C \dots + SD_F) \quad (4.18)$$

$$MS_{\text{Hata}} = \frac{SS_{\text{hata}}}{SD_{\text{hata}}} \quad (4.19)$$

$$F_A = \frac{MS_A}{MS_{\text{hata}}} \quad (4.20)$$

N= Toplam deney sayısı

SS_A =A parametresine ait kareler toplamı

SS_B =B parametresine ait kareler toplamı

SD_A =A'nın serbestlik derecesi

SD_{hata} =Hatanın serbestlik derecesi

MS_A =A parametresine ait kareler ortalaması

SS_{hata} =Hatanın kareler toplamı

SS_{Toplam} =Toplam kareler toplamı

F_A = A parametresine ait F değeri

Üleksit ve kalsine üleksit kullanılarak yapılan optimizasyon deneylerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.9 ve 4.10'da verilmiştir

Çizelge 4.9 : Üleksit kullanılarak yapılan deneylere ait varyans analiz tablosu.

Parametreler	Kareler toplamı (SS)	Serbestlik derecesi (SD)	Kareler Ortalaması (MS)	Etkinlik Değeri (F)
A Karıştırma hızı (dev/ dak.)	14,29	1	14,29	0,77
B Reaksiyon sıcaklığı (°C)	195,41	2	97,71	5,28
C Basınç (bar)	216,73	2	108,36	5,86
D Katı sıvı oran (g/ml)	1125,29	2	562,65	30,40
E Reaksiyon Süresi (dak.)	91,18	2	45,59	2,46
F Tane boyutu (µm)	5,66	2	2,83	0,15
Hata	444,18	24	18,51	

Çizelge 4.10 : Kalsine üleksit kullanılarak yapılan deneylere ait varyans analiz tablosu.

Parametreler	Kareler toplamı (SS)	Serbestlik derecesi (SD)	Kareler Ortalaması (MS)	Etkinlik Değeri (F)
A Karıştırma hızı (dev/ dak.)	22,44	1	22,44	1,49
B Reaksiyon sıcaklığı (°C)	70,81	2	35,41	2,35
C Basınç (bar)	418,44	2	209,22	13,91
D Katı sıvı oran (g/ml)	1146,19	2	573,10	38,11
E Reaksiyon Süresi (dak.)	118,76	2	59,03	3,93
F Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	56,76	2	28,38	1,89
Hata	360,87	24	15,04	

Çizelge 4.9’da verilen bütün faktörler için hesaplanan F değerleri %95 güven seviyesinde Ek A’daki tablo değeriyle karşılaştırılmıştır. Hatanın serbestlik derecesi 24, karıştırma hızının serbestlik derecesi 1, diğer parametrelerin serbestlik derecesi 2 olduğuna göre, Ek A’daki tablodan $F(1,24)=4,26$ ve $F(2,24)=3,40$ olarak bulunur. Bu durumda reaksiyon sıcaklığı, basınç ve katı sıvı oranı etkin, diğer parametreler etkin değildir [79]. Yapılan F testi ile üleksitin metanol içerisinde CO₂ ile çözdürülmesi deneylerinde en etkin parametrenin katı/sıvı oranı olduğu belirlenmiştir.

Kalsine üleksit kullanılarak yapılan çözdürme deneylerinde bütün parametreler için hesaplanan F değerleri Ek A’da yer alan %95 güven seviyesindeki tablo değerleriyle karşılaştırılarak anlamlı olan parametreler belirlenmiştir. Bu durumda basınç, katı sıvı oranı ve reaksiyon süresi etkin, diğer parametreler etkin değildir [79].

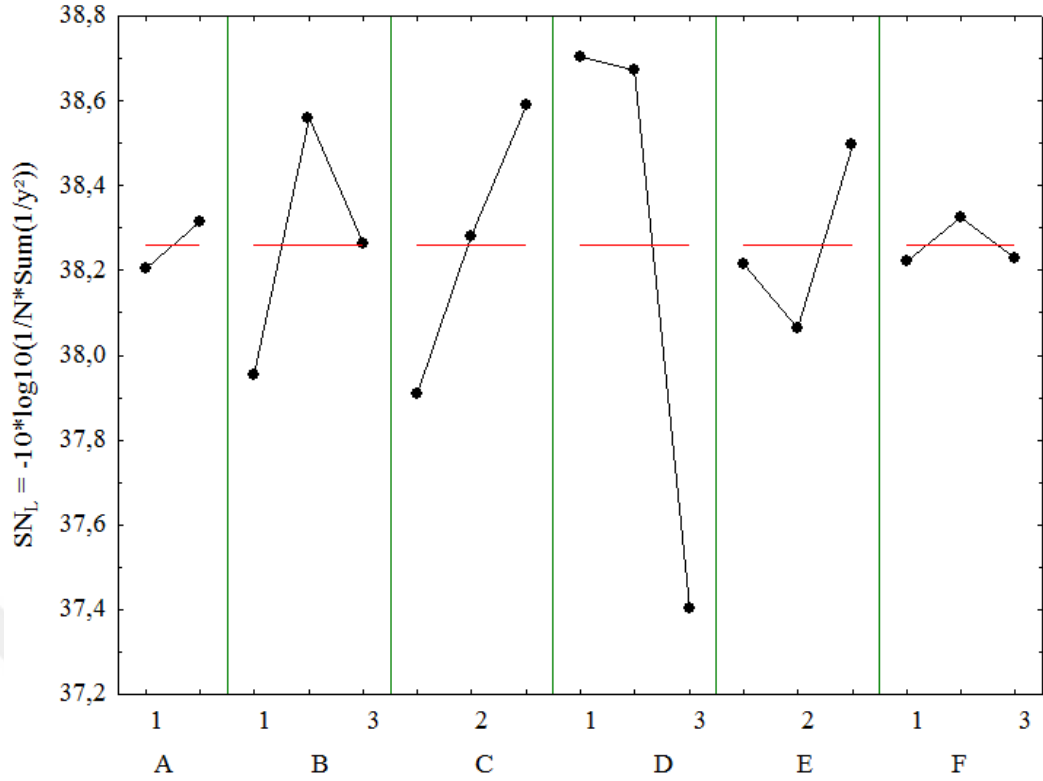
4.3.2.2 Optimum çalışma şartlarının belirlenmesi

Üleksit ve kalsine üleksitin metanolle birlikte CO₂'li ortamda çözünmesi üzerine yapılan optimizasyon deneylerinde amaç çözeltiliye geçen B₂O₃ oranını maksimum yapan parametre seviyelerini belirlemektir. Bu bağlamda Taguchi'nin "daha büyük daha iyi" performans kriteri kullanılmıştır. Yapılan tüm deneylerden elde edilen %B₂O₃ çözünme değerleri kullanılarak SN_L marjinal ortalama performans değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar üleksit için Çizelge 4.11 ve Şekil 4.8'de, kalsine üleksit için Çizelge 4.12 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilen grafikte maksimum noktaların sayısal değeri, ilgili parametrenin en iyi seviyesini göstermektedir.

Üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözünmesindeki optimum çalışma koşulları Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.8'e göre optimum çalışma şartları A2, B2, C3, D1, E3 ve F2'dir. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla 750 rpm, 120 °C, 30 bar, 0,05 g/ml, 60 dakika ve -154+106 µm'dir. Şekil 4.8 ve Çizelge 4.9 birlikte incelendiğinde B₂O₃'ün çözünmesi üzerine en etkili parametrenin katı-sıvı oranı olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması sırasıyla basınç, sıcaklık, reaksiyon süresi, karıştırma hızı ve tane boyutudur.

Çizelge 4.11 : Üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözünmesindeki B₂O₃ için SN_L değerleri.

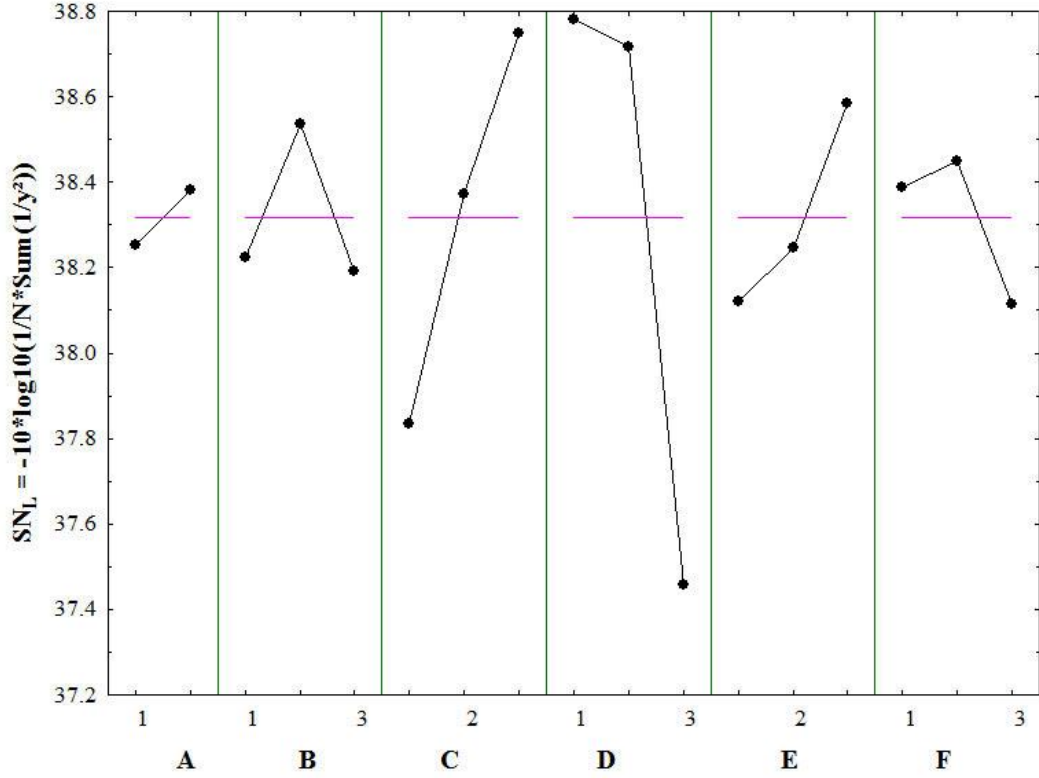
	Parametreler	Seviye	Parametre Seviyeleri	SN _L
A	Karıştırma hızı (dev/dak.)	1	500	38,20
		2	700	38,31
		3	80	37,95
B	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	1	80	37,95
		2	120	38,56
		3	140	38,26
C	Basınç (bar)	1	10	37,91
		2	20	37,28
		3	30	38,59
D	Katı sıvı oran (g/ml)	1	5/100	38,70
		2	10/100	38,67
		3	20/100	37,40
E	Reaksiyon Süresi (dak.)	1	20	38,22
		2	40	38,06
		3	60	38,49
F	Tane boyutu (µm)	1	212+154	38,22
		2	-154+106	38,32
		3	-106+75	38,23



Şekil 4.8 : Parametre seviyelerine göre üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözünmesinde çözültiyeye geçen B₂O₃'ün SN_L değerleri.

Çizelge 4.12 : Kalsine üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözünmesindeki B₂O₃ için SN_L değerleri.

Parametreler	Seviye	Parametre Seviyeleri	SN _{LM}
A	1	500	38,25
	2	700	38,38
	3	1000	38,51
B	1	80	38,22
	2	120	38,54
	3	140	38,19
C	1	10	37,83
	2	20	37,37
	3	30	37,75
D	1	5/100	38,78
	2	10/100	38,72
	3	20/100	37,46
E	1	20	38,12
	2	40	38,24
	3	60	38,59
F	1	100	38,39
	2	120	38,45
	3	140	38,11



Şekil 4.9 : Parametre seviyelerine göre kalsine üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözünmesinde çözültiye geçen B₂O₃'ün SN_L değerleri.

Şekil 4.9'a göre kalsine üleksit için optimum çalışma şartları A2, B2, C3, D1, E3 ve F2'dir. Bu şartlara karşılık gelen parametre değerleri sırasıyla 750 rpm, 120 °C, 30 bar, 10/100 g/ml, 60 dakika ve 120 °C'dir. Şekil 4.9 ve Çizelge 4.10 birlikte incelendiğinde B₂O₃'ün çözünmesi üzerine en etkili parametrenin katı-sıvı oranı olduğu görülmektedir. Diğer faktörlerin etkinlik sıralaması sırasıyla basınç, reaksiyon süresi, sıcaklık, kalsinasyon sıcaklığı ve karıştırma hızıdır.

Hem üleksit hem de kalsine üleksitin metanolle birlikte CO₂'li ortamda çözünmesinde belirlenen optimum deney koşulları Çizelge 3.4'te verilen deney planıyla karşılaştırıldığında, optimum çalışma koşullarının mevcut deney planında olmadığı tespit edilmiştir. Bu durumda doğrulama deneylerinin yapılması gerekmektedir. Bu doğrultuda, hesaplanan tahmini değer ile doğrulama deney sonuçlarının birbiri ile uyum içinde olması ve doğrulama deney sonuçlarının güven aralığında bulunması, deneysel tasarımın temel aldığı modelin prosesi temsil edebileceği anlamına gelir.

Sonuç olarak hem üleksit hem de kalsine üleksit için optimum şartlarda yapılan deneylerde gözlenen ve istatistik olarak hesaplanan tahmini değerler sırasıyla Çizelge

4.13 ve 4.14'te verilmiştir. Tahmin edilen ve gözlemlenen deney sonuçlarının birbirine yakın olması ve aynı zamanda güven aralığı içerisinde yer alması yapılan çalışma için önerilen modelin prosesi temsil anlamında yeterli gösterir [76-79].

Çizelge 4.13 : Üleksit için optimum çalışma şartlarında gözlenen ve tahmin edilen %B₂O₃ miktarı.

Parametreler	Değer	Seviye
A: Karıştırma hızı	750 rpm	2
B: Reaksiyon sıcaklığı	120 °C	2
C: Basınç	30 bar	3
D: Katı-sıvı oranı	0,05 g/ml	1
E: Reaksiyon süresi	60 dakika	3
F: Tane boyutu	-154+106 µm	2
	Tahmin edilen %B ₂ O ₃	92,66
	Gözlemlenen %B ₂ O ₃	92,94
	Güven aralığı	83,37-100

Çizelge 4.14 : Kalsine üleksit için optimum çalışma şartlarında gözlenen ve tahmin edilen %B₂O₃ miktarı.

Parametreler	Değer	Seviye
A: Karıştırma hızı	750 rpm	2
B: Reaksiyon sıcaklığı	120 °C	2
C: Basınç	30 bar	3
D: Katı-sıvı oranı	10 g/ml	1
E: Reaksiyon süresi	60 dakika	3
F: Kalsinasyon sıcaklığı	120 °C	2
	Tahmin edilen %B ₂ O ₃	94,17
	Gözlemlenen %B ₂ O ₃	94,74
	Güven aralığı	85,80-100

Kalsine üleksitin optimum çalışma şartlarında, 140 °C'de kalsine edilen üleksit kullanılarak deney yapılmıştır. Bu deneyde amaç 120 °C'nin üstünde kalsine edilen mineral kullanıldığında çözünmedeki davranışını belirlemektir. Yapılan deneye ait sonuç Çizelge 4.15'te verilmiştir. Deney sonucunda çözültüye geçen %B₂O₃ oranı %93,99 olarak belirlenmiştir. 140 °C'de kalsine edilen mineralle yapılan deneyde çözültüye geçen %B₂O₃, 120 °C'de yapılan deneyde çözültüye geçen %B₂O₃'ten daha düşük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla mineralin 140 °C'de sinterleşmeye başladığı ve bu yüzden distilasyon deneylerinde üleksit 120 °C'de kalsine edilerek kullanılmıştır. Tahmin edilen ve gözlemlenen değerlerin güven aralığında olduğu deneysel tasarımın temel aldığı modelin prosesi temsil ettiğini gösterir.

Çizelge 4.15 : 140 °C’de kalsine edilen üleksit için optimum çalışma şartlarında gözlenen ve tahmin edilen %B₂O₃ miktarı.

Parametreler	Değer	Seviye
A: Karıştırma hızı	750 rpm	2
B: Reaksiyon sıcaklığı	120 °C	2
C: Basınç	30 bar	3
D: Katı-sıvı oranı	10 g/ml	1
E: Reaksiyon süresi	60 dakika	3
F: Kalsinasyon sıcaklığı	140 °C	3
	Tahmin edilen %B ₂ O ₃	93,69
	Gözlemlenen %B ₂ O ₃	93,91
	Güven aralığı	84,62-100

Hem üleksit hem de kalsine üleksit kullanılarak yapılan doğrulama deneyleri sonucunda elde edilen katı numunelerin kimyasal içeriğini, morfolojisini, kristal yapısını ve fonksiyonel gruplarını belirlemek için ICP-OES, SEM, XRD ve FTIR analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.16-4.17 ve Şekil 4.10-4.14’te verilmiştir.

Çizelge 4.16 : Üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin kimyasal analizi.

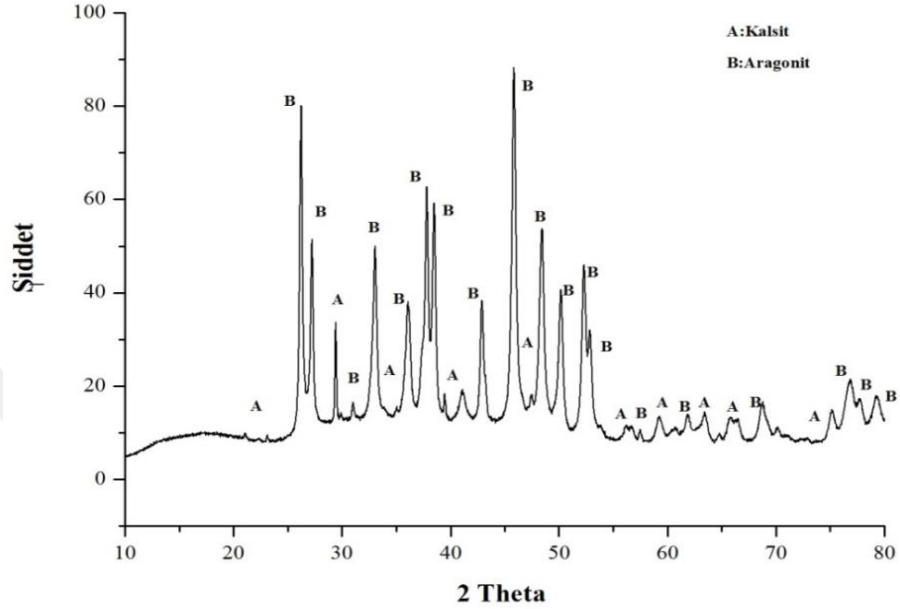
Bileşenler (%)						
B ₂ O ₃	Ca	Na	Si	Mg	Al	Fe
0,96	39,98	0,798	0,0015	0,025	0,003	0,005

Çizelge 4.17 : Kalsine üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin kimyasal analizi.

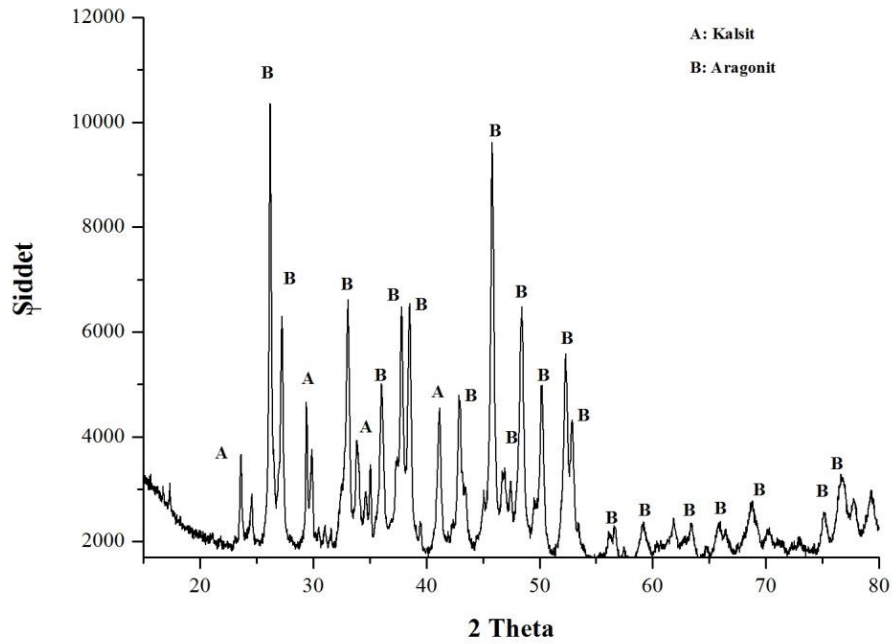
Bileşenler (%)						
B ₂ O ₃	Ca	Na	Si	Mg	Al	Fe
3,14	36,85	1,309	0,0021	0,105	0,005	0,01

Şekil 4.10 ve 4.11’de üleksit ve kalsine üleksit mineralleri kullanılarak optimum koşullarda yapılan deneylerde elde edilen katı numunelere ait X-ışını difraksiyon analiz sonucu verilmiştir. 10-80 derece tarama aralığında yapılan analiz sonucunda katı tozun kalsit ve aragonit yapısında olduğu doğrulanmıştır. Kalsit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri 23°, 29,4°, 35,9° ve 43,1° 2θ değerlerinde görülmektedir. Aragonit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri ise sırasıyla 26,21°, 27,18°, 32,95°, 35,89°, 37,77°, 38,33°, 43,07°, 45,89°, 48,34°, 50,14°, 52,43° 2θ değerlerinde görülmektedir. XRD analiz sonuçları Şekil 4.12’de verilen FTIR sonucuyla da uyumludur. FTIR analizi 4000-450 cm⁻¹ bant aralığında incelenmiştir. 1434 cm⁻¹’de yer alan geniş pik karbonat yapısına aittir. 874 cm⁻¹ ve 713 cm⁻¹’de yer

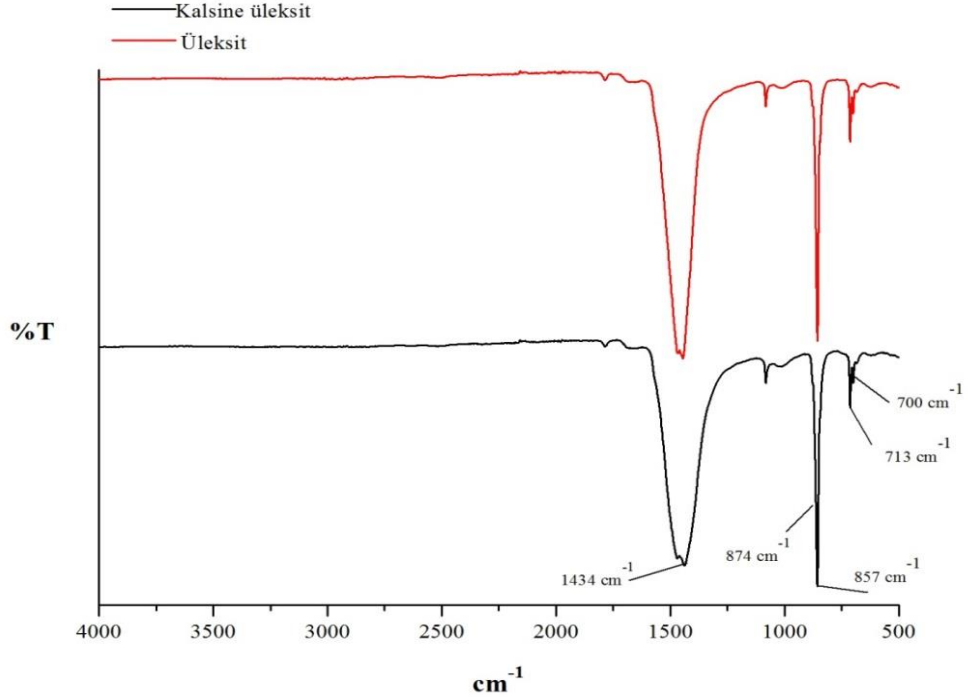
alan pikler kalsite, 857 ve 703 cm^{-1} de yer alan pikler aragonit yapısına ait karakteristik karbonat pikleridir [138-139]. Üleksit ve kalsine üleksit mineralleri kullanılarak optimum koşullarda yapılan deneyde elde edilen katı numunelerin kimyasal ve mineralojik analizleri incelendiğinde yüksek oranda kalsit ve aragonit içerdiği görülmektedir.



Şekil 4.10 : Üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin XRD analizi.

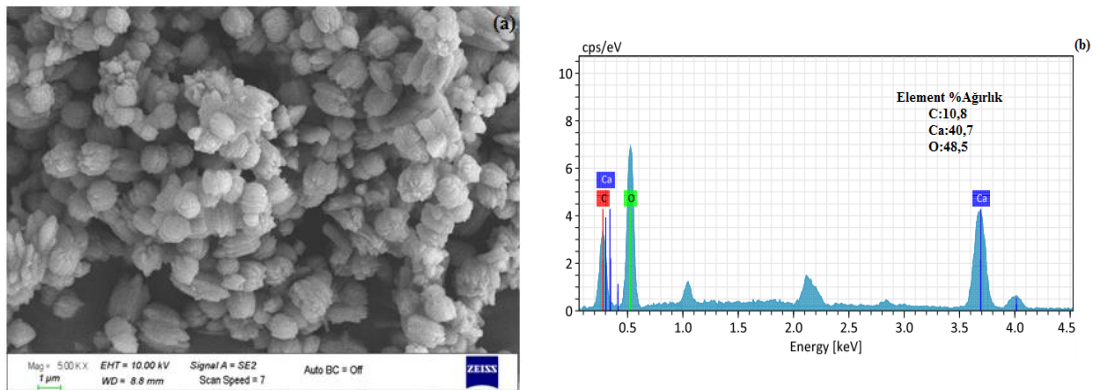


Şekil 4.11 : Kalsine üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin XRD analizi.

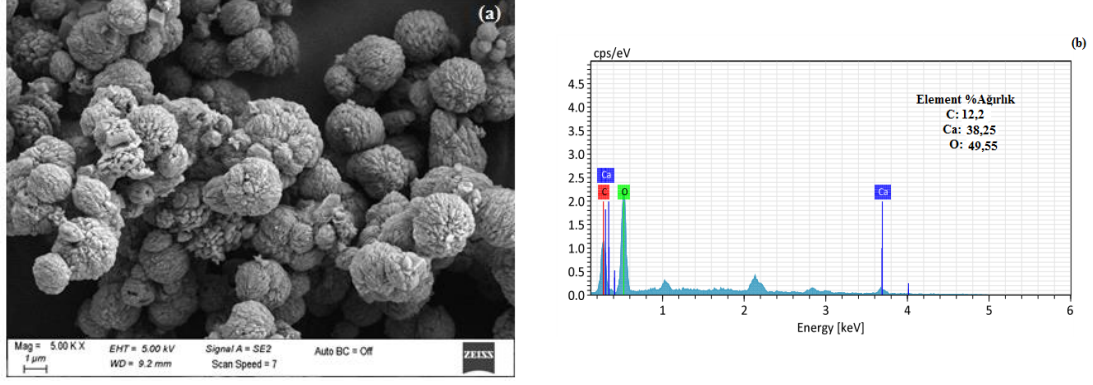


Şekil 4.12 : Üleksit ve kalsine üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunelerin FTIR spektrumu.

Üleksit ve kalsine üleksitin metanolla birlikte CO₂'li ortamda optimum şartlarda yapılan deney sonucunda elde edilen katı numunelerin SEM görüntüsü ve EDS sonuçları sırasıyla Şekil 4.13 ve 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.13 (a) incelendiğinde belirgin bir şekli bulunmayan elipsoidal ve yassı formda 0,2-2,1 mikrometre boyutunda kristaller oluştuğu gözlemlenmiştir. Kalsine üleksit minerali kullanılarak yapılan deney sonucunda oluşan katı, küre şekline sahiptir. Oluşan her iki kalsiyum karbonat kristallerinde de topaklanma tespit edilmiştir. Şekil 4.13 (b) ve 4.14 (b)'de verilen EDS analizi numunelerin yapısında Ca, C ve O elementlerinin olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.13 : Üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin (a) SEM ve (b) SEM-EDS analizi.



Şekil 4.14 : Kalsine üleksit minerali kullanılarak optimum deney koşulları altında yapılan deneyde elde edilen katı numunenin (a) SEM ve (b) SEM-EDS analizi.

4.4 Üleksit Mineralinin Çözünme Kinetiği

Üleksit mineralinin CO_2 ile beraber metanollü ortamda çözünmesi üzerine sıcaklık, basınç, katı/sıvı oranı, tanecik boyutu ve karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Seçilen parametreler ve seviyeleri Çizelge 4.18’de verilmiştir. Deneylerde bir parametrenin etkisi incelenirken Çizelge 4.18’de gösterilen diğer parametreler sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.18 : Üleksit mineralinin çözünme kinetiği için parametreler ve seviyeleri.

Parametreler	Parametre seviyeleri
Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	40,50,60,80,100
Basınç (bar)	10, 20, 30
Katı/sıvı oranı (g/ml)	0.05, 0.1, 0.15, 0.2
Tane boyutu (μm)	-75+53, -106+75, -154+106, -212+154
Reaksiyon süresi (dak.)	10, 20, 30, 40, 50, 120
Karıştırma hızı (rpm)	500, 750

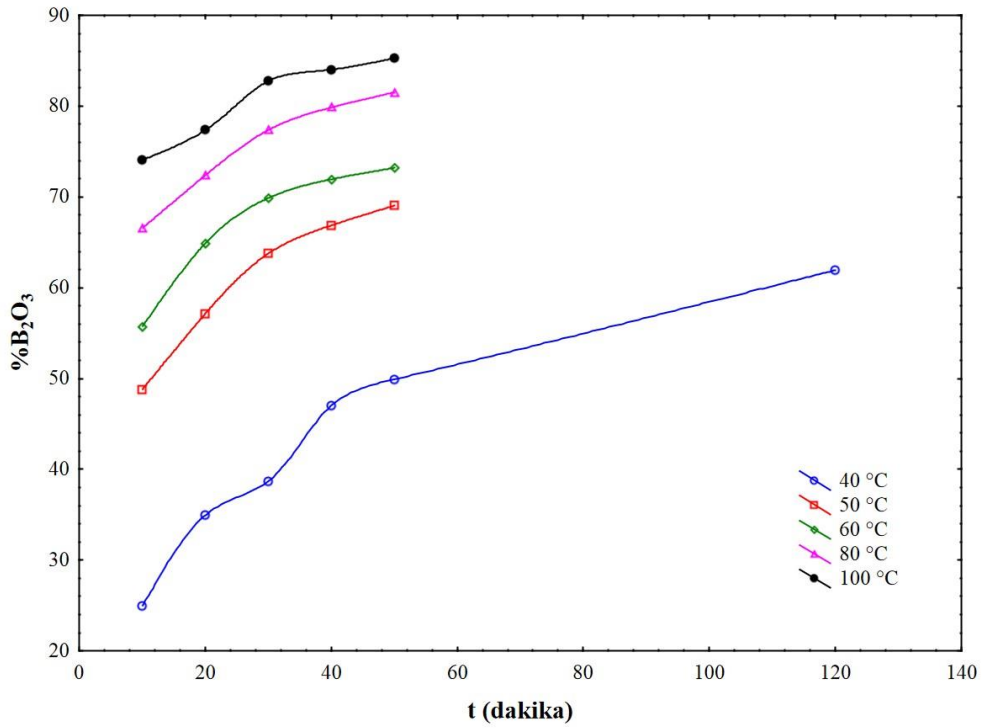
4.4.1 Çözünmeye reaksiyon sıcaklığının etkisi

Üleksit mineralinin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi 40°C , 50°C , 60°C , 80°C ve 100°C ’de incelenmiştir. $-154+106 \mu\text{m}$ tane boyutunda üleksit minerali kullanılmış olup, reaksiyon basıncı; 20 bar, katı/sıvı oranı; 10/100 g/ml ve karıştırma hızı; 500 devir/dakika’da sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Üleksitin çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 4.15 ve Çizelge 4.19’da verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde elde edilen katı numunelerin bir kısmının kimyasal analizi yapılmış olup EK A’da Çizelge A3’te yer almaktadır.

Çizelge 4.19 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi.

t (dak.)	B ₂ O ₃ (%)				
	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	100 °C
10	24,95	48,76	55,73	66,54	74,03
20	34,94	57,12	64,88	72,37	77,36
30	38,68	63,76	69,87	77,36	82,76
40	47,00	66,87	71,95	79,85	84,01
50	49,91	69,04	73,20	81,52	85,26
120	61,94	-	-	-	-

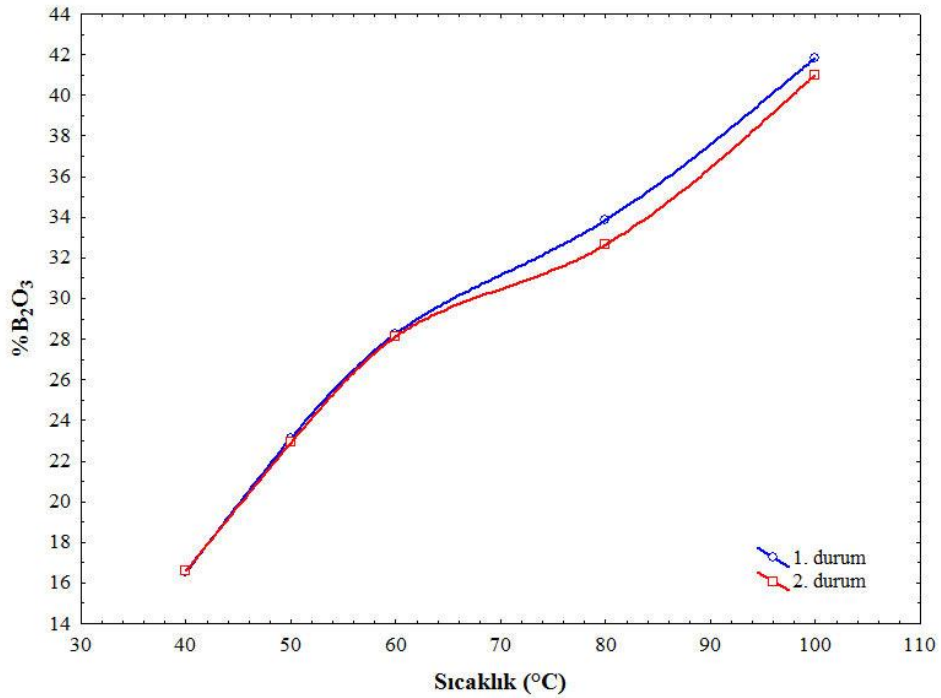
Deneyleerde elde edilen sonuçlarda görüldüğü gibi reaksiyon sıcaklığı arttıkça B₂O₃'ün çözünme hızı da artmaktadır. Reaksiyon ortamında sıcaklığın artmasıyla beraber, taneciklerin kinetik enerjisi ve çarpışma hızları, dolayısıyla çözücü ile olan etkileşimi artacağından çözünmede artacaktır [117].



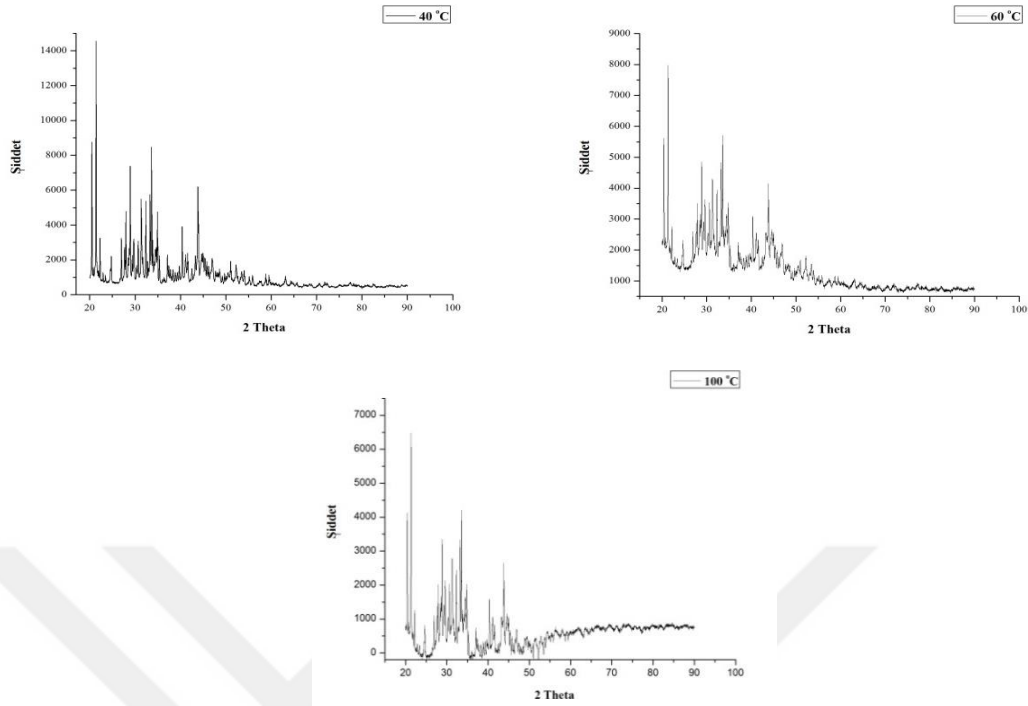
Şekil 4.15 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi.

Üleksitin metanol içerisinde çözünürlüğünü belirlemek için CO₂'siz ortamda 40, 50, 60, 80 ve 100 °C sıcaklıklarda deneyler yapılarak çözültüye geçen B₂O₃ belirlendi. - 154+106 µm tane boyutunda üleksit minerali kullanılmış olup, katı/sıvı oranı; 10/100 g/ml ve karıştırma hızı; 500 devir/dakika'da sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney başlangıcında çözünmenin tamamlanıp

tamamlanmadığını, yani üleksitin çözelti ile dengeye ulaşmış ve ulaşmadığını kontrol etmek için deneyler iki grup şeklinde yapıldı. Birinci grup deneylerde reaktör muhtevası belirlenen sıcaklığa ulaştığında deney süresi durdurulmuş ve çözelti 35 °C'ye soğutulduktan sonra filtre edilerek çözeltilere geçen B₂O₃ belirlenmiştir. İkinci grup deneylerde ise reaktör muhtevası belirlenen sıcaklığa ulaştıktan sonra bu sıcaklıkta 10 dakika deney devam ettirilmiş ve bu süre sonunda reaktör muhtevası soğutulup filtre edildikten sonra çözeltilere geçen B₂O₃ belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da grafik edilmiştir. Şekil 4.16 incelendiğinde reaktör muhtevasının belirlenen deney sıcaklıklarına ulaşması için geçen süre olan 10 dakikada üleksitin çözeltiyle dengeye ulaştığı ve bundan sonraki geçen sürede çözeltideki B₂O₃ miktarında bir değişimin olmadığı görülmektedir. Yani CO₂ verildikten sonra zamanla çözeltilere geçen B₂O₃ miktarındaki artış üleksit ve CO₂ arasında gerçekleşen reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Metanol içinde çözünmeden sonra kalan katının mineral yapısında bir değişimin gerçekleşip gerçekleşmediğini görmek için 40 °C, 60 °C ve 100 °C'de yapılan deneylerden kalan katı atığın XRD analizi yapılmış olup Şekil 4.17'de verilmiştir. Analizler 20-80 derece tarama aralığında 0,02°/dak. tarama hızında yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre kalan atığın üleksit mineraline ait olduğu tespit edilmiş olup, kalan katı içerisinde B₂O₃ miktarının farklılık göstermesinden dolayı XRD pik şiddetleri farklılık göstermiştir.



Şekil 4.16 : Farklı sıcaklıklarda üleksit mineralinin metanolde çözünme davranışı.



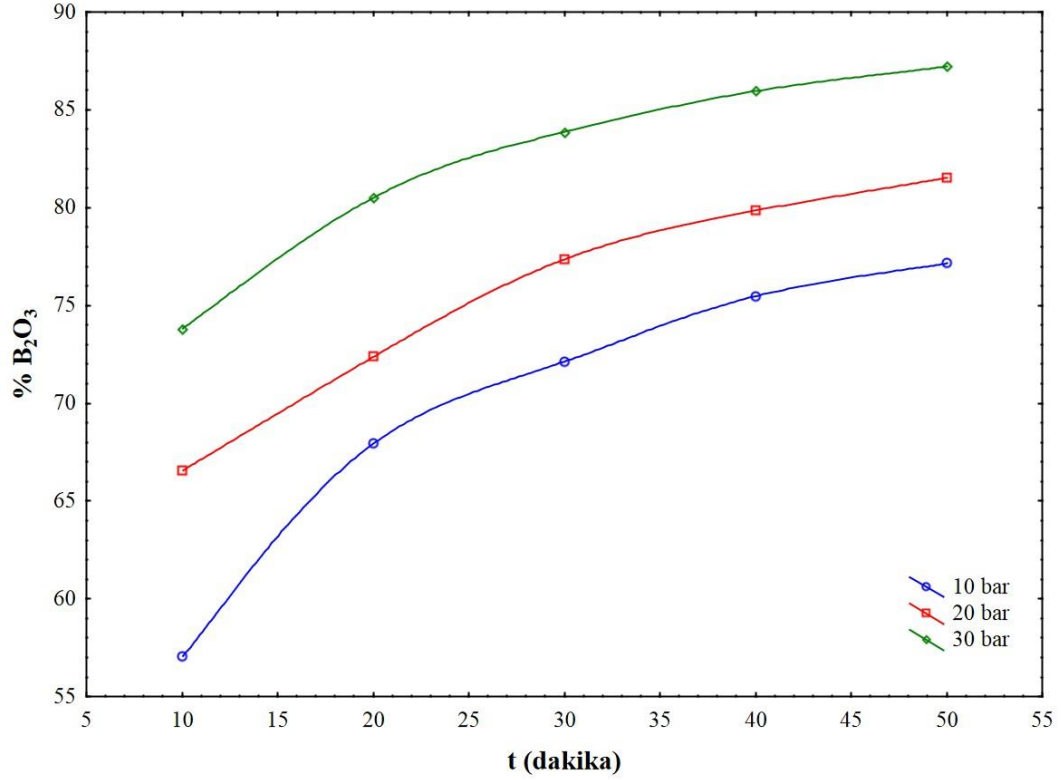
Şekil 4.17 : Üleksit mineralinin farklı sıcaklıklarda metanolde çözünmesi sonucu elde edilen katı numunelerin XRD analizi.

4.4.2 Çözünmeye basıncının etkisi

Üleksit mineralinin çözünme hızı üzerine basıncın etkisi 10, 20 ve 30 bar'da incelenmiştir. -154+106 μm tane boyutunda üleksit minerali kullanılmış olup, reaksiyon sıcaklığı; 80 °C, katı/sıvı oranı; 10/100 g/ml, karıştırma hızı; 500 devir/dak.'da sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Üleksitin çözünmesi üzerine basıncın etkisi Şekil 4.18 ve Çizelge 4.20'de verilmiştir. Çizelge ve şekilden görüldüğü gibi basıncın artmasıyla beraber B_2O_3 çözünmesi de artmıştır. Artan basınçla birlikte karbondioksitin çözünürlüğü artar. Böylece CO_2 'nin mineral içindeki difüzyonunun hızlanmasına ve çözünmede bir artışa neden olur [91].

Çizelge 4.20 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO_2 ile çözünme hızı üzerine basıncın etkisi.

t (dak.)	% B_2O_3		
	10 bar	20 bar	30 bar
10	57,02	66,54	73,80
20	67,93	72,37	80,51
30	72,12	77,36	83,86
40	75,47	79,85	85,96
50	77,15	81,52	87,21



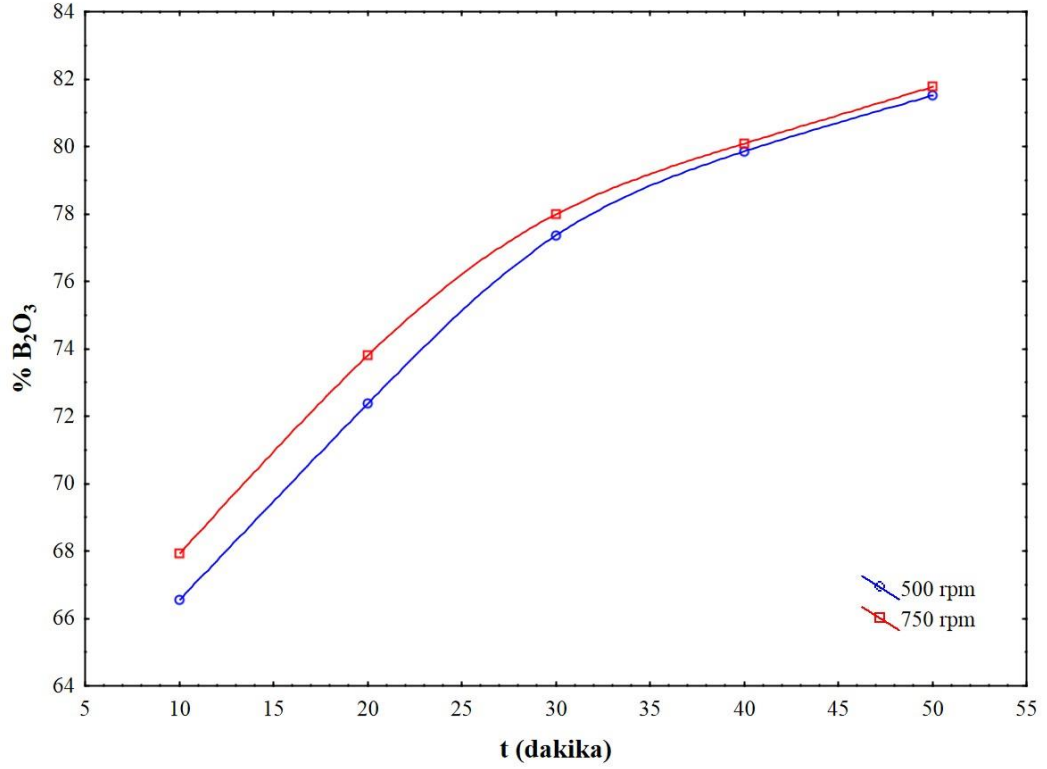
Şekil 4.18 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme hızı üzerine basıncın etkisi.

4.4.3 Çözünmeye karıştırma hızının etkisi

Üleksit mineralinin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi, 500 ve 750 devir/dakika karıştırma hızlarında incelenmiştir. -154+106 µm tane boyutunda üleksit minerali kullanılmış olup, reaksiyon basıncı; 20 bar, katı/sıvı oranı; 10 /100 g/ml ve reaksiyon sıcaklığı; 80 °C’de sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Üleksitin çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi Şekil 4.19 ve Çizelge 4.21’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre B₂O₃’ün çözeltiliye geçme hızları üzerinde karıştırma hızı etkili değildir.

Çizelge 4.21 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.

t (dak.)	%B ₂ O ₃	
	500 rpm	750 rpm
10	66,54	67,93
20	72,37	73,80
30	77,36	77,99
40	79,85	80,09
50	81,52	81,76



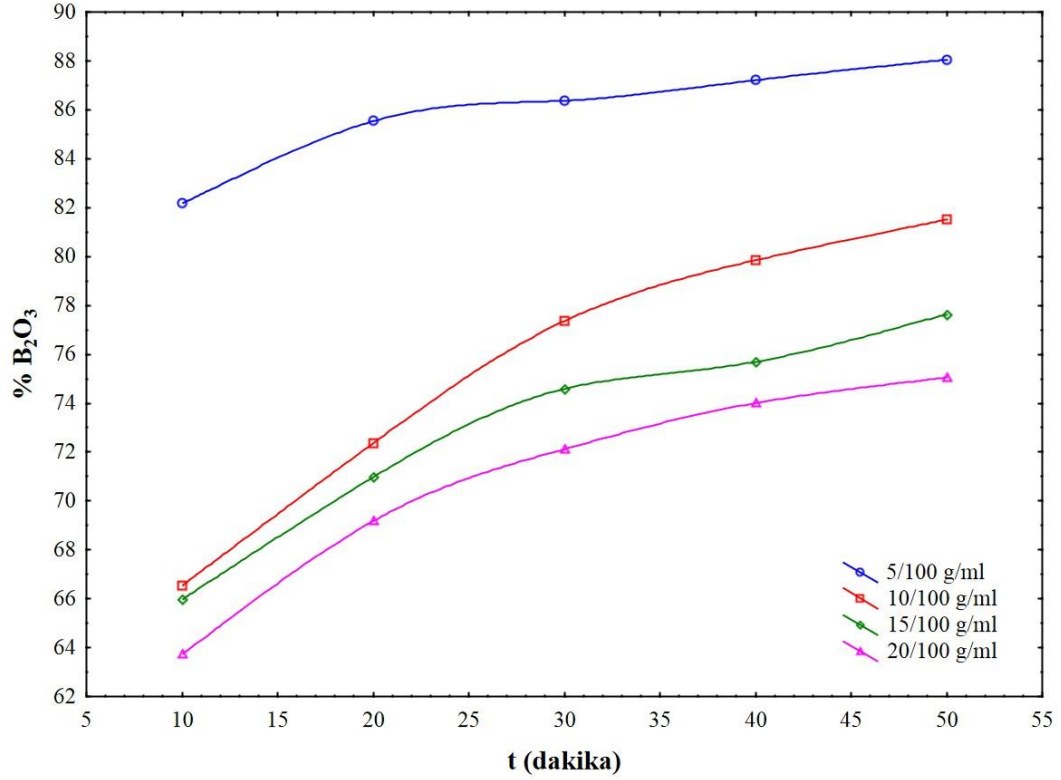
Şekil 4.19 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi.

4.4.4 Çözünmeye katı-sıvı oranının etkisi

Üleksit mineralinin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi, 5/100, 10/100, 15/100 ve 20/100 g/ml katı sıvı oranlarında incelenmiştir. -154+106 µm tane boyutunda üleksit minerali kullanılmış olup, reaksiyon basıncı; 20 bar, karıştırma hızı; 500 devir/dakika ve reaksiyon sıcaklığı 80 °C’de sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Üleksitin çözünmesi üzerine katı-sıvı oranının etkisi Şekil 4.20 ve Çizelge 4.22’de verilmiştir. Çizelge ve şekilden görüldüğü gibi katı-sıvı oranının artmasıyla beraber B₂O₃ çözünürlüğü azalmıştır. Bu durum üleksit başına düşen metanol miktarının azalmasıyla açıklanabilir [111-117].

Çizelge 4.22 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme hızı üzerine katı-sıvı oranının etkisi.

t (dak.)	B ₂ O ₃ (%)			
	5/100 g/ml	10/100 g/ml	15/100 g/ml	20/100 g/ml
10	82,18	66,54	65,97	63,73
20	85,54	72,37	70,98	69,18
30	86,38	77,36	74,59	72,12
40	87,21	79,85	75,69	74,01
50	88,05	81,52	77,64	75,05



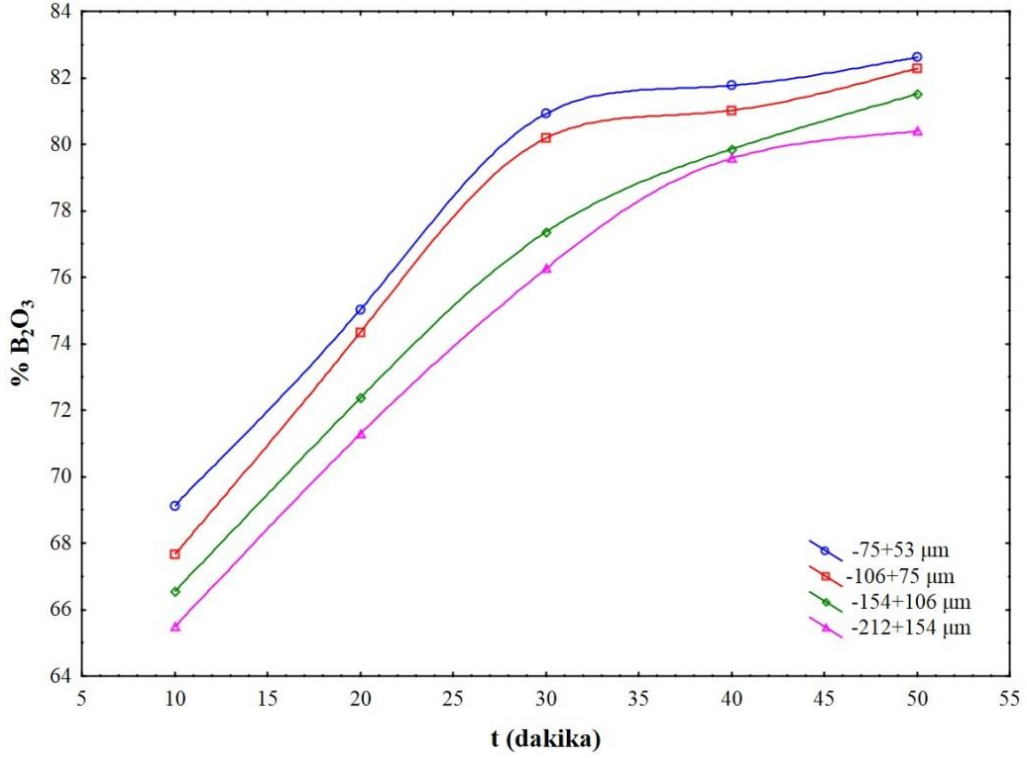
Şekil 4.20 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme hızı üzerine katı-sıvı oranının etkisi.

4.4.5 Çözünmeye tane boyutunun etkisi

Üleksit mineralinin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi -75+53, -106+75, -154+106 ve -212+150 µm tane boyutlarında incelenmiştir. Deneyler 80 °C'de, 500 rpm karıştırma hızında, 20 bar basınçta ve 10/100 g/ml katı sıvı oranında gerçekleştirilmiştir. Üleksitin çözünmesi üzerine tane boyutunun etkisi Şekil 4.21 ve Çizelge 4.23'te verilmiştir. Çizelge ve şekilde verilen sonuçlara göre tane boyutunun küçülmesiyle beraber B₂O₃ çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı artar ve buna bağlı olarak çözücü başına düşen çözünme yüzeyi de artar [117].

Çizelge 4.23 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi.

t (dak)	B ₂ O ₃ (%)			
	-75+53 µm	-106+75 µm	-154+106 µm	-212+154 µm
10	69,12	67,66	66,54	65,48
20	75,02	74,34	72,37	71,28
30	80,93	80,19	77,36	76,26
40	81,77	81,02	79,85	79,57
50	82,61	82,07	81,52	80,40



Şekil 4.21 : Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi.

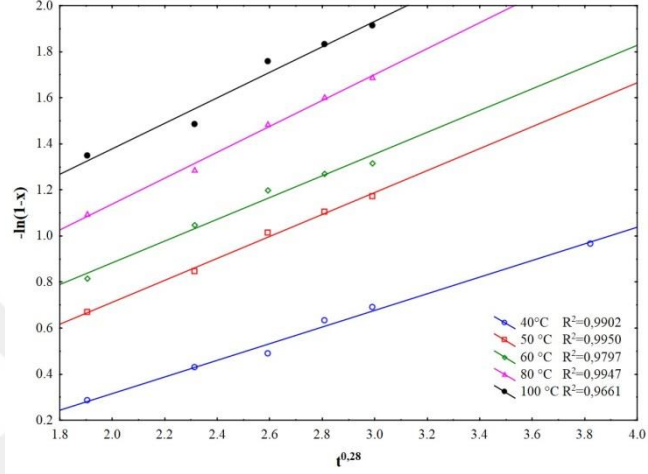
4.4.6 Çözünme kinetiği

Bir katı ile akışkan (sıvı yada gaz) arasında reaksiyon mekanizması ilerleyen dönüşüm modeli ya da reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre açıklanabilir. Reaksiyona girmemiş çekirdek modeline göre reaksiyon hızı; akışkan filminden difüzyon, kül (veya ürün) filminden difüzyon ve reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyon tarafından kontrol edilir. Bununla birlikte bazı durumlarda birden fazla mekanizma reaksiyon hızını kontrol edebilir. İlerleyen dönüşüm modelinde ise katı reaktant gözenekli olduğu ve akışkanın katı tanecik içerisine nüfuz edebildiği hallerde, reaksiyon üniform olarak taneciğin her tarafında meydana geldiği ve reaksiyonun homojen reaksiyon modellerine uyduğu görülür [63].

Üleksit mineralinin metanolla birlikte CO₂'li ortamda çözünme reaksiyonunun hız kontrol basamağını belirlemek için Çizelge 1.4'teki küresel tanecikler için verilen reaksiyon modelleri incelenmiştir. İstatistiksel metot kullanılarak yapılan hesaplamalarda çözünmenin Çizelge 1.4'teki reaksiyon modellerine uymadığı görülmüştür. Bundan sonra çözünme mekanizmasının belirlenmesi için homojen ve avrami modelleri kullanılmıştır.

4.4.6.1 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

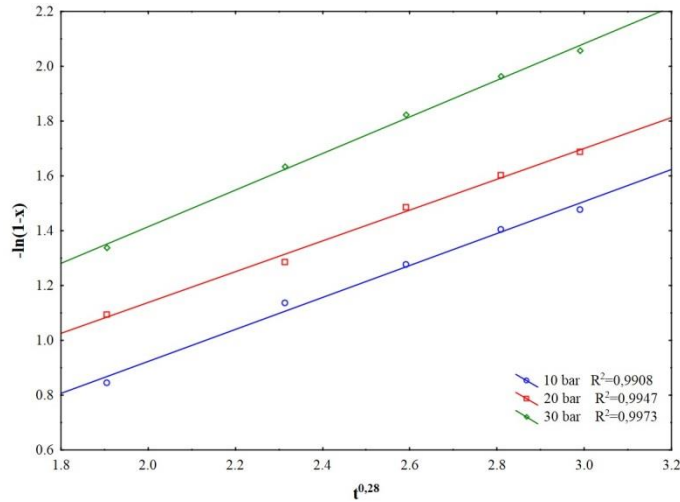
Sıcaklığın çözünme hızına etkisi etkisi 40, 50, 60, 80 ve 100 °C sıcaklıklarda incelenmiştir. Deneylerden elde edilen çözünme değerleri reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi için heterojen, homojen ve avrami modellerine uygulandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.24 ve Şekil 4.22’de verilmiştir. Çizelge 4.24 ve Şekil 4.22’ye göre çözünme mekanizmasını avrami modelinin temsil ettiği görülmektedir.



Şekil 4.22 : Farklı sıcaklıklarda $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.

4.4.6.2 Basıncın etkisi

10, 20 ve 30 bar’da yapılan deneylerde çözünme değerleri kullanılarak reaksiyon mekanizması tüm modeller için incelenmiştir. Korelasyon katsayısı (R^2) en yüksek avrami modelinde bulunmuş olup, avrami modelini temsil eden grafik Şekil 4.23’te verilmiştir.



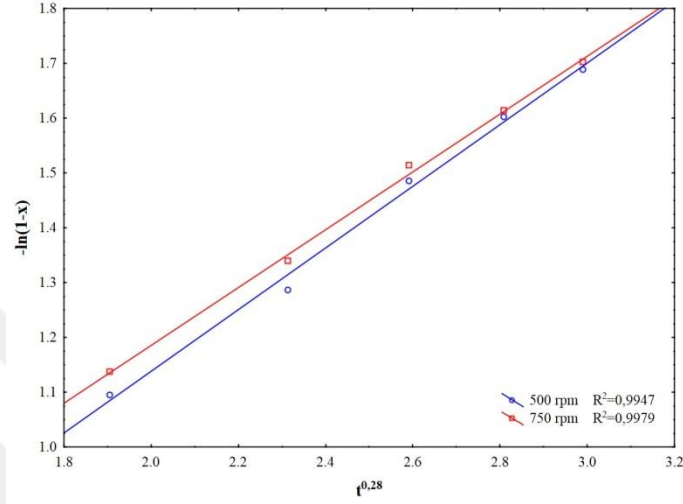
Şekil 4.23 : Farklı basınçlarda $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.

Çizelge 4.24 : Modellenen hız ifadeleri ve farklı sıcaklıklar için R² değerleri.

Hız eşitlikleri	Hız kontrol Basamağı	Farklı sıcaklıklar için R ² değerleri				
		40°C	50°C	60 °C	80°C	100°C
$kt=1-(1-x)^{1/3}$	Kimyasal reaksiyon kontrolü	0,8925	0,9517	0,8972	0,9633	0,939
$kt=1-(1-x)^{1/2}$	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrolü, büyük taneler	0,8812	0,9471	0,8908	0,9585	0,9355
$kt=1-(1-x)^{2/3}$	Büzülen tanecik için akışkan film difüzyon kontrolü, küçük taneler	0,8693	0,9423	0,8843	0,9535	0,932
$kt=1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$	Sabit boyutlu tanecikler için kül film difüzyon kontrollü	0,954	0,966	0,9132	0,9692	0,9411
$kt=x/(1-x)$	Homojen 2. mertebe reaksiyon modeli	0,9629	0,9806	0,9418	0,9899	0,9617
$kt=-\ln(1-x)$	Homojen 1. mertebe reaksiyon modeli	0,9137	0,9606	0,9094	0,9718	0,9455
$kt^n=-\ln(1-x)$	Avrami modeli	0,9902	0,995	0,9797	0,9947	0,9661

4.4.6.3 Karıştırma hızının etkisi

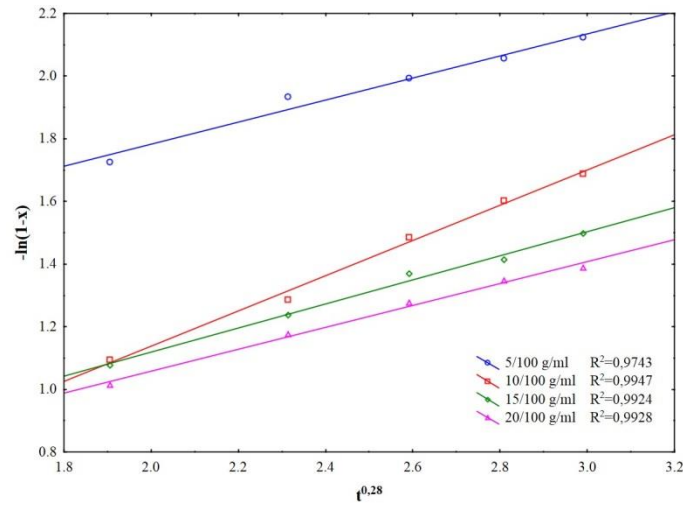
500 ve 750 rpm karıştırma hızlarında yapılan deneylerde çözünme değerleri kullanılarak reaksiyon mekanizması tüm modeller için incelenmiştir. Korelasyon katsayısı (R^2) en yüksek avrami modelinde bulunmuş olup, avrami modelini temsil eden grafik Şekil 4.24'te verilmiştir



Şekil 4.24 : Farklı karıştırma hızlarında $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.

4.4.6.4 Katı-sıvı oranının etkisi

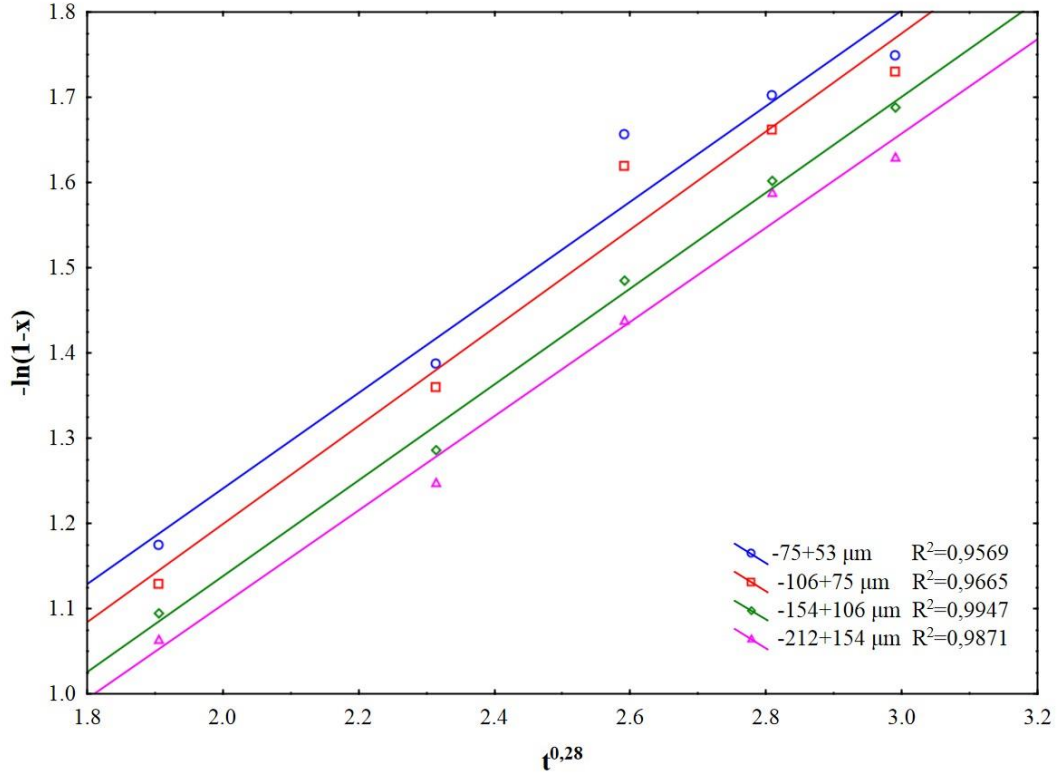
5/100, 10/100, 15/100 ve 20/100 katı/sıvı oranlarında yapılan deneylerde çözünme değerleri kullanılarak reaksiyon mekanizması tüm modeller için incelenmiştir. Korelasyon katsayısı (R^2) en yüksek avrami modelinde bulunmuş olup, avrami modelini temsil eden grafik Şekil 4.25'te verilmiştir



Şekil 4.25 : Farklı katı/sıvı oranlarında $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.

4.4.6.5 Tane boyutunun etkisi

-75+53, -106+75, -154+106 ve -212+150 μm tane boyutlarında yapılan deneylerde çözünme değerleri kullanılarak reaksiyon mekanizması tüm modeller için incelenmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek avrami modelinde bulunmuş olup, avrami modelini temsil eden grafik Şekil 4.26'da verilmiştir.



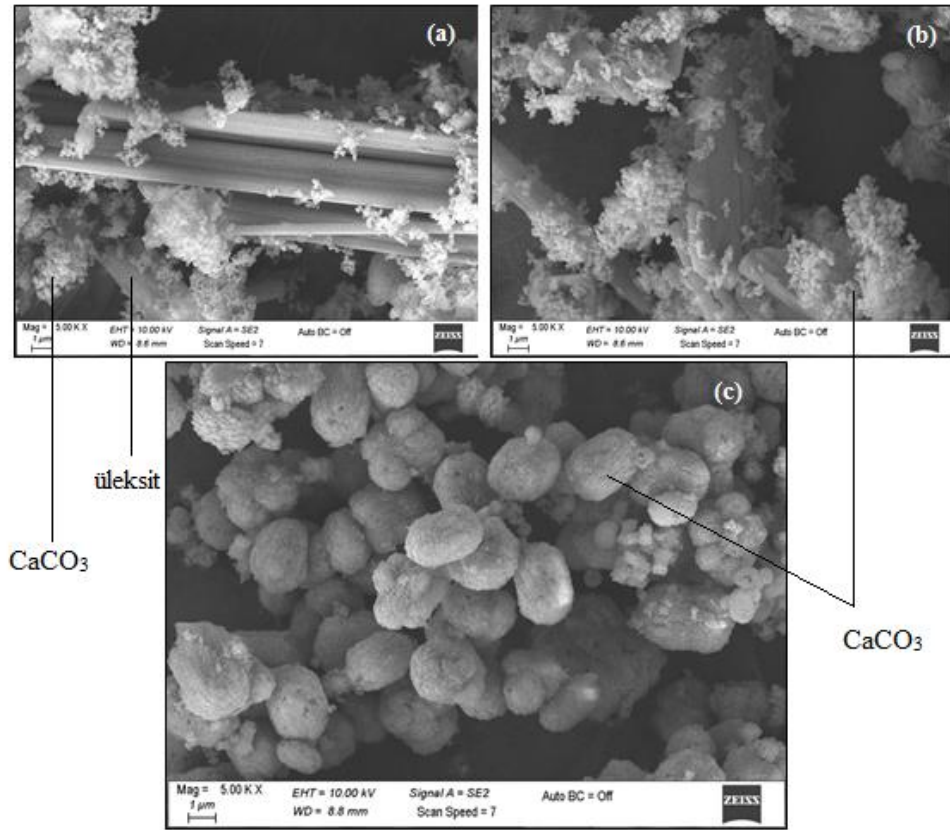
Şekil 4.26 : Farklı tane boyutlarında $-\ln(1-x)$ değerlerinin $t^{0,28}$ 'e karşı değişimi.

Avrami modeline göre dönüşüm ifadesi denklem 4.21'de verilmiştir.

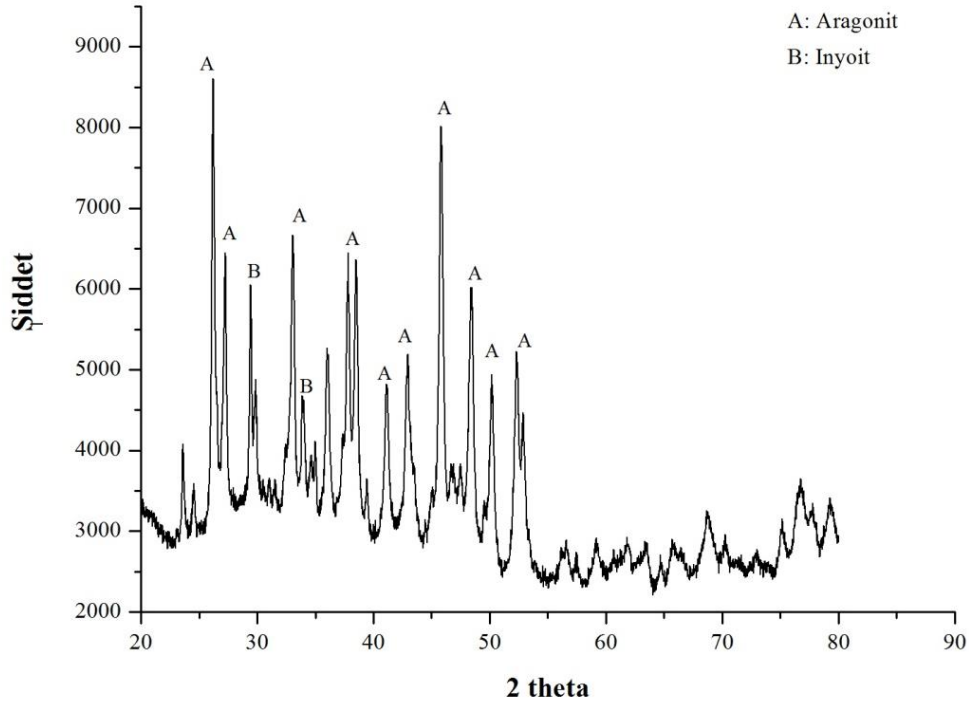
$$X = 1 - e^{-kt^n} \quad (4.21)$$

Denklem 4.21'e göre k ve n kinetik katsayıları temsil etmektedir. Bamford ve Tipper tarafından yapılan Avrami model analizine göre $n > 1$ olduğunda çekirdeklenme ile gerçekleşen katı dönüşümüne karşılık gelirken, $n < 0,7$ olduğunda ise reaksiyon hızı difüzyon mekanizmasından etkilendiğinin göstergesidir [140-141]. Avrami modeline ($n > 1$) göre reaksiyon başlarken çekirdeklenme ve buna bağlı olarak tane büyümesi meydana gelir. Bu süreç devam ederek dönüşüm tamamlanır. Avrami modeli ($n < 0,7$), numune yüzeyinde kristalleşmenin meydana geldiği sistemler için difüzyon sürecini açıklamada da uygulanmaktadır. Üleksitin çözünmesi üzerine yapılan kinetik analiz sonucunda avrami modeline göre $n=0,28$ olarak belirlenmiştir. Bu

modele göre gerçekleşen mekanizmayı açıklamak için 40 °C 10 dak., 40 °C, 50 dak. ve 100 °C, 50 dak. deneylerinden elde edilen katı numunelerin SEM analizleri yapılmıştır (Şekil 4.27). Yapılan analizlere (40 °C 10 dak., 40 °C, 50 dak.) bakıldığında mineral üzerinde CaCO₃ kristallerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Oluşan CaCO₃ kristalleri geride kalan mineralin çözünmesini etkilemektedir. 100 °C'de elde edilen katı numunenin analizine bakıldığında yüzeyi tamamen CaCO₃ kristallerinin kapladığı tespit edilmiştir. Katıya yapılan kimyasal analiz sonucuna göre içerisinde yaklaşık %12,73 oranında B₂O₃ olmasına rağmen SEM EDS analizinde yüzeyde bor tespit edilememiştir. CaCO₃ kristallerinin mineral üzerinde çökmesi, metanolün reaksiyona girmemiş mineral yüzeyine olan difüzyonunu azaltmıştır. Dolayısıyla üleksitin metanol içerisinde çözünme hızının düşmesine neden olmuştur. Aynı zamanda elde edilen katı numunenin XRD analizi yapılmış olup bu analizle de kalan katının CaCO₃ olduğu doğrulanmıştır (Şekil 4.28).



Şekil 4.27 : (a) 40 °C 10 dak., (b) 40 °C, 50 dak. (c) 100 °C 50 dak. deneylerine ait katı numunelerin SEM analizi.



Şekil 4.28 : 100 °C’de yapılan deneye ait katı numune XRD analizi.

4.5 Parametrelere Bağlı Model Denklemin Türetilmesi

Denklem 4.22’de verilen k hız sabitinin parametrelere bağıllığı denklem 4.23 ile ifade edilebilir. Sıcaklık arttıkça CO₂’nin çözünürlüğü azalırken, basıncın artmasıyla artmaktadır. Karbondioksitin çözünürlüğü sıcaklık ve basınca bağılı olarak değiştiği için, CO₂’nin sıcaklık ve basınca bağılı çözünürlüğü de parametrelerle birlikte denklem 4.23’te yer almaktadır

$$-\ln(1 - x) = kt^n \quad (4.22)$$

$$k = k_0 \cdot (P)^a \cdot (KH)^b \cdot (PB)^c \cdot (KS)^d \cdot (x_{CO_2})^f \cdot e^{-E/RT} \quad (4.23)$$

Denklem 4.22 ve 4.23 birleştirildiğinde denklem 4.24 elde edilir.

$$-\ln(1 - x) = k_0 \cdot (P)^a \cdot (KH)^b \cdot (PB)^c \cdot (KS)^d \cdot (x_{CO_2})^f \cdot e^{-E/RT} \cdot t^n \quad (4.24)$$

CO₂’nin sıcaklık ve basınca bağılı olarak çözünme değerleri literatürden alınmış olup, Çizelge 4.25’te verilmiştir [142-143].

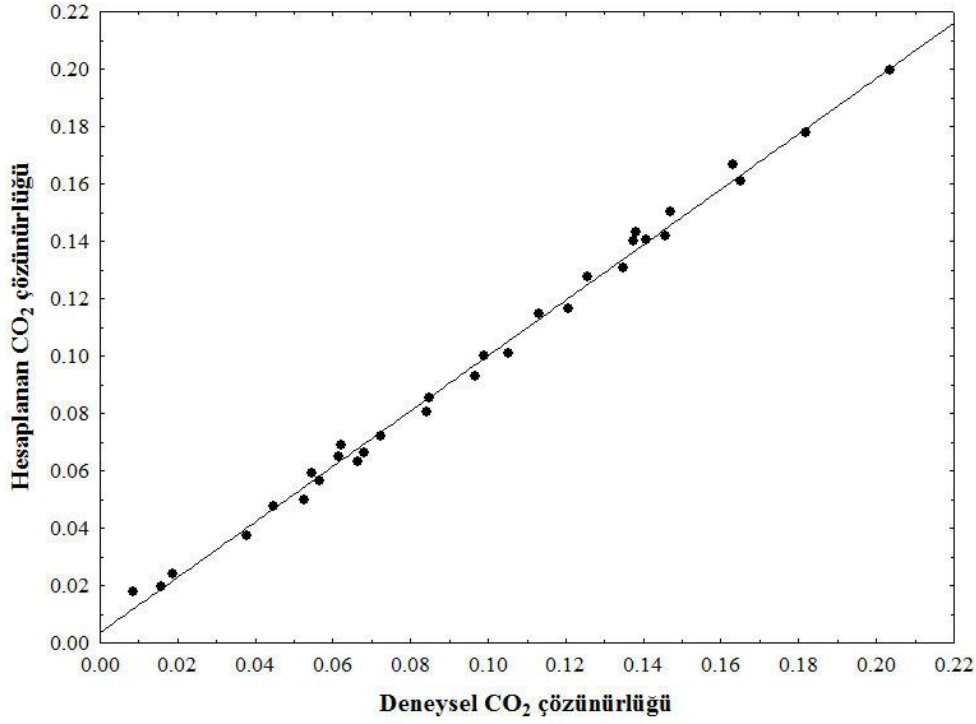
Çizelge 4.25 : CO₂'nin sıcaklık ve basınca bağlı çözünme değerleri [142-143].

P (bar)	T(K)	X _{CO2}	P(bar)	T(K)	X _{CO2}
8,538	308,15	0,0527	19,701	318,15	0,099
10,792	308,15	0,0666	22,535	318,15	0,1132
13,634	308,15	0,0842	24,986	318,15	0,1256
15,685	308,15	0,0968	27,362	318,15	0,1375
17,017	308,15	0,1051	29,274	318,15	0,1471
19,535	308,15	0,1206	32,446	318,15	0,1631
21,869	308,15	0,135	4,39	323,2	0,0159
23,623	308,15	0,1458	12,82	323,2	0,0546
26,742	308,15	0,1651	14,82	323,2	0,0622
29,446	308,15	0,1818	30,2	323,2	0,1383
32,998	308,15	0,2037	8,25	352,6	0,0187
7,538	318,15	0,0379	21,51	352,6	0,0615
11,279	318,15	0,0567	45,57	352,6	0,1409
14,363	318,15	0,0722	10,3	392	0,0087
16,885	318,15	0,0849	26,8	392	0,0446
			37	392	0,068

Çizelge 4.25'teki veriler kullanılarak CO₂'nin sıcaklık ve basınca bağlı çözünürlüğünü ifade eden denklem 4.25'te verilmiştir

$$X_{CO_2} = 2,38 \times 10^{10} \times (P)^{1,0289} \times (T)^{-5,07826} \quad (4.25)$$

Çizelge 4.25'teki deneysel çözünme değerleriyle, denklem 4.25'ten hesaplanan karbondioksit çözünürlük değerleri kullanılarak Şekil 4.29 elde edilmiştir. Şekil 4.29'da deneysel verilerle hesaplan veriler arasında bir uyum olduğu görülmektedir.



Şekil 4.29 : CO₂'nin metanol içindeki çözünürlüğünün deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması.

Denklem 4.25 kullanılarak, yapılan tüm deneyler şartlarında CO₂'nin çözünürlük değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklıkla CO₂'nin çözünürlüğü azalmaktadır. Bundan dolayı CO₂ çözünürlüğünün B₂O₃ çözünürlüğü üzerine etkisi, sıcaklığın B₂O₃ çözünürlüğü üzerine etkisinden daha küçük olduğu için, karbondioksit çözünürlüğü ile B₂O₃ çözünürlüğü arasındaki ilişki sıcaklık sabit tutularak bulunmuştur.

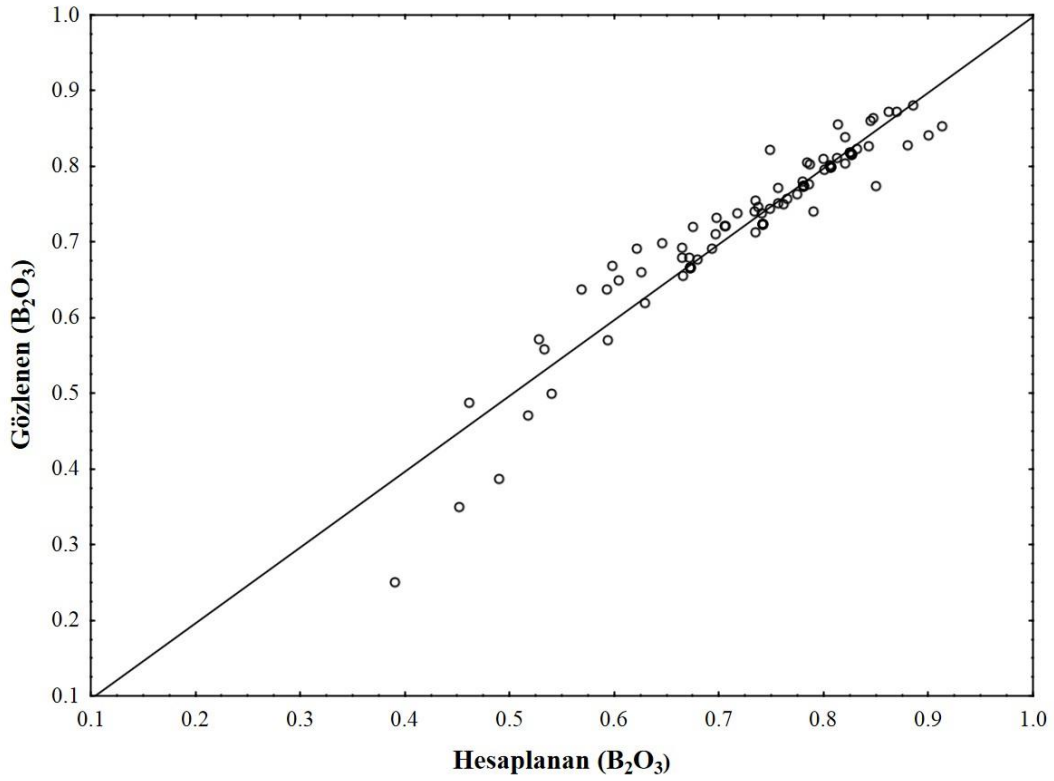
Üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözünmesini deneysel parametrelerle ilişkilendiren model denklem çoklu eş zamanlı regresyon yapılarak elde edilmiş olup denklem 4.26'da verilmiştir

$$-\ln(1-x) = 746,36 \cdot (P)^{0,103} \cdot (XCO_2)^{0,199} \cdot (KH)^{-0,0049} \cdot (PB)^{-0,055} \cdot (KS)^{-0,31} e^{-21474/RT} \cdot t^{0,28} \quad 4.26$$

Denklem 4.26'da görüldüğü gibi B₂O₃ çözünürlüğü basıncın artmasıyla, tane boyutu ve katı sıvı oranının azalmasıyla artmaktadır. Denklem 4.26'da verildiği gibi aktivasyon enerjisi 21474 J/mol olarak bulunmuştur.

Denklem 4.26'nın çalışma aralığında üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözünürlüğünün temsilinde yeterli olduğunu kontrol etmek için deneysel verilerle hesaplanan veriler arasındaki uyum X_{deneysel}'e karşı X_{hesaplanan} değerlerin grafik

edilmesiyle Şekil 4.30'da verilmiştir. Deneysel veriler ile hesaplanan değerler arasında bir uyum olduğu görülmektedir

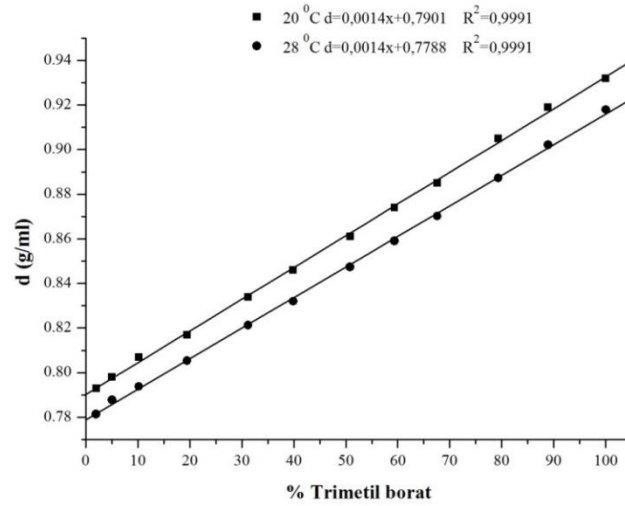


Şekil 4.30 : XB_2O_3 deneysel ile XB_2O_3 hesaplanan değerlerin karşılaştırılması.

4.6 Trimetil Borat-Metanol Azeotrop Üretimi

4.6.1 Konsantrasyon-yoğunluk kalibrasyon grafiği

Trimetil borat-metanol çözeltilerindeki trimetil borat konsantrasyonunu belirlemek için, trimetil borat konsantrasyonu ile çözeltinin yoğunluğu arasındaki bağıntıdan faydalanılmıştır. Çözeltiler içerisindeki trimetil borat konsantrasyonunu belirlemek için farklı konsantrasyonda (% ağırlık olarak) çözeltiler hazırlanmış ve yoğunlukları ölçülerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur [21,144]. Sentetik olarak hazırlanan trimetil borat-metanol çözeltilerinin 20 ve 28 °C'de trimetil borat konsantrasyonu-çözelti yoğunluğu arasındaki bağıntı Şekil 4.31'de verilmiştir. Kalibrasyon grafiğine ait denklemde bulunan d yoğunluğu temsil ederken, x ağırlıkça trimetil borat miktarını ifade etmektedir



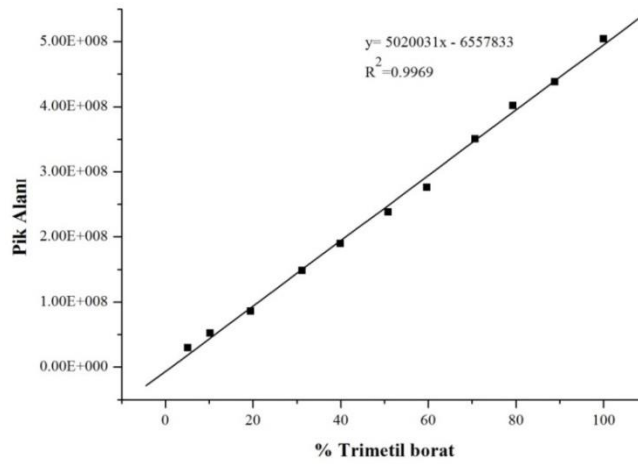
Şekil 4.31 : Trimetil borat konsantrasyonu ile çözelti yoğunluğunun değişimi.

Şekil 4.31'de verilen konsantrasyon-yoğunluk grafiğinden elde edilen eşitlikler kullanılarak ve çözeltilerin yoğunlukları ölçülerek trimetil borat-metanol azeotrop çözeltilerinin konsantrasyonları tespit edilmiştir.

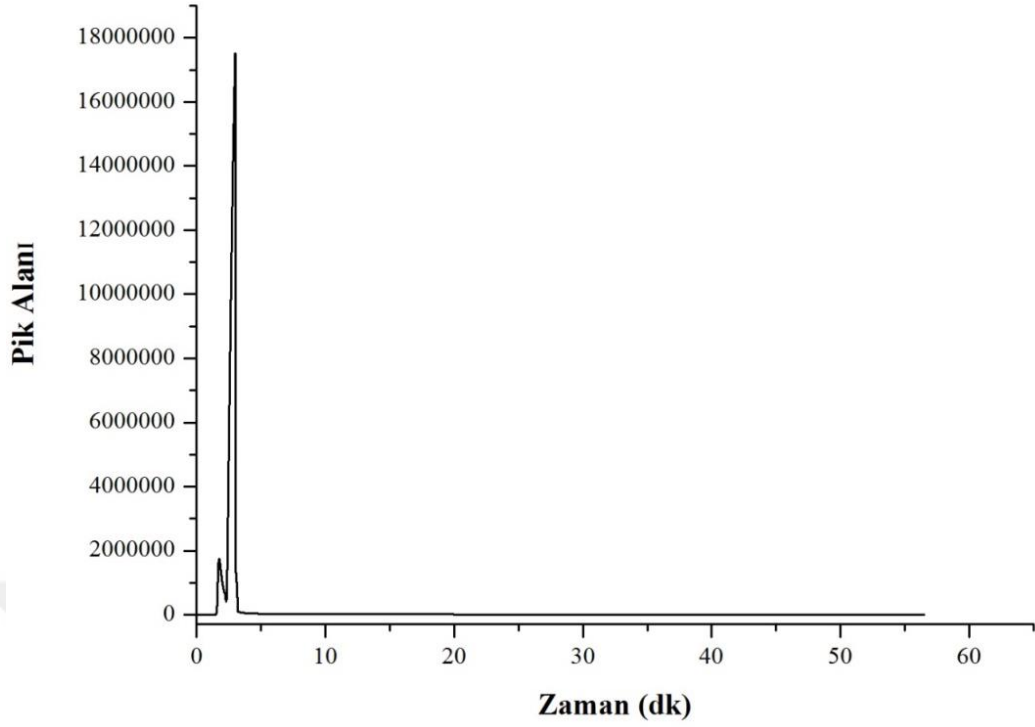
4.6.2 GC kullanarak trimetil borat konsantrasyonu belirleme

Trimetil borat-metanol çözeltisindeki, trimetil borat konsantrasyonunun belirlenmesinde GC'de kullanılmıştır. Farklı trimetil borat konsantrasyonlarındaki çözeltiler analiz edilmiş ve elde edilen kromotogramlardan trimetil borata ait pik alanları hesaplanarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 4.32).

Örnek olarak GC'de yapılan analizlerde %88,90 trimetil borat içeren çözeltilere ait kromotogram Şekil 4.33'te verilmiştir.



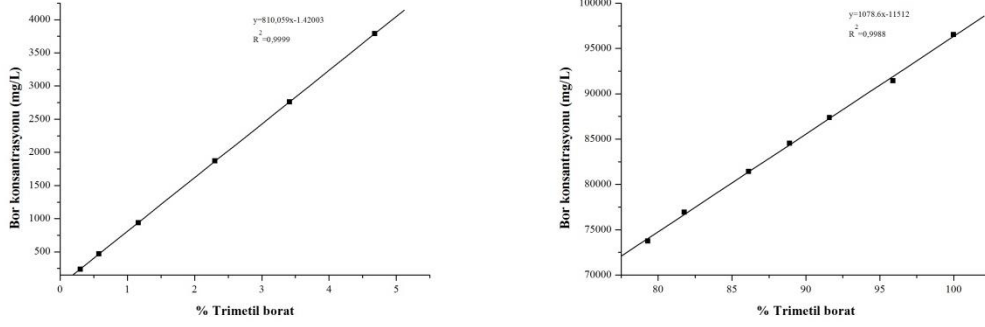
Şekil 4.32 : Trimetil borat metanol konsantrasyonuna karşı pik alanı kalibrasyon grafiği.



Şekil 4.33 : %88,9 Trimetil borat içeren çözeltiliye ait kromatogram.

Her iki kalibrasyon grafiğinden (Şekil 4.31-4.32) de görüldüğü üzere trimetil borat konsantrasyonu ile trimetil borat pik alanı ve yoğunluk arasında doğrusal bir ilişki vardır ve her iki grafikte birbirini teyit etmektedir. Dolayısıyla trimetil borat-metanol çözeltilerinde trimetil borat konsantrasyonunun belirlenmesinde Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'den elde edilen bağıntılar kullanılmıştır Aynı zamanda elde edilen çözeltilerdeki trimetil borat konsantrasyonlarının doğrulukları ICP-OES'de yapılan bor analizi ve klasik B_2O_3 analizleriyle de kontrol edilmiştir.

Farklı konsantrasyonlarda trimetil borat içeren çözeltiler hazırlanarak ICP-OES'de bor analizi yapılmıştır. Farklı konsantrasyondaki çözeltilerin bor konsantrasyonuna karşı kütlece trimetil borat konsantrasyonu (%) için kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Hem distilasyon hem de pervaporasyon deneylerinde elde edilen çözeltiler içerisindeki trimetil borat konsantrasyonu ICP-OES kullanılarak da belirlenmiştir. ICP OES kullanılarak yapılan analiz sonunda elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4.34 : Bor konsantrasyonuna karşı kütlece trimetil borat miktarı.

4.6.3 Trimetil borat-metanol azeotropun elde edilmesi

4.6.3.1 Farklı katı/sıvı oranlarında yapılan deneyler

Trimetil borat-metanol azeotropu üretimi için hem üleksit hem de kalsine üleksit kullanılarak optimum çalışma koşullarında deneyler yapılmıştır. Farklı katı sıvı oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirilip, distilasyona tabi tutulmuş ve üst ürün şeklinde trimetil borat-metanol azeotropu olarak elde edilmiştir. Üleksit minerali için 30/200 katı sıvı oranında deney yapılırken, kalsine üleksit için 20/200, 30/200 ve 40/200 olmak üzere 3 farklı katı sıvı oranında deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon aşamasında elde edilen çözeltiler distilasyona tabi tutulduktan sonra, distilasyonda üst ürün olarak alınan her bir numunenin FTIR analizi yapıp saf TMB ve saf metanole ait FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda distilasyonda elde edilen numunelerin B_2O_3 içerikleri, yoğunlukları ve trimetil borat konsantrasyonları bulunmuştur. Farklı katı sıvı oranlarında yapılan deneylerde reaktörden alınan 150 ml çözelti distile edilmiştir.

Üleksit ve kalsine üleksit kullanılarak yapılan deneylerde reaksiyon sonrası çözeltilere geçen B_2O_3 , Na ve Ca'nın çözünme yüzdeleri Çizelge 4.26'da verilirken, reaktörden alınan katı içerisinde bulunan Na, Ca ve B_2O_3 'ün konsantrasyonları da Çizelge 4.27'de verilmiştir. Deneylere ait başlangıç ve reaksiyon sonrası pH değerleri Çizelge 4.28'de verilmiştir.

Çizelge 4.26 : B_2O_3 , Na ve Ca'nın çözünme yüzdeleri.

Deney Adı	B_2O_3 (%)	Na (%)	Ca (%)
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	94,75	88,00	0,3
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	89,00	85,70	1,4
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	85,00	79,10	2,1
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit	88,00	85,00	0,8

Çizelge 4.27 : Katı numune içerisinde bulunan %B₂O₃, %Na, %Ca.

Deney Adı	B ₂ O ₃ (%)	Na (%)	Ca (%)
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	3,14	1,309	36,85
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	10,69	2,1	32,30
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	13,76	2,41	24,50
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit	12,37	2,44	32,00

Çizelge 4.28 : Farklı katı/sıvı oranlarında yapılan deneylere ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası pH değerleri.

Deney Adı	Başlangıç pH değeri	Reaksiyon sonrası pH değeri
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	9,01	7,65
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	8,96	7,5
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	8,83	7,18
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit	8,86	7,34

Distilasyon sonunda 4 farklı sıcaklık aralığında toplanan ürünlerin hacmi, içerdiği trimetil borat konsantrasyonları ve yoğunlukları çizelge 4.29-4.32’de verilmiştir.

Çizelge 4.29 : Kalsine üleksit kullanılarak 20/200 katı sıvı oranında yapılan deneyde elde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	13±1	0,8767	69,93
54-58	9±1	0,8140	25,14
58-62	45±1	0,7921	9,50
62-65	67±1	0,7821	2,36

Çizelge 4.30 : Kalsine üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında yapılan deneyde elde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	16±1	0,8770	70,14
54-58	8±1	0,8161	26,64
58-62	44±1	0,7912	8,86
62-65	66±1	0,7820	2,29

Çizelge 4.31 : Kalsine üleksit kullanılarak 40/200 katı sıvı oranında yapılan deneyde elde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	20±1	0,8770	70,86
54-58	8±1	0,8179	27,93
58-62	35±1	0,7920	9,43
62-65	71±1	0,7821	2,36

Çizelge 4.32 : Üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında yapılan deneyde elde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	12±1	0,8770	70,14
54-58	7±1	0,8280	35,14
58-62	27±1	0,7978	13,57
62-65	87±1	0,7821	2,36

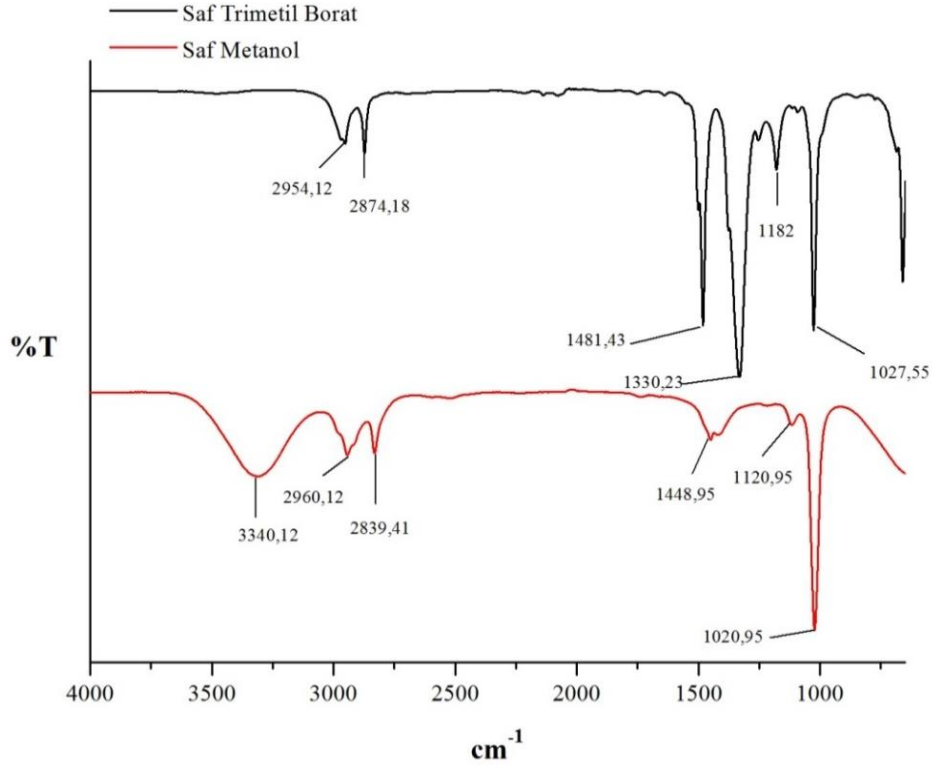
Distilasyon işleminde ilk sıcaklık aralığında alınan distilat (46-54 °C) içerisinde trimetil borat konsantrasyonu diğer sıcaklık aralığında alınan distillatlara göre daha yüksek olduğu ve yaklaşık %70 trimetil borat içerdiği gözlemlenmiştir.

Distilatta TMB konsantrasyonunun %70 olması ticari olarak istenilen trimetil borat-metanol azeotropu konsantrasyonunu sağlamaktadır. Ticari olarak trimetil borat ya yüksek saflıkta ya da %70 TMB-%30 metanol azeotropu şeklinde satılmaktadır [20]. Bununla birlikte literatürde yapılan çalışmalarda Schelesinger ve diğ. [13] tarafından %75,5, Tully [26] tarafından %75,8 ve Appel [84] tarafından %75,7 trimetil borat içeren azeotroplar elde edilmiştir.

Trimetil borat-metanol azeotropu metanolden daha düşük kaynama noktalı olmasından dolayı, balon içerisindeki sıcaklık yükseldikçe distilasyonda elde edilen numuneler içerisindeki trimetil borat konsantrasyonu azalmakta, metanol konsantrasyonu ise artmaktadır. Bu sebepten dolayı distilat numuneleri 4 farklı sıcaklık aralığında toplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla beraber elde edilen distilat numuneler içerisindeki trimetil borat konsantrasyonu yaklaşık %2,29'a kadar düşmüştür. Reaksiyon aşamasında kullanılan katı-sıvı oranının artmasıyla ilk sıcaklık aralığında elde edilen distilat miktarının da arttığı tespit edilmiştir. 30/200 katı sıvı oranında hem normal üleksit hem de kalsine üleksit kullanılarak yapılan deneyler kıyaslandığında, kalsine üleksit içerisinde bulunan B₂O₃ miktarı daha fazla olmasından dolayı ilk sıcaklık aralığında daha fazla trimetil borat-metanol azeotropu elde edilmiştir.

Saf trimetil boratın 28 °C'deki yoğunluğu 0,918 g/ml iken saf metanolün yoğunluğu ise 0,779 g/ml'dir. Farklı sıcaklıklarda toplanan distillatların yoğunluk değerleri incelendiğinde trimetil borat konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte yoğunluğun azaldığı, dolayısıyla bu durumda numunelerin yoğunluk değerleri metanolün yoğunluğuna doğru azalış göstermiştir.

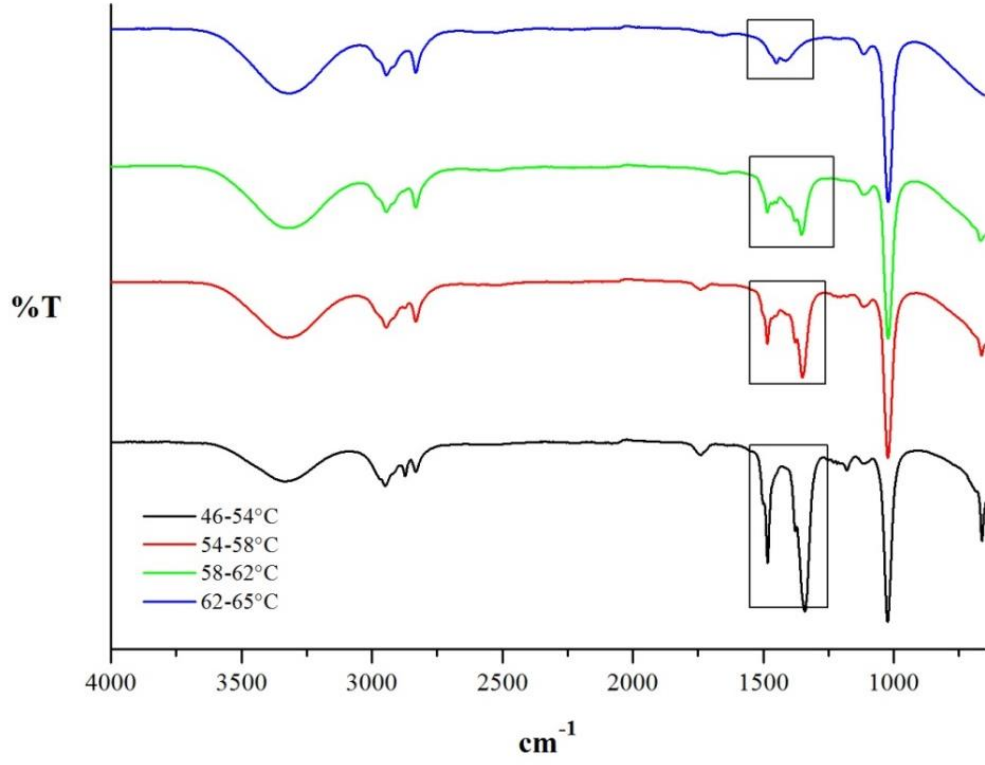
Distilasyonda elde edilen distilatların FTIR spektrumlarını saf TMB ve saf metanolle karşılaştırmak için, saf TMB ve saf metanolün FTIR analizi yapılmış ve Şekil 4.35'te verilmiştir.



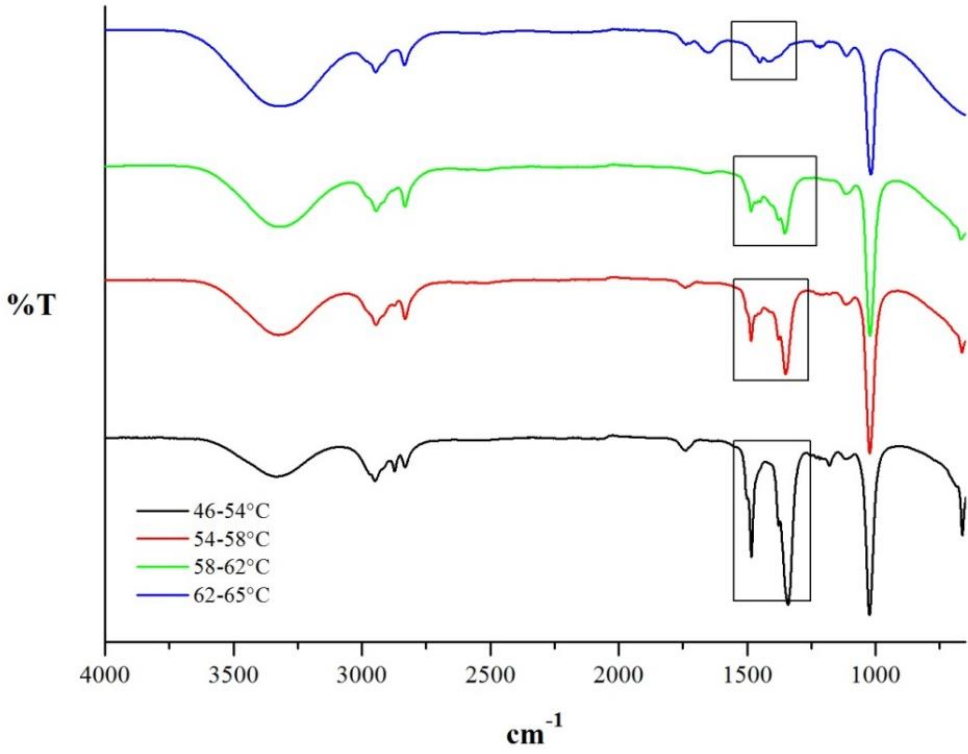
Şekil 4.35 : Saf trimetil borat ve saf metanola ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.35'te verilen metanola ait FTIR spektrumunda $3340,12 \text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan pik OH bağının gerilimini temsil eder. Hem trimetil borat hem de metanolde bulunan 2900 ve 2800 cm^{-1} aralığında yer alan pikler ise CH'in simetrik ve simetrik olmayan gerilimlerine aittir. $1481-1448 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan pikler C-H gerilim bandını temsil ederken, $1182-1020 \text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan pikler ise C-O bandının gerilimine aittir. $1330,23 \text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan pik B-O bandının gerilimine ait olup, trimetil boratın karakteristik pikidir [9, 145].

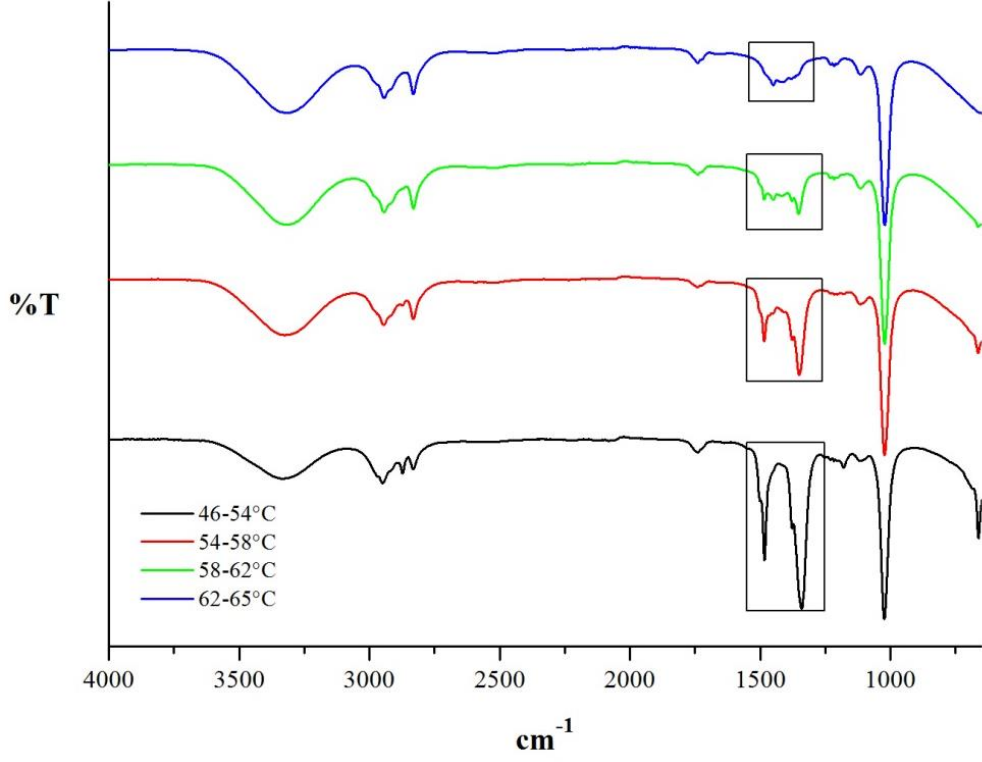
Distilasyon deneylerinde üst üründe elde edilen numunelerin FTIR analizleri yapılmış, Şekil 4.35'te verilen saf trimetil borat ve saf metanol ile karşılaştırılmıştır. Distilasyonda toplanan numunelere ait FTIR spektrumları Şekil 4.36-4.39'da verilmiştir.



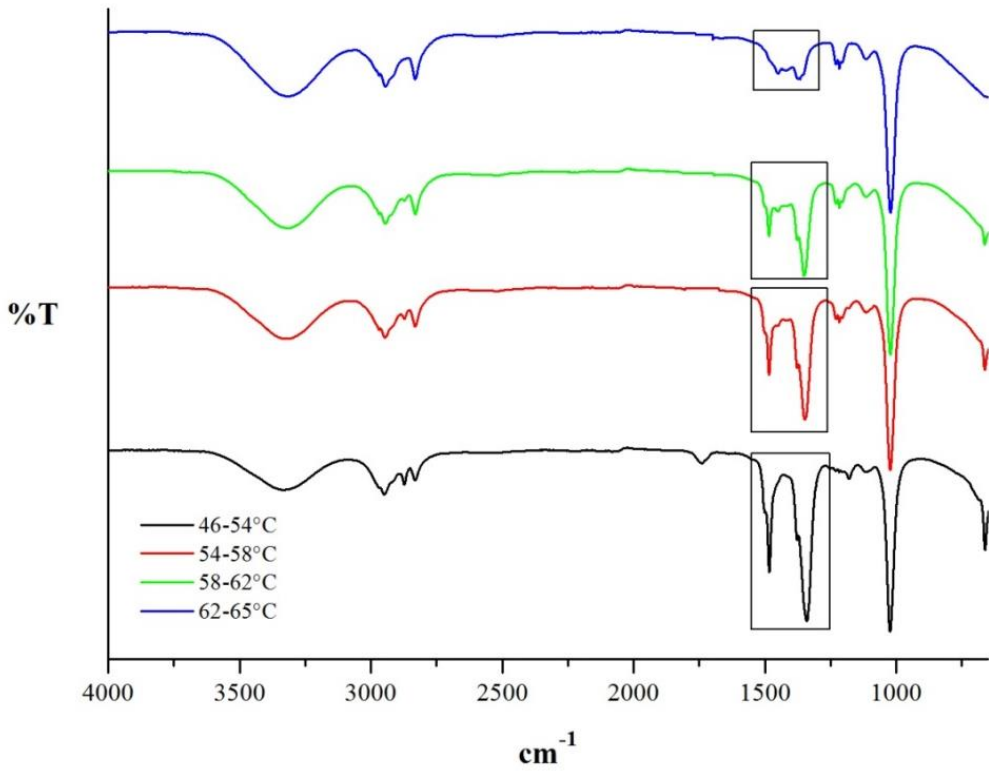
Şekil 4.36 : 20/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit kullanılarak farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.37 : 30/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit kullanılarak farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.



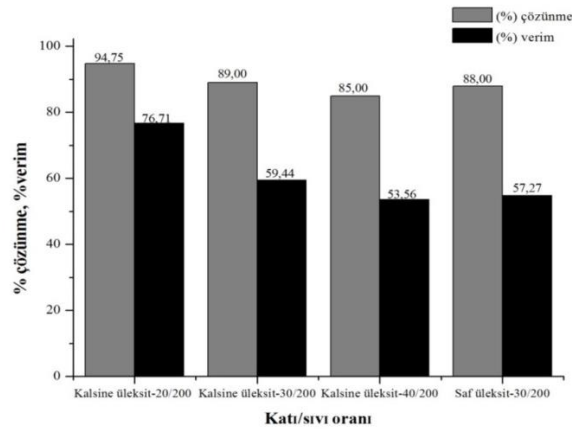
Şekil 4.38 : 40/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit kullanılarak farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.39 : 30/200 katı sıvı oranında üleksit kullanılarak farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.

FTIR analiz sonuçları Şekil 4.35'te verilen saf trimetil borat ve metanola ait spektrumlarla karşılaştırıldığında benzerlik göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda alınan numunelerde 3300 cm^{-1} 'de yer alan pikin şiddeti, sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı tespit edilmiştir. Bu durum metanolün miktarının artmasıyla açıklanabilir. Trimetil boratın karakteristik piki olan 1330 cm^{-1} 'de yer alan B-O bandının gerilimine ait pik ise sıcaklığın artmasıyla birlikte azaldığı görülmüştür. Bu durum artan sıcaklıkla beraber numuneler içerisinde bulunan trimetil borat konsantrasyonunun düşmesiyle açıklanabilir.

Farklı katı/sıvı oranlarında yapılan deney sonuçlarından da görüldüğü üzere hem üleksit hem de kalsine üleksit kullanılarak trimetil borat metanol azeotropu üretildiği söylenebilir. Üleksit mineralinin içerisinde bulunan B_2O_3 'ün çözeltiliye alınması ve bu çözeltilerden distilasyonla trimetil borat-metanol azeotropunun elde edilmesinde yüksek verimin sağlanması gerekir. Mineralin çözünme yüzdesi (%) ve distilat numunelerindeki trimetil borat verimi (%) Şekil 4.40'da verilmiştir. Katı/sıvı oranının artmasıyla birlikte mineralin çözünmesi kalsine üleksit için %94,75'ten %85'e kadar düşmüştür. Aynı şekilde artan katı miktarıyla birlikte distilasyon verimi %76,71'den %53,56'ya kadar azalma göstermiştir. Yani katı/sıvı oranının artmasıyla beraber distile edilen çözeltili içerisinde bulunan B_2O_3 'ün neredeyse yarısı balon içerisinde kalmış ve dolayısıyla prosesin verimi de azalmıştır. Katı sıvı oranının artmasıyla birlikte çözeltiliye geçen B_2O_3 /metanol oranı artmış ve dolayısıyla B_2O_3 başına düşen metanol miktarı da azalmıştır. Bu durum üleksitten gelen su konsantrasyonunun artmasına ve oluşan suyun trimetil boratın verimini düşürmesine sebep olmuştur.



Şekil 4.40 : Farklı katı sıvı oranlarında yapılan deneylere ait çözünme (%) ve verim (%) değerleri.

Farklı katı sıvı oranlarında yapılan deneylerde %70 trimetil borat içeren distilat numunelere ait verim (%) değerleri Çizelge 4.33'te verilmiştir.

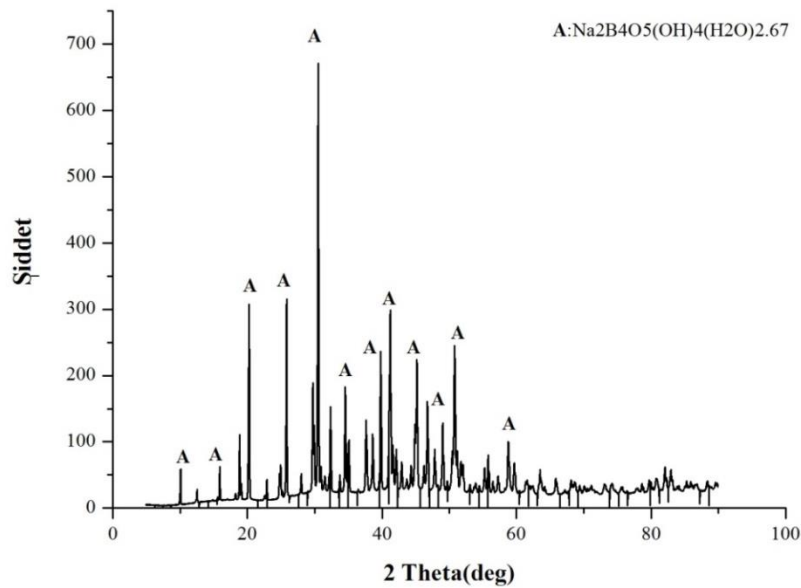
Çizelge 4.33 : Farklı katı sıvı oranlarında elde edilen trimetil borat azeotropuna ait verim (%) değerleri.

Deney Adı	% verim
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	42,07
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	37,10
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	36,63
30/200 katı-sıvı oranı- üleksit	30,36

Distilasyon deneyleri sonunda balonda kalan katı numune analiz edilerek içerisinde bulunan %B₂O₃, %Na ve %Ca miktarları belirlenmiştir (Çizelge 4.34). Aynı zamanda 40/200 katı sıvı oranında yapılan deney sonucunda balonda kalan katı XRD ile analiz edilerek kristal yapısı belirlenmiştir. XRD analizi 10-80° tarama aralığında yapılmış olup, analize ait X-ray difraktogramı Şekil 4.41'de verilmiştir. Analiz sonucuna göre elde edilen numunenin kristal yapısı sodyum borat bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir

Çizelge 4.34 : Distilasyon deneylerinde katıda kalan %B₂O₃, %Na ve %Ca miktarı.

Deney Adı	B ₂ O ₃ (%)	Na (%)	Ca (%)
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	34,32	15,03	0,11
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	48,66	12,45	0,41
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit	53,26	10,99	0,51
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit	47,23	12,09	0,19



Şekil 4.41 : Distilasyon sonucunda balonda kalan katıya ait XRD analizi.

Distilasyon esnasında, hem sodyum borat oluşmasını önlemek hem de çözünmeyi artırmak için reaksiyon aşamasında ortama propiyonik asit ilave edilmesi düşünüldü.

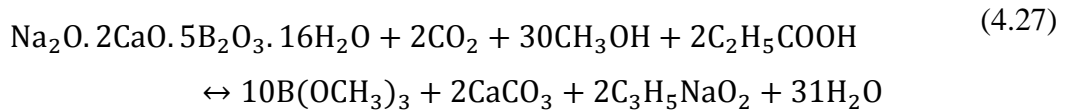
Propiyonik asit zayıf bir asittir ve ortamda kalsiyum propiyonat ve değerli bir kimyasal olan sodyum propiyonat tuzlarını oluşturabilir. Kalsiyum propiyonat ve sodyum propiyonat suda çözünür bir tuzdur. Dolayısıyla kalsiyum karbonatın çökmesine engel bir ortam oluşmayacaktır. Propiyonik asitin korrozif olmaması ve düşük buhar basıncına sahip olması kullanım kolaylığı da sağlar.

Propiyonik asit yüksek saflıkta olup içerisinde su olmaması verim açısından önemlidir.

4.6.3.2 Propiyonik asitin çözünme ve trimetil borat verimine etkisi

Hem çözünmeyi hem de trimetil borat verimini artırmak için üleksitin çözünmesi aşamasında reaktöre propiyonik asit eklenmiştir. Kullanılan propiyonik asit miktarı mineral içerisinde bulunan sodyum konsantrasyonu dikkate alınarak belirlenmiştir. Reaksiyon aşamasında propiyonik asit/sodyum mol oranı 1 ve 2 olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Propiyonik asit kullanılmadan yapılan deneylerde gerçekleşen reaksiyonlar denklem 4.1-4.8'de verilmişti. Reaktöre propiyonik asit eklenmesiyle gerçekleşmesi beklenen reaksiyon denklem 4.27'de verilmiştir.



Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylerde başlangıç ve reaksiyon sonrası pH değerleri Çizelge 4.35'te verilmiştir. Çözeltiye geçen B_2O_3 , Na ve Ca'nın çözünme yüzdeleri EK B'de yer alan Çizelge B.1'de verilirken, reaktörden alınan katı içerisinde bulunan Na, Ca ve B_2O_3 'ün yüzde miktarları Çizelge B.2'de verilmiştir.

Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylerde, distilasyon sonunda balonda kalan katının analizi yapılmış ve içerisindeki $\%\text{B}_2\text{O}_3$, $\%\text{Na}$ ve $\%\text{Ca}$ miktarları belirlenmiştir. Yapılan analiz EK B'de yer alan Çizelge B.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.35 : Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylere ait reaksiyon öncesi ve sonrası pH değerleri.

Deney Adı	Başlangıç pH değeri	Reaksiyon sonrası pH değeri
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1	5,40	6,77
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2	5,29	6,48
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1	5,38	6,42
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2	5,24	6,22
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1	5,38	6,26
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2	5,22	6,02
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1	5,51	6,42
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2	5,26	6,23

Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylerde 4 farklı sıcaklık aralığında toplanan ürünlerin hacmi, içerdiği trimetil borat konsantrasyonu ve yoğunlukları Çizelge 4.36-4.43'te, deneylere ait FTIR sonuçları ise EK B'de (Şekil B.1-B.8) verilmiştir.

Çizelge 4.36 : Kalsine üleksit kullanılarak 20/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	17±1	0,8800	72,29
54-58	11±1	0,8121	23,79
58-62	49±1	0,7910	8,71
62-65	57±1	0,7824	2,57

Çizelge 4.37 : Kalsine üleksit kullanılarak 20/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	20±1	0,8828	74,29
54-58	7±1	0,8295	36,21
58-62	50±1	0,7882	6,71
62-65	57±1	0,7817	2,07

Çizelge 4.38 : Kalsine üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	21±1	0,8815	73,36
54-58	7±1	0,8438	46,43
58-62	48±1	0,7935	10,50
62-65	59±1	0,7818	2,14

Çizelge 4.39 : Kalsine üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	27±1	0,8826	74,14
54-58	10±1	0,8162	26,71
58-62	46±1	0,7943	11,07
62-65	52±1	0,7833	3,21

Çizelge 4.40 : Kalsine üleksit kullanılarak 40/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	23±1	0,8815	73,36
54-58	8±1	0,8251	33,07
58-62	37±1	0,7913	8,93
62-65	67±1	0,7819	2,21

Çizelge 4.41 : Kalsine üleksit kullanılarak 40/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	31±1	0,8832	74,57
54-58	11±1	0,8321	38,07
58-62	44±1	0,7955	11,92
62-65	50±1	0,7831	3,07

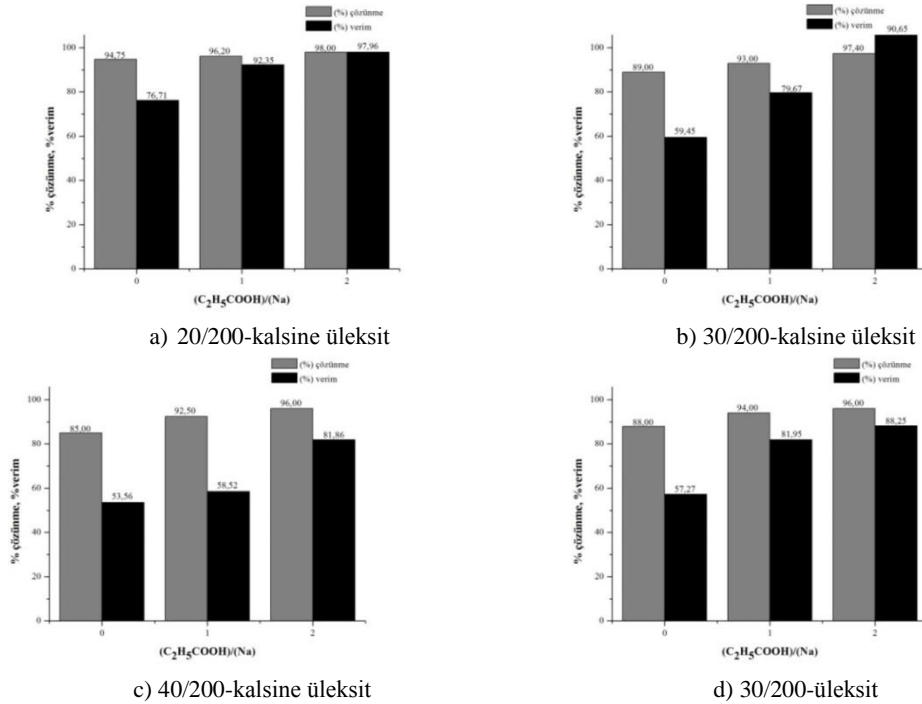
Çizelge 4.42 : Üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	16±1	0,8820	73,71
54-58	12±1	0,8321	38,07
58-62	41±1	0,8003	15,36
62-65	64±1	0,7821	2,36

Çizelge 4.43 : Üleksit kullanılarak 30/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	21±1	0,8824	74,00
54-58	8±1	0,8380	42,29
58-62	33±1	0,8010	15,86
62-65	74±1	0,7826	2,71

Yapılan deney sonuçlarına göre propiyonik asit miktarı arttıkça, distilasyonla elde edilen trimetil borat-metanol azeotrop miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Reaktör içerisine propiyonik asit eklenerek yapılan deneylerde elde edilen çözünme (%) ve distilasyon aşamasında trimetil borat verimi (%) Şekil 4.42’de verilmiştir. Şekil 4.42’ye göre propiyonik asit oranı arttıkça sabit katı/sıvı oranında çözünme ve distilasyon veriminin de arttığı görülmektedir. Reaktörden alınan çözelti distile edildikten sonra artan katı/sıvı oranıyla distilasyon veriminin azaldığı görülmektedir. 20/200 katı sıvı oranında verim %97,96 iken, 40/200 katı/sıvı oranında verim %81,86 olarak bulunmuştur. Distilasyon veriminin azalması artan katı sıvı oranıyla beraber reaksiyonda oluşan su miktarının artması ve bor başına düşen metanol miktarının azalmasıyla açıklanabilir. Oluşan suyu tutmak ve reaksiyon verimini artırmak için su tutucu bileşiklerin kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.42 : Katı sıvı oranı ve propiyonik asit(mol)/sodyum (mol) oranının çözünme (%) ve distillattaki trimetil borat verimine (%) etkisi.

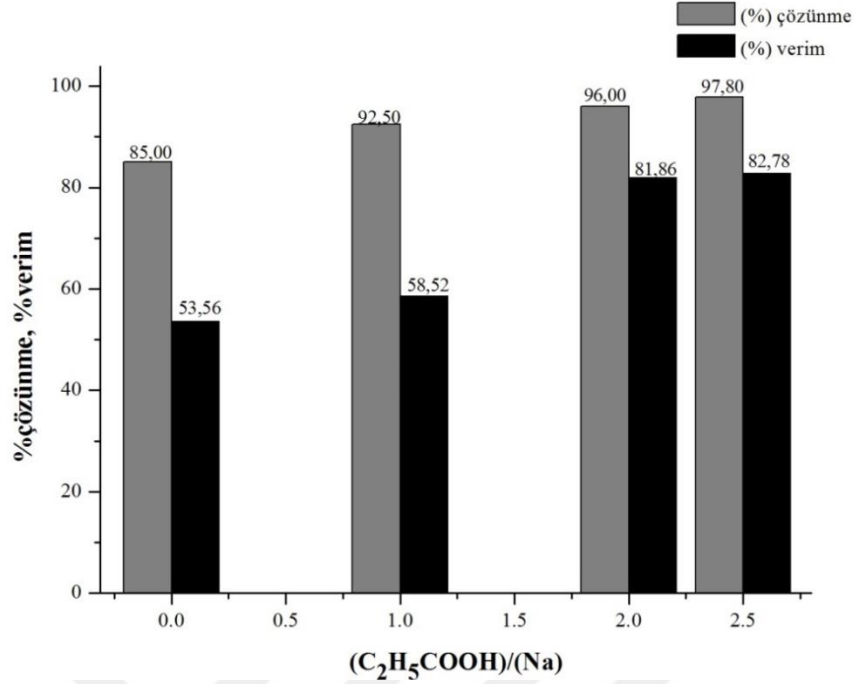
Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylerde distilasyon aşamasında trimetil borat-metanol azeotrop verimi (%) değerleri Çizelge 4.44'te verilmiştir.

Çizelge 4.44 : Katı/sıvı oranı ve propiyonik asit oranının trimetil borat- azeotrop verimine etkisi.

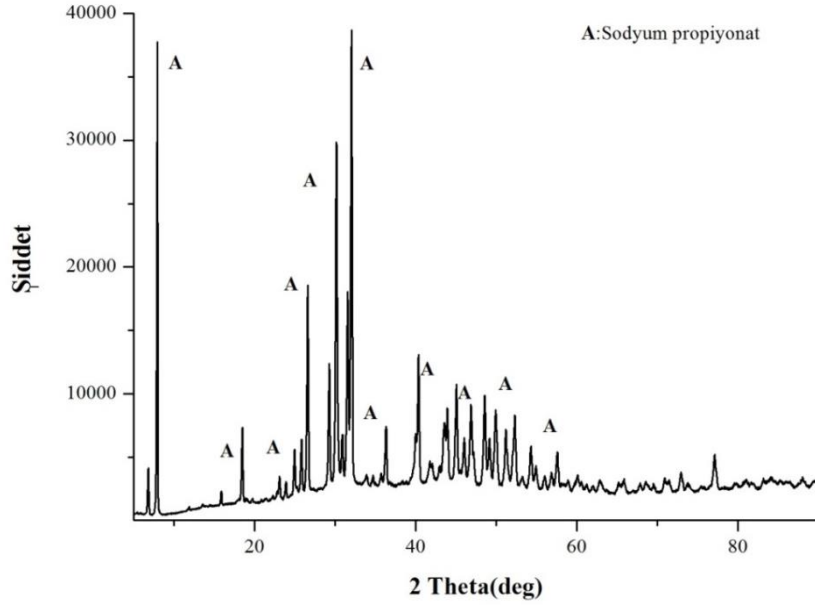
Deney Adı	Verim (%)
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1	57,11
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2	68,85
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1	50,18
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2	63,37
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1	41,44
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2	56,90
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit- npropiyonik propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=1	41,39
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit- npropiyonik propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2	54,24
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit-propiyonik asit (mol)/sodyum(mol)=2,5	57,12

Farklı oranlarda propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylere ait çözünme (%) ve trimetil borat-metanol verimi (%) değerleri Şekil 4.43'te yer almaktadır. Sabit katı-sıvı oranında propiyonik asit(mol)/sodyum(mol) oranı arttıkça trimetil borat veriminin ve çözünmenin arttığı tespit edilmiştir. 2 ve 2,5 mol propiyonik asit(mol)/sodyum(mol) arasında verim ve çözünürlük açısından önemli bir fark olmadığı ve dolayısıyla yapılacak deneyler için propiyonik asit(mol)/sodyum(mol) oranı 2 olarak belirlenmiştir.

Kalsine üleksitin 40/200 katı sıvı oranı ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol) oranı 2 olduğunda yapılan deneyde distilasyon sonunda balonda kalan katı numunenin XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucu Şekil 4.44'te verilmiştir. Yapılan analiz sonucuna göre katı numunenin sodyum propiyonata ait olduğu tespit edilmiştir. 40/200 katı sıvı oranında yapılan deneyde kalan katı içerisinde bor bileşiği olmasına rağmen XRD analizinde tespit edilememesinin sebebi borun amorf yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.43 : 40/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol) oranının çözünme (%) ve trimetil borat verimine (%) etkisi.

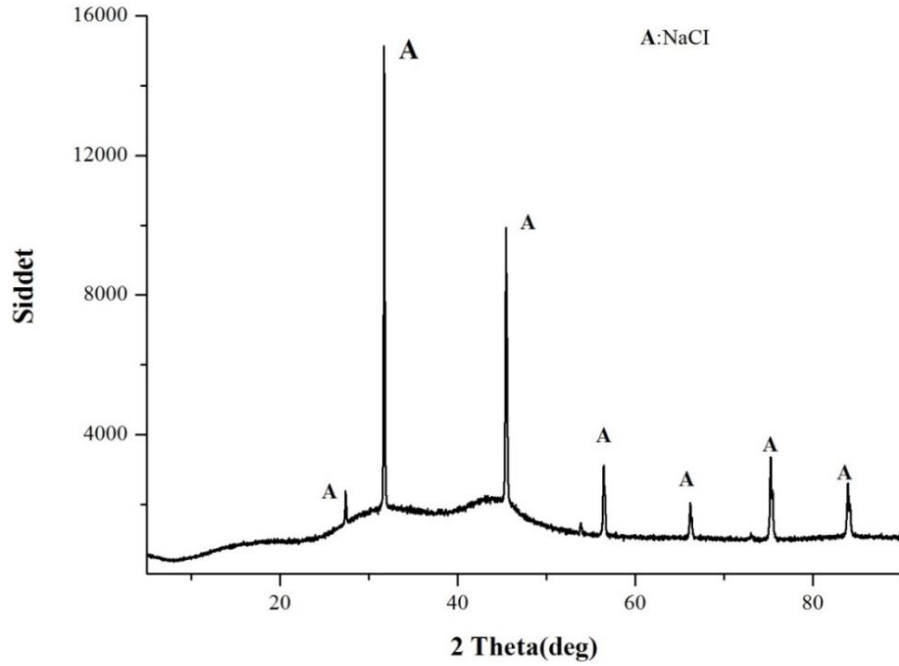


Şekil 4.44 : Kalsine üleksitin 40/200 katı sıvı oranı ve propiyonik asit (mol)/sodyum (mol)=2 olduğunda yapılan deneyde distilasyon sonunda balonda kalan katının XRD analizi.

4.6.3.3 Su tutucu bileşiğin seçilmesi ve proses üzerine etkisinin incelenmesi

Trimetil borat üretiminde su tutucu olarak birçok kimyasal kullanılmasına rağmen en çok kullanılanlar CaCl₂ ve LiCl tuzlarıdır. Fakat LiCl fiyatının yüksek olmasından dolayı CaCl₂ daha çok tercih edilmektedir [14,20]. Bu çalışma kapsamında kurutucu

bileşik olarak CaCl_2 ve alternatif olarak da CaSO_4 kullanılmıştır. Öncelikle CaCl_2 reaksiyon aşamasında kullanılarak, çözünürlüğe ve verime olan etkisi incelenmiştir. Kullanılan CaCl_2 'nin çözünürlüğü değiştirmedigi gözlemlenmiştir. Aynı zamanda reaktörden alınan sıvı numune distilasyona tabi tutulduğunda 46-54 °C aralığında toplanan numunenin %57,29 trimetil borat içerdiği, trimetil borat veriminin ise %49,55 olduğu tespit edilmiştir. Zamanla distilasyona tabi tutulan numune jel kıvamına gelmiş ve üst üründen toplanan sıvı numune hacmi azalmıştır. Jelleşen numune oda koşullarında kurumaya bırakılmış ve kuruyan numunenin XRD analizi yapılmıştır. Katının X-ray difraktogramı Şekil 4.45'te verilmiştir. Yapılan XRD analiz sonucuna göre distilasyon sonunda oluşan numunenin NaCl bileşiğine ait olduğu belirlenmiştir. Elde edilen katı numune içerisinde %37,67 oranında B_2O_3 olmasında rağmen XRD analizinde tespit edilememesinin sebebi borun amorf yapıda olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple reaksiyon aşamasında su tutucu bileşik kullanılmayıp, distilasyon aşamasında kullanılmaya karar verilmiştir.



Şekil 4.45 : Reaktöre CaCl_2 eklenerek elde edilen çözeltinin distilasyonundan elde edilen katı numunenin XRD analizi.

Su tutucu bileşiklerin etkisinin incelendiği deneyler 40/200 katı sıvı oranında ve propiyonik asit(mol)/sodyum(mol) oranı 2 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Reaktörden alınan çözeltilerin içerisine 10 gram su tutucu kimyasal (CaCl_2 ve CaSO_4) ayrı ayrı konularak distilasyona tabi tutulmuştur. Distilasyonda farklı

sıcaklık aralıklarında toplanan numunelere ait ürünlerin miktarı, yoğunlukları ve içerdiği trimetil borat konsantrasyonu Çizelge 4.45-4.46’da verilmiştir.

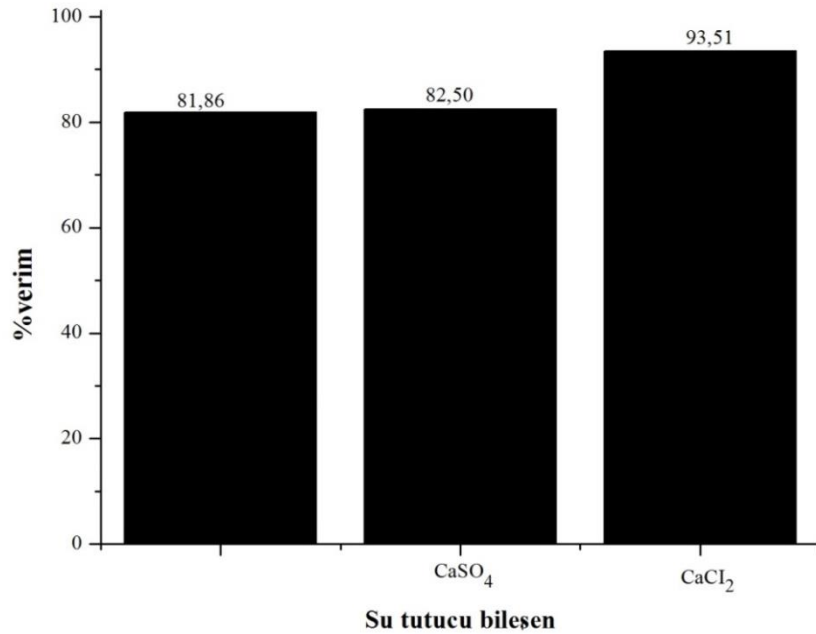
Çizelge 4.45 : 40/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 ve 10 gram CaSO_4 kullanılarak yapılan deneyden elde edilen distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonu.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	32±1	0,8822	73,86
54-58	9±1	0,8340	39,43
58-62	36±1	0,8010	15,86
62-65	58±1	0,7820	2,29

Çizelge 4.46 : 40/200 katı sıvı oranında kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 ve 10 gram CaCl_2 kullanılarak yapılan deneyden elde edilen distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonu.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	40±1	0,8832	74,57
54-58	9±1	0,8431	45,93
58-62	29±1	0,7960	12,29
62-65	56±1	0,7827	2,79

40/200 katı sıvı oranında, su tutucu bileşik kullanılarak yapılan deneylere ait trimetil borat verim (%) sonuçları Şekil 4.46’da verilmiştir.

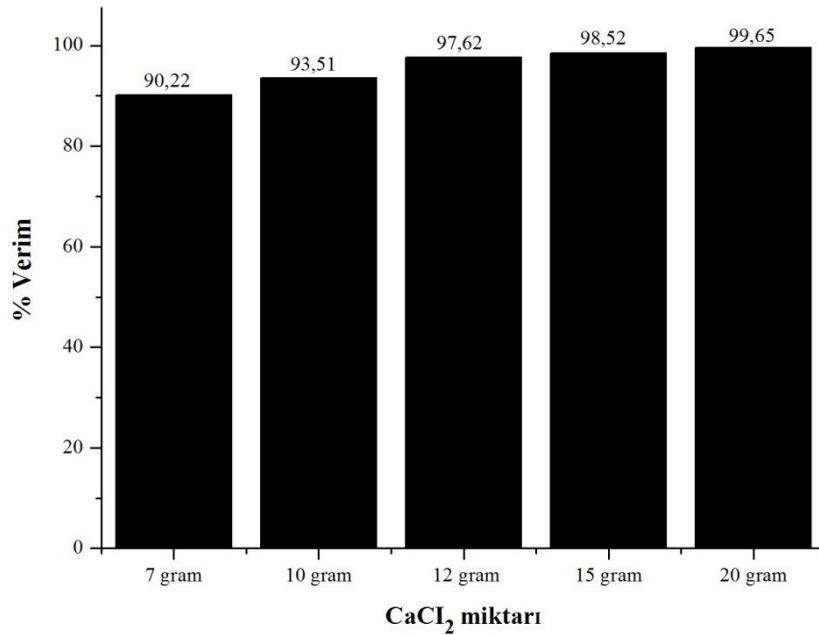


Şekil 4.46 : Farklı su tutucuların trimetil borat verimi üzerine etkisi.

Çizelge 4.45-4.46 ve Şekil 4.46 birlikte değerlendirildiğinde, CaCl_2 kullanılan deneyde hem trimetil borat veriminin %81,86’dan %93,51’e yükselmesi, hem de trimetil borat miktarının artmasından dolayı, CaCl_2 su tutucu bileşik olarak

belirlenmiştir. Her iki su tutucu eşit miktarda kullanılmasına rağmen CaCl_2 'nin su tutma kapasitesinin fazla olmasından dolayı distilattaki trimetil borat verimi ve trimetil borat azeotrop verimi artmıştır.

Su tutucu bileşiğin trimetil borat verimine etkisini incelemek için 40/200 üleksit/metanol oranında deneyler yapılmıştır. Bu kapsamda 7, 10, 12, 15 ve 20 gram kurutucu bileşik kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen distilatların miktarları, yoğunlukları ve trimetil borat konsantrasyonları EK B'de yer alan Çizelge B.4-B.7'de verilmiştir. Distilasyonda elde edilen trimetil borat verimleri ise Şekil 4.47'de verilmiştir. Artan CaCl_2 miktarıyla tutulan su miktarının artmasından dolayı trimetil borat verimi de artmıştır. 15 gram ile 20 gram CaCl_2 kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen verimlerin birbirine yakın değerler olmasından dolayı B/ CH_3OH oranlarının trimetil borat verimine etkisinin incelendiği deneylerde 12 gram CaCl_2 kullanılmıştır.



Şekil 4.47 : Su tutucu bileşen miktarının trimetil borat verimi üzerine etkisi.

4.6.3.4 Farklı B/ CH_3OH (1/8, 1/10, 1/12) oranlarının trimetil borat verimine etkisi

Trimetil borat reaksiyonu bir esterleşme denge reaksiyonu olmasından dolayı ürün (trimetil borat) veriminin yüksek olması için metanol miktarının yüksek tutulması gerekir. Yapılan literatür ve patent çalışmaları göz önüne alındığında genellikle bor/metanol oranı 1/8 olduğunda verimin arttığı belirtilmiştir [14,16,21,146]. Bu

kapsamda kalsine üleksit miktarı sabit tutularak yapılan çalışmalarda 1/8, 1/10 ve 1/12 B(mol)/CH₃OH(mol) oranında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde 1/8 B(mol)/CH₃OH(mol) için 40 gram üleksit/165 ml metanol, 1/10 B(mol)/CH₃OH(mol) için için 40 g üleksit/ 210 ml metanol ve 1/12 B(mol)/CH₃OH(mol) için de 40 g üleksit/ 245 ml metanol kullanılmıştır. Farklı B/CH₃OH mol oranlarında yapılan deneyler için başlangıç ve reaksiyon sonrası pH değerleri EK B'de Çizelge B.8'de verilmiştir.

Reaktörden alınan çözelti miktarı, bor içeriği sabit olacak şekilde ayarlanmış ve içerisine 12 gram CaCl₂ konularak distilayona tabi tutulmuştur. Distilasyon işleminde elde edilen distilatların miktarı, yoğunlukları ve trimetil borat konsantrasyonları Çizelge 4.47-4.49'da verilmiştir.

Çizelge 4.47 : Kalsine üleksit için 1/8 B/CH₃OH mol oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	41±1	0,8834	74,71
54-58	9±1	0,8340	39,42
58-62	25±1	0,8010	15,85
62-65	39±1	0,7831	3,07

Çizelge 4.48 : Kalsine üleksit için 1/10 B/CH₃OH mol oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	44±1	0,8832	74,57
54-58	10±1	0,8290	35,85
58-62	28±1	0,7950	11,57
62-65	55±1	0,7819	2,21

Çizelge 4.49 : Kalsine üleksit için 1/12 B/CH₃OH mol oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi.

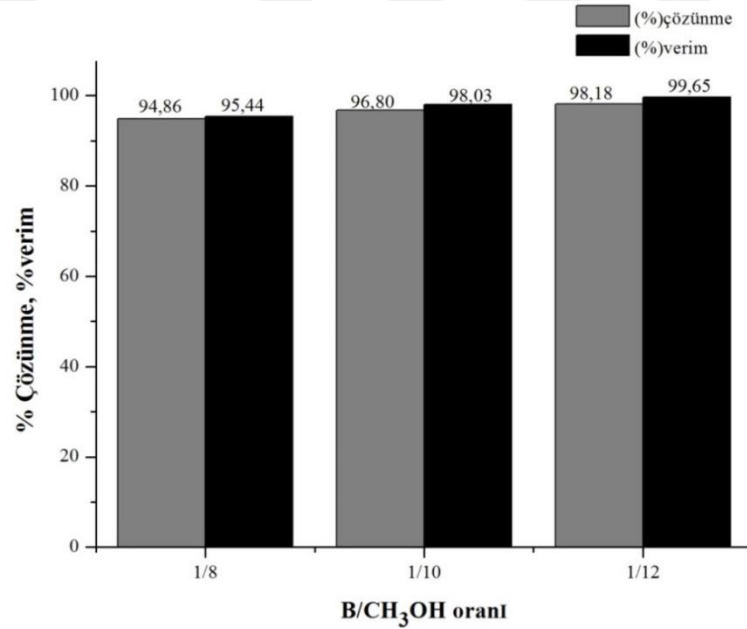
Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	47±1	0,8834	74,71
54-58	9±1	0,8230	31,57
58-62	49±1	0,7870	5,86
62-65	61±1	0,7820	2,29

Yapılan deneylerde artan metanol miktarıyla beraber trimetil borat azeotrop miktarı da artmıştır. Metanol miktarının artmasıyla birlikte distilasyon veriminin de arttığı görülmektedir. Verimin artması proses açısından avantaj oluşturmaktadır. Deneylere ait çözünme (%) ve trimetil borat (%) verim değerleri Şekil 4.48'de, trimetil borat

metanol azeotrop numunelerine ait verim (%) değerleri Çizelge 4.50’de verilmiştir. 1/12 oranında en yüksek trimetil borat verimi elde edilmiş olup %99,65 olarak belirlenmiştir. Distile edilen numunelerin her birine ait FTIR spektrumları EK B’de Şekil B.9-B.11’de verilmiştir. FTIR spektrum sonuçlarında, trimetil borat-metanol azeotropu görülmüş olup, artan sıcaklıkla metanol pikinin arttığı ve trimetil boratın karakteristik pikinin azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.50 : B/CH₃OH mol oranının trimetil borat-metanol azeotrop verimine etkisi.

Deney Adı	% Verim
1/8 B/(CH ₃ OH) oranında yapılan deney	75,19
1/10 B/(CH ₃ OH) oranında yapılan deney	80,07
1/12 B/(CH ₃ OH) oranında yapılan deney	84,07

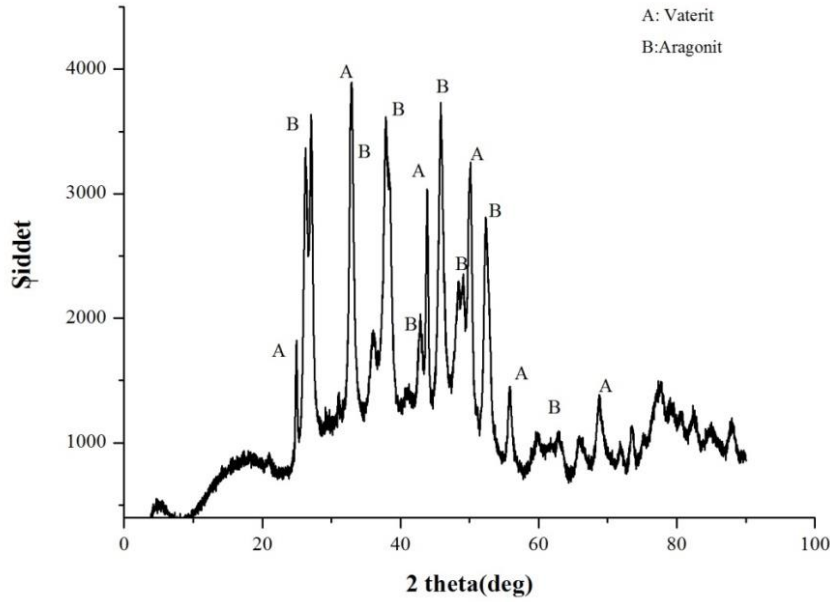


Şekil 4.48 : Farklı B/CH₃OH (1/8, 1/10, 1/12) mol oranlarında yapılan deneyler ait çözünme (%) ve verim (%) değerleri.

1/12 B/CH₃OH oranında yapılan deneyde reaktörden alınan katının XRD analizi yapılmıştır. Analiz Şekil 4.49’da yer almaktadır. Analiz sonucu, katı tozdeki tüm piklerin CaCO₃’ün kristal yapıları olan vaterit ve aragonit fazlarıyla eşleştiğini göstermektedir. Propiyonik asitin kullanılmadığı deneyden elde edilen katıda, kalsit kristal yapısı görülmüştü. Propiyonik asitin kullanıldığında ise vaterit kristalinin görülmesi, propiyonik asit varlığından kaynaklanmış olduğu düşünülmüştür.

Vaterit fazına ait karakteristik difraksiyon pikleri 24,9°, 27,0°, 32,7°, 43,8°, 49,0°, 49,9° ve 55,7° 2θ değerlerinde görülmektedir. Aragonit fazına ait karakteristik

difraksiyon pikleri ise sırasıyla 26,21°, 27,18°, 32,95°, 35,89°, 37,77°, 38,33°, 43,07°, 45,89°, 48,34°,50,14°,52,43° 2θ değerlerinde görülmektedir.



Şekil 4.49 : 1/12 B/CH₃OH oranında yapılan deneyde reaksiyon sonunda oluşan katının XRD analizi.

CaCl₂ kullanılarak yapılan deneylerde verimin yüksek olması proses açısından avantaj oluştursa da, distilasyon sonunda kalan katı içerisinde sodyum propionat ile birlikte bulunması CaCl₂ ve sodyum propiyonatın ayrılmasının zorluğundan dezavantaj olarak düşünülmüştür. Bundan dolayı suda çözünmeyen CaSO₄'ün kullanılabilirliği incelendi. Kalsiyum sülfat suda çözünmediği için, deney sonunda elde edilen katı su ile muamele edilerek kalsiyum sülfat ve sodyum propionatın ayrılması sağlanabilir. Bu kapsamda 1/10 B/CH₃OH mol oranı kullanılarak, deneyler yapılmış ve reaksiyon sonucunda elde edilen çözeltiler içerisinde sırasıyla 25 ve 40 gram CaSO₄ eklenerek distilasyona tabi tutulmuştur. Distilasyon işleminde üst ürün olarak toplanan numunelere ait ürün miktarı, yoğunlukları ve trimetil borat konsantrasyonları Çizelge 4.51-4.52'de verilmiştir.

Çizelge 4.51 : Kalsine üleksit/CaSO₄ oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi (1/10 B(mol)/CH₃OH(mol), Propiyonik asit (mol)/Sodyum(mol)=2, Üleksit/CaSO₄=40/25 gram/gram).

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	38±1	0,8828	74,28
54-58	11±1	0,8330	38,71
58-62	25±1	0,7920	9,42
62-65	42±1	0,7850	4,43

Çizelge 4.52 : Kalsine üleksit/CaSO₄ oranının distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonuna etkisi (1/10 B(mol)/CH₃OH(mol), Propiyonik asit (mol)/Sodyum(mol)=2, Üleksit/CaSO₄=40/40 g/g).

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (% w/w)
46-54	42±1	0,8829	74,36
54-58	10±1	0,8291	35,91
58-62	23±1	0,7940	10,86
62-65	39±1	0,7821	2,36

25 gram ve 40 gram CaSO₄ kullanılarak yapılan deneylerde verim sırasıyla %90,87 ve %92,50 olarak tespit edilmiştir. Verimlerin CaCl₂ kullanılarak yapılan çalışmaya göre düşük olduğu gözükmemektedir. Bunun yanı sıra distilasyon esnasında üst ürün olarak toplanan çözelti miktarının da azaldığı belirlenmiştir. CaSO₄, distilasyona tabi tutulan çözeltinin bir kısmını tutmuş, bundan dolayı üst üründe toplanan numune miktarı artan kalsiyum sülfatla azalmıştır. Dolayısıyla su tutucu bileşik olarak CaCl₂ kullanımı bu proses için daha avantajlı olacaktır.

Trimetil borat-metanol azeotrop üretimi için yapılan deneylerde, distilasyon aşamasında %99,65 trimeil borat ve %84,07 trimetil borat-metanol azeotrop verimine ulaşılmıştır. %74 trimetil borat içeren azeotrop pervaporasyona tabi tutulmuştur. 54-65 °C sıcaklık aralığında elde edilen diğer 3 metanolce zengin distilat üleksitin çözdürülmesinde tekrar kullanılmıştır.

Deneyle 2 farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk deneyde metanol içindeki borla birlikte 1/10 B/CH₃OH mol oranını sağlayacak miktarda üleksit (30 gram) kullanılarak deney yapıldı ve %95,98 B₂O₃ çözeltiye geçmiştir.

İkinci deneyde kullanılan kalsine üleksit miktarı 1/10 B/CH₃OH deneyinde kullanılan kalsine üleksit miktarıyla aynı olacak miktarda 40 g üleksit alınarak deneyler yapıldı ve B₂O₃'ün çözünmesi %92,66 olarak belirlenmiştir. Yapılan bu deneylerden elde edilen sonuçlar distilasyonda üst ürün olarak toplanan ve metanolce zengin olan çözeltilerin reaktör aşamasında tekrar kullanılabilceğini göstermiştir.

4.7 Pervaporasyonla Trimetil Borat-Metanol Azeotropu Ayırma Deneyleri

4.7.1 PVP-Kitosan membranlarının karakterizasyonu

a) PVP-Kitosan membranlarının FTIR analizi

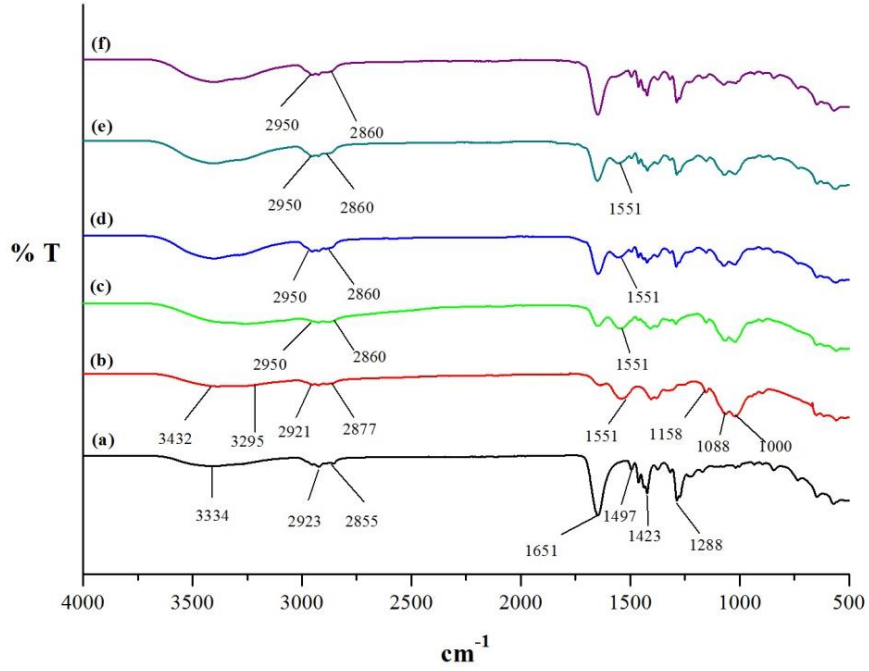
PVP, kitosan ve PVP-Kitosandan oluşan karışım membranlarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.50'de verilmiştir. PVP'nin FTIR spektrumu (a) incelendiğinde; 3334 cm^{-1} 'deki pik OH'nin gerilimine aittir. 2923 ve 2855 cm^{-1} bölgesinde yer alan pikler sırasıyla CH_2 'nin simetrik ve simetrik olmayan gerilimlerini temsil eder. 1651 cm^{-1} 'de yer alan absorpsiyon piki, PVP'nin karakteristik piki olup karbonil grubuna aittir. 1497 , 1464 ve 1423 cm^{-1} 'deki pikler pirolidin halkasının gerilimini göstermektedir. 1288 cm^{-1} 'deki pik C-N'nin salınımını temsil eder.

Kitosanın 3432 ve 3295 cm^{-1} 'de yer alan pikleri sırasıyla O-H ve N-H'nin gerilimini temsil etmektedir. 2921 ve 2877 cm^{-1} bölgesinde yer alan pikler sırasıyla CH_2 'nin simetrik ve simetrik olmayan gerilimlerine aittir. 1551 cm^{-1} 'deki pik kitosanın karakteristik piki olup, amin gruplarının geriliminden kaynaklanmaktadır. 1158 cm^{-1} 'de yer alan pik C-O-C yapısındaki simetrik olmayan gerilimi temsil eder. 1088 ve 1000 cm^{-1} 'de bulunan geniş bant C-O gerilimine aittir. Karışım membranlarında PVP miktarının artmasıyla beraber kitosanın karakteristik piki olan amin gruplarının azaldığı görülmüştür [58, 147-150].

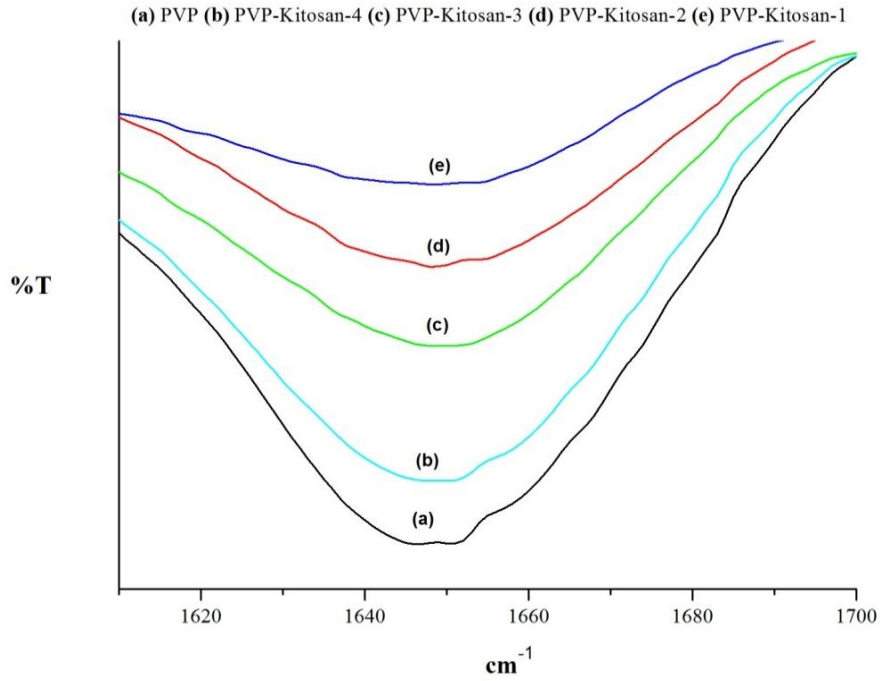
Şekil 4.51'de PVP'nin karakteristik piki olan ve 1651 cm^{-1} 'de yer alan karbonil grubuna ait pikin FTIR spektrumu verilmiştir. PVP içerisine eklenen kitosan miktarının artmasıyla birlikte karakteristik pikte kayma meydana gelmiştir. Bu kayma PVP'nin karbonil grubuyla kitosanın amin grupları arasında oluşan hidrojen bağıyla açıklanır [147].

Şekil 4.52'de çapraz bağlı PVP-Kitosan membranına ait FTIR spektrumu verilmiştir. Kitosanın amin grupları ile fosforik asitteki fosfor grupları arasında güçlü bir iyonik bağ oluşarak çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleşir. Kitosanın 1551 cm^{-1} 'de yer alan karakteristik amin gruplarına ait olan pikin 1541 cm^{-1} 'e kaymasının sebebi çapraz bağlanmadır [151]. 1468 cm^{-1} ve 1422 cm^{-1} 'de yer alan pikler fosforik asitle, PVP'nin lineer zincirinde bulunan $-\text{CH}$ grubu arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır ve $-\text{P-C-N}$ (üçüncül amin) bağının oluşumuyla sonuçlanır. 940 cm^{-1} 'de yer alan pik ise P=O bağına aittir [152].

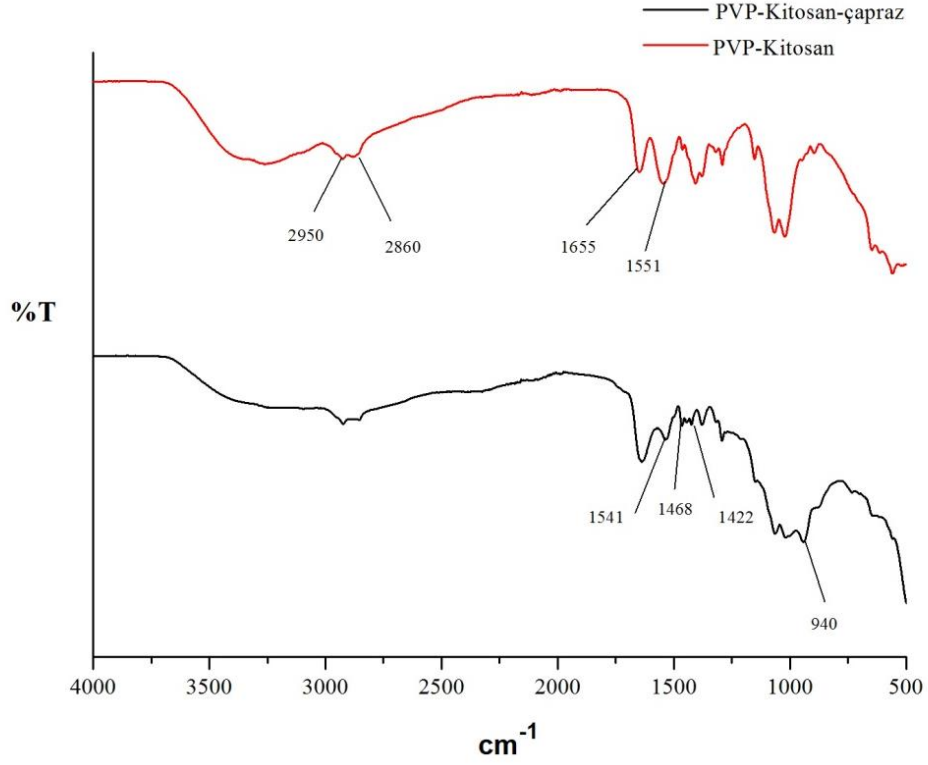
(a) PVP (b) Kitosan (c) PVP-Kitosan-1 (d) PVP-Kitosan-2 (e) PVP-Kitosan-3 (f) PVP-Kitosan-4



Şekil 4.50 : PVP, kitosan ve PVP-Kitosan karışım membranlarına ait FTIR spektrumu.



Şekil 4.51 : PVP ve PVP-Kitosan membranlarının 1600- 1700 cm^{-1} 'deki pike ait FTIR spektrumu.

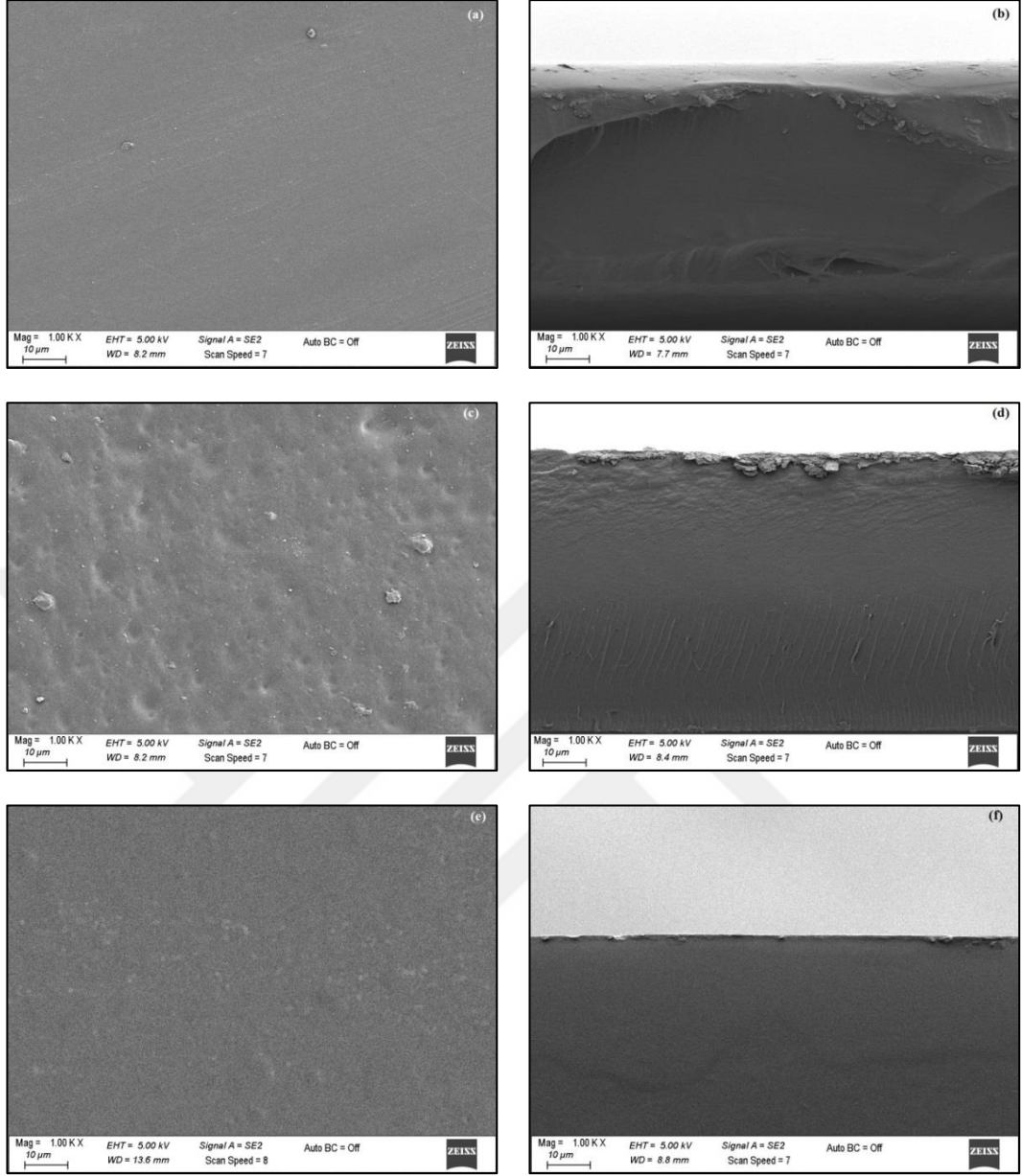


Şekil 4.52 : PVP-Kitosan-1 ve çapraz bağlı PVP-Kitosan-1 membranlarına ait FTIR spektrumu.

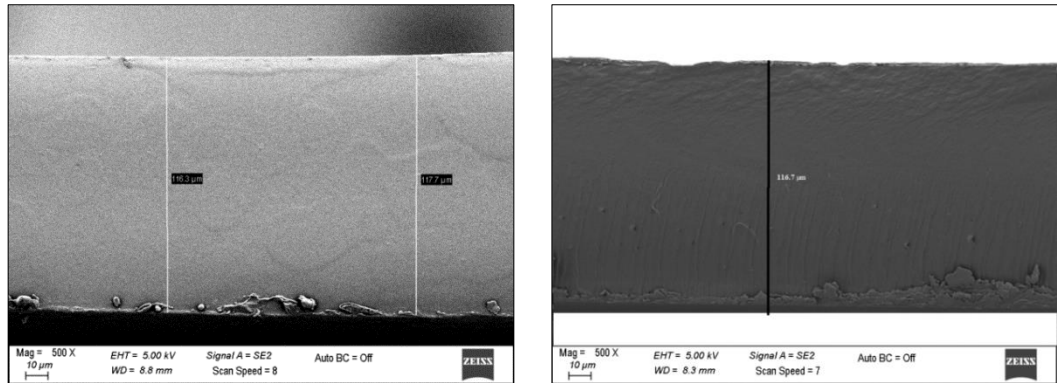
b) PVP-Kitosan membranlarının SEM analizi

Kitosan, PVP-Kitosan-3 ve çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranlarının SEM analizi yapılmış olup, Şekil 4.53'te membranların yüzey ve kesit görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.53'teki SEM görüntülerine bakıldığında kitosan içerisine eklenen PVP'nin membran yapısını değiştirmedeği, homojen bir dağılım ve düzgün bir yapı oluşturduğu gözükmemektedir. Membran içinde herhangi bir faz ayrımı oluşmamıştır. Bu durum kullanılan PVP ve kitosanın birbiri içerisinde homojen bir şekilde karışabilmesinden kaynaklanır. Membranın yoğun, homojen ve gözeneksiz olduğu SEM görüntülerinde gözükmemektedir.

Deneyleerde kullanılan PVP-Kitosan membran kalınlıkları 115 ± 5 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.54)



Şekil 4.53 : Kitosan membranı (a) yüzey (b) kesit görüntüsü, PVP-Kitosan-3 membranı (c) yüzey (d) kesit görüntüsü, çapraz bağılı PVP-Kitosan -2 membranı (e) yüzey (f) kesit görüntüsü.



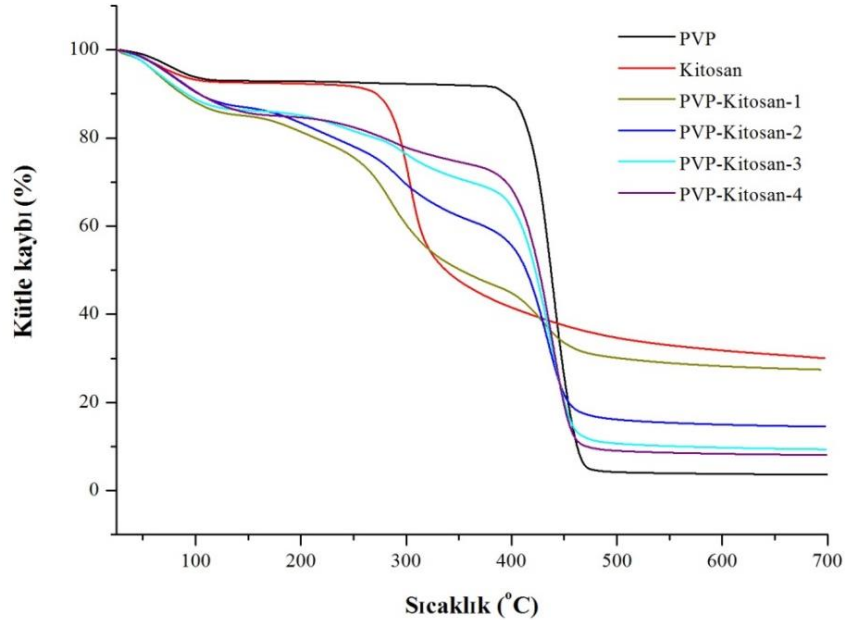
Şekil 4.54 : Hazırlanan PVP-Kitosan membran kalınlığı.

c) PVP-Kitosan membranlarının TGA sonuçları

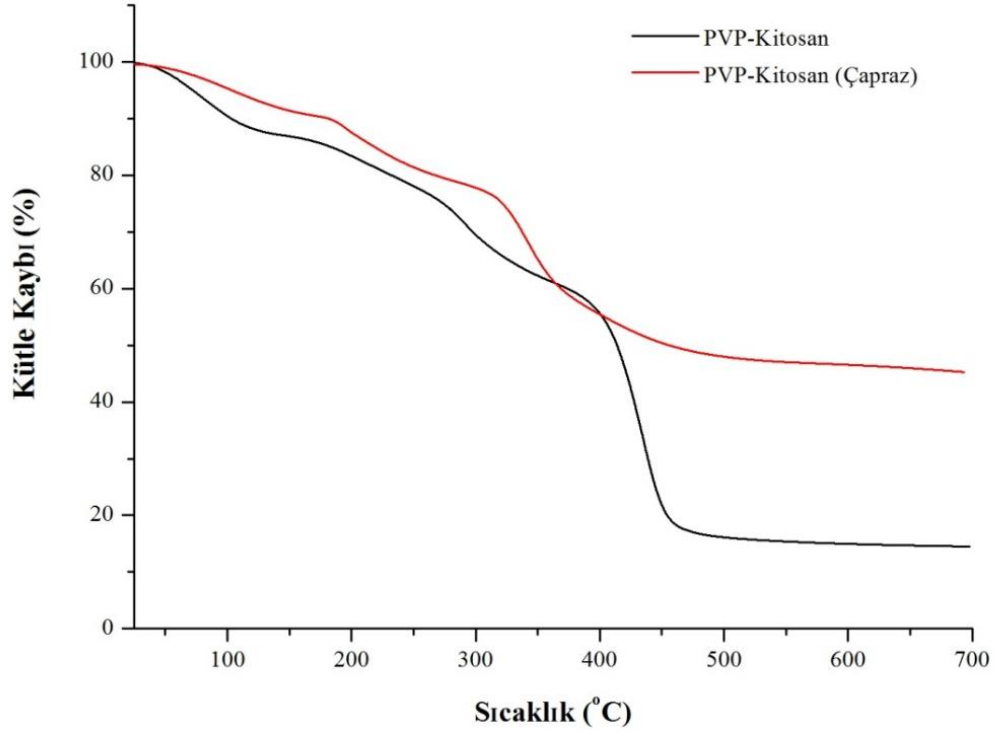
PVP ve kitosan polimerleri kullanılarak hazırlanan membranlara ait TGA sonuçları Şekil 4.55'te verilmiştir. Şekil 4.55'te belli sıcaklık aralıklarında önemli kütle kayıplarının olduğu görülmektedir. Kitosan polimeri 30 °C'den 100 °C'ye kadar bünyesindeki suyu kaybetmiştir. Kitosan polimerinin bozunması yaklaşık 270 °C'de başlar ve 500 °C'ye kadar devam eder. PVP'de fiziksel olarak absorplanan su 30-100 °C'de uzaklaşırken, polimerde meydana gelen bozunma 400 °C-470 °C arasında gerçekleşmiştir.

Karışım membranlarında, 30-120 °C'deki kütle kaybı absorbe edilmiş suyun buharlaşmasından ileri gelmektedir. 250-350 °C ve 370-470 °C arasında gözlemlenen diğer kütle kayıpları ise sırasıyla kitosan ve PVP polimerlerinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Hazırlanan membranların ayırma deneylerinin yapılacağı sıcaklıklar için dayanıklı olduğu görülmüştür [52,150].

PVP-Kitosan-2 ve çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranlara ait TGA sonucu Şekil 4.56'da verilmiştir. Çapraz bağlanan membranda 450 °C'deki kütle kaybı PVP-Kitosan-2 membranındaki kütle kaybından daha azdır. Şekil 4.56'da çapraz bağlı membranda yaklaşık %37 kütle kaybı meydana gelirken çapraz bağlanmamış membranda ise %86 kütle kaybının olduğu görülmektedir.



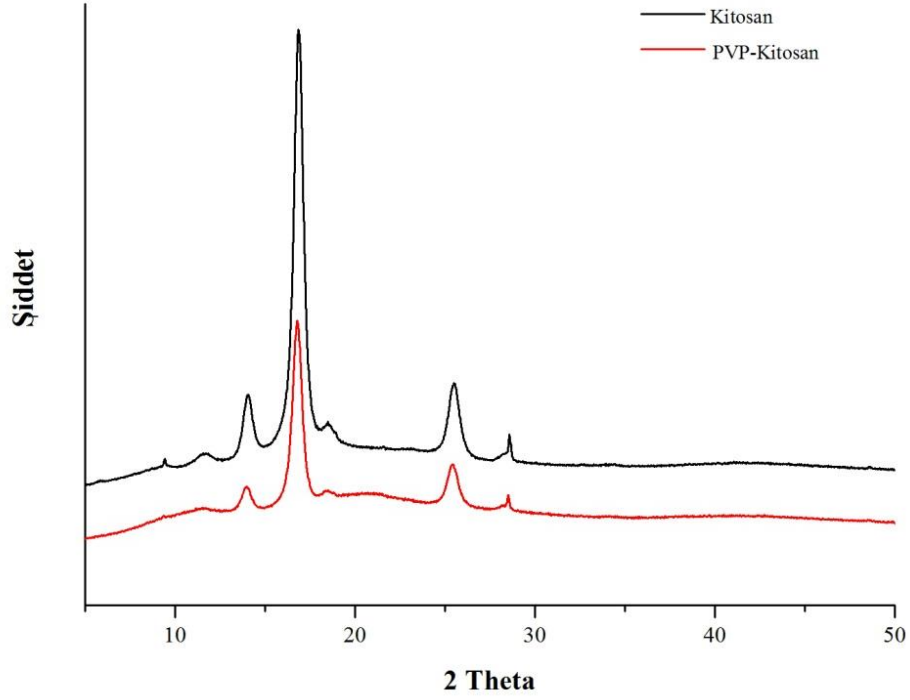
Şekil 4.55 : PVP polimeri, kitosan polimeri, PVP-Kitosan-1, PVP-Kitosan-2, PVP-Kitosan-3, PVP-Kitosan-4 membranlarına ait TGA sonuçları.



Şekil 4.56 : PVP-Kitosan-2 ve çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranlarına ait TGA sonuçları.

d) PVP-Kitosan membranın XRD analiz sonucu

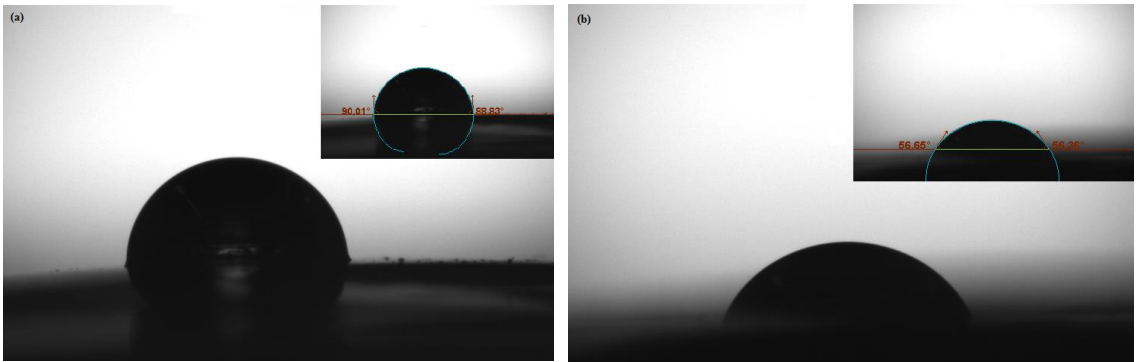
Şekil 4.57’de kitosan membranı ve PVP-Kitosan membranına ait XRD analizi verilmiştir. Analiz 5-50 derece tarama aralığında ve 0,02°/dak. tarama hızında yapılmıştır. Membranlar için yaklaşık 13°, 16° ve 25°’de keskin pikler gözlemlenmiştir. Kitosan içerisine PVP’nin eklenmesiyle piklerin yoğunluğu azalmıştır. Bu durum, polimer zincirlerinin esnekliğinin arttığını ve PVP-Kitosan membranının kristallik derecesinin azaldığını gösterir. PVP yarı kristalin bir polimer olmasından dolayı kitosan içerisine eklenmesiyle membranın kristallik derecesinin azalması beklenir. Semi kristalin polimerler doğası gereği, amorf ve kristalin bölgeden oluşan matriks olarak kabul edilirler. Kristal bölgede polimer zincirleri düzenli olarak paketlenir ve küçük moleküllerin geçemeyeceği kadar kompaktır. Amorf bölgede, polimer zincirleri gevşek bir şekilde paketlenir ve belirli ölçüde zincirler serbestçe hareket edebilir. Sonuç olarak amorf bir yapının eklenmesi serbest hacim oluşturur ve böylece küçük moleküllerin taşınması da kolaylaşır. Dolayısıyla hazırlanan karışım membranları için moleküllerin taşınma davranışı iki polimerin oranına göre değişir [94].



Şekil 4.57 : Kitosan membranı ve PVP-Kitosan membranına ait XRD analizi.

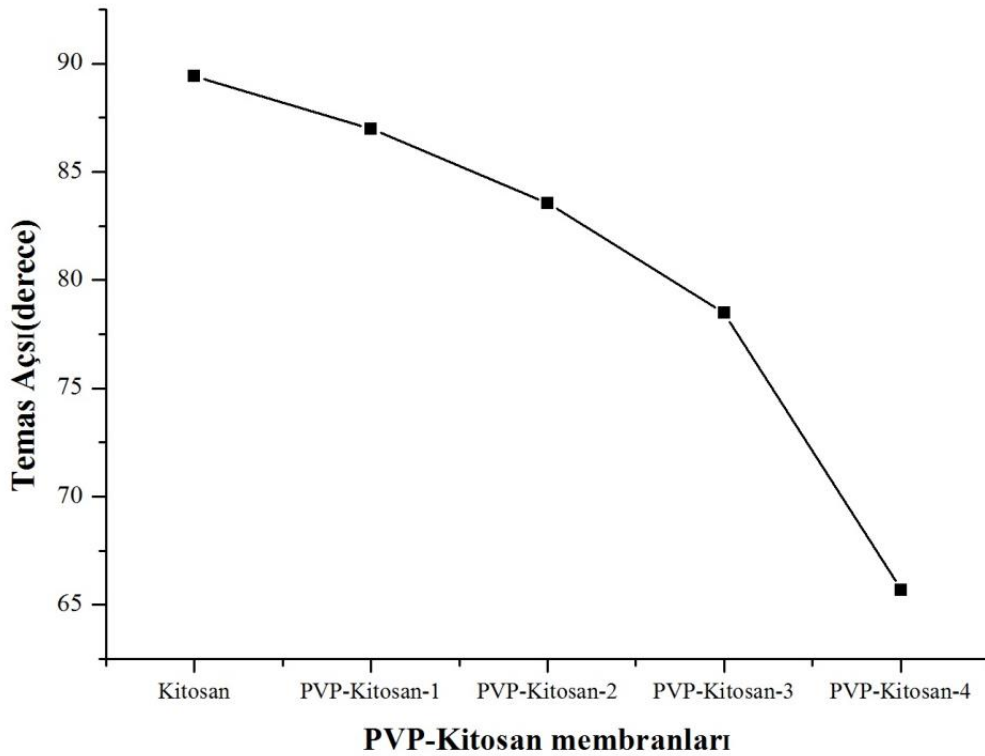
e) PVP-Kitosan membranlarının temas açısı sonuçları

Temas açısı, hazırlanan membranların hidrofiliğini belirlemede önemli bir parametredir. Bu çalışma kapsamında hazırlanan kitosan, PVP ve karışım membranlarının temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Kitosan ve PVP membranlarına ait temas açısı ölçümleri Şekil 4.58’de verilmiştir. Kitosan amin gruplarına, PVP ise karbonil gruplarına sahip oldukları için hidrofilik polimerlerdir. Yapılan analize göre PVP daha düşük temas açısı oluşturduğu için kitosandan daha hidrofilik bir polimer malzemesidir. Dolayısıyla kitosan içerine eklenen PVP miktarının artmasıyla temas açısının azalması beklenir.



Şekil 4.58 : Kitosan (a) ve PVP (b) membranlarına ait temas açısı ölçümleri.

Karışım membranlarına ait temas açısı sonuçları Şekil 4.59'da verilirken temas açısı görüntüleri EK C'de Şekil C.1'de verilmiştir. PVP miktarı arttıkça temas açısının azaldığı dolayısıyla membranların hidrofilitik derecesinin arttığı tespit edilmiştir. Deneyleerde kullanılan PVP-Kitosan-1 ve PVP-Kitosan-2 çapraz bağlı membranlarında temas açısı ölçümleri yapılmış olup sırasıyla 88,65° ve 87,88° olarak ölçülmüştür. Yapılan çapraz bağlama işlemiyle membranların temas açıları artmıştır. Bu durum fosforik asitin, polimerlerin hidrofilitik gruplarıyla reaksiyona girmesiyle açıklanabilir [52,55-56,153].



Şekil 4.59 : PVP-Kitosan membranlarına ait temas açısı ölçümleri.

4.7.2 PVP-Kitosan membranlarının şişme test sonuçları

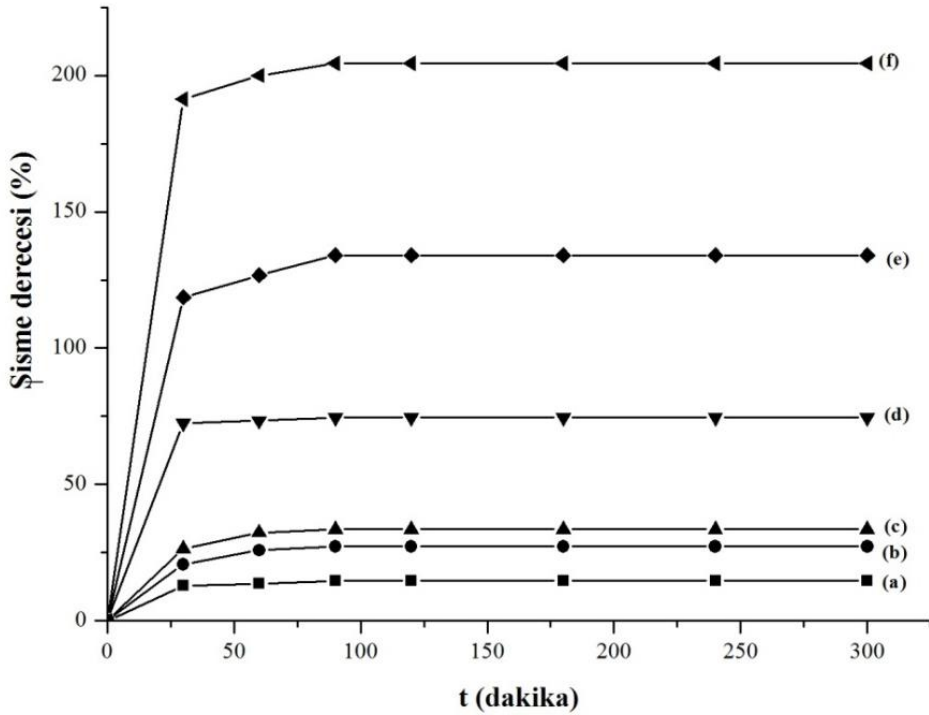
Şişme testi membranla bileşen arasındaki etkileşim hakkında bilgi verir. Hazırlanan PVP-Kitosan membranlarının hem metanolde hem de %75,22 TMB-metanol azeotropu içeren çözeltideki şişme davranışları incelenmiştir. Şekil 4.60-4.61'de PVP-Kitosan membranlarının şişme test sonuçları verilmiştir. PVP miktarının artırılmasıyla birlikte karışım membranlarının metanolde şişme dereceleri artmış ve sırasıyla %33,57, %74,51, %134 ve %204,35 olarak tespit edilmiştir. Kitosan; amin ve hidroksil gruplarına sahip olmasından dolayı hidrofilitik bir membran malzemesidir. PVP miktarının artmasıyla membrana daha fazla hidrofilitik özellik

kazandırılmış ve dolayısıyla artan PVP miktarıyla metanolün membrana olan ilgisi artmıştır. Aynı zamanda PVP miktarının artmasıyla birlikte kitosan membranın kristallik derecesi azalmış ve serbest hacmi artmıştır. Böylece membranın şişme derecesinde artış gözlenmiştir.

Çapraz bağlamadan sonra, membran matrisi içinde iyonik ve kovalent bağların oluşumu membranın rijitliğini artırmış ve bu da yoğun membranda şişme derecesinin azalmasına neden olmuştur. PVP-Kitosan-1 ve PVP-Kitosan-2 membranları çapraz bağlandıktan sonra metanolde şişme dereceleri %14,69 ve %27,28 olarak belirlenmiştir [55,57,154].

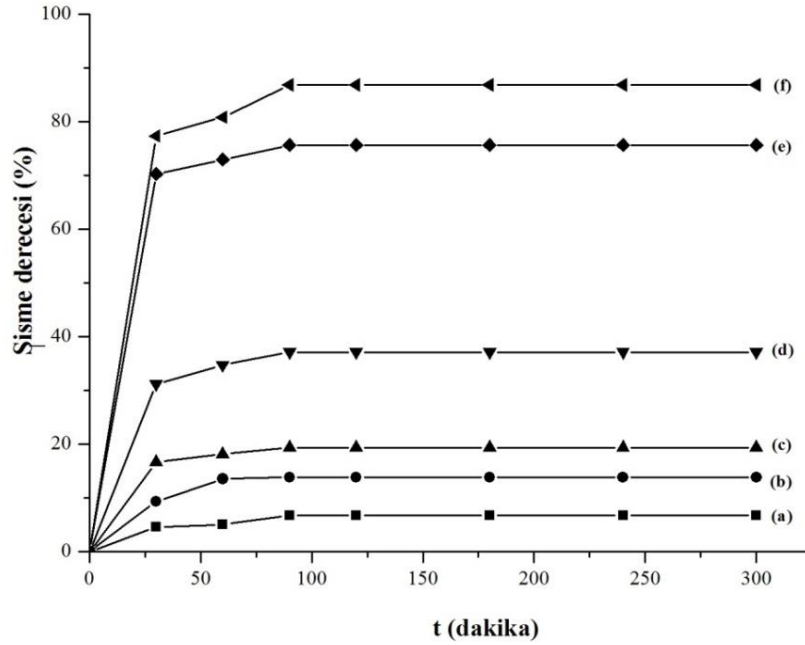
Membranların %75,22 TMB-metanol azeotropu içerisindeki şişme davranışı incelendiğinde, şişme derecesi PVP miktarının artmasıyla birlikte %19,39'dan %86,78'e kadar yükselmiştir. %75,22 TMB-metanol azeotropu içerisindeki şişme derecesi metanol içerisindeki şişme derecesiyle kıyaslandığında daha az olması beklenen bir durumdur. Artan metanol konsantrasyonuyla, metanol ile membran arasında daha güçlü bir etkileşim meydana gelmesinden dolayı şişme derecesi de artmış olur.

(a) PVP-Kitosan-1(çapraz) (b) PVP-Kitosan-2 (çapraz) (c) PVP-Kitosan-1 (d) PVP-Kitosan-2 (e) PVP-Kitosan-3 (f) PVP-Kitosan-4



Şekil 4.60 : PVP-Kitosan membranlarının metanolde şişme test sonuçları.

(a) PVP-Kitosan-1 (Çapraz) (b) PVP-Kitosan-1 (Çapraz) (c) PVP-Kitosan-1 (d) PVP-Kitosan-2 (e) PVP-Kitosan-3 (f) PVP-Kitosan-4

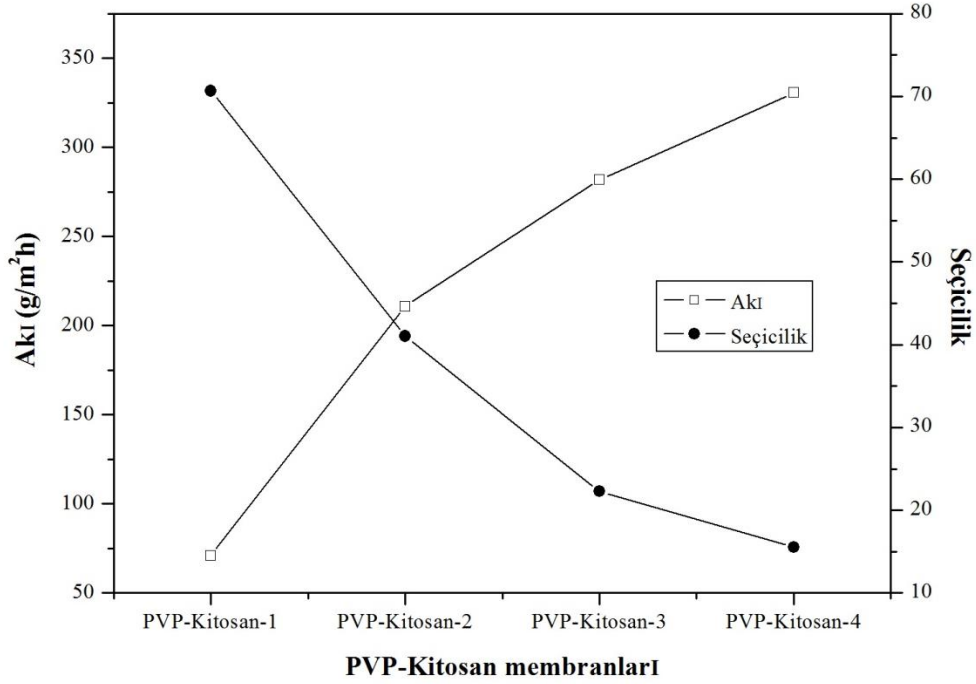


Şekil 4.61 : PVP-Kitosan membranlarının %75,22 TMB-%24,78 metanol içeren çözelti içerisindeki şişme test sonuçları.

4.7.3 PVP-Kitosan membranların ayırma performansı

4.7.3.1 PVP miktarının ayırma performansına etkisi

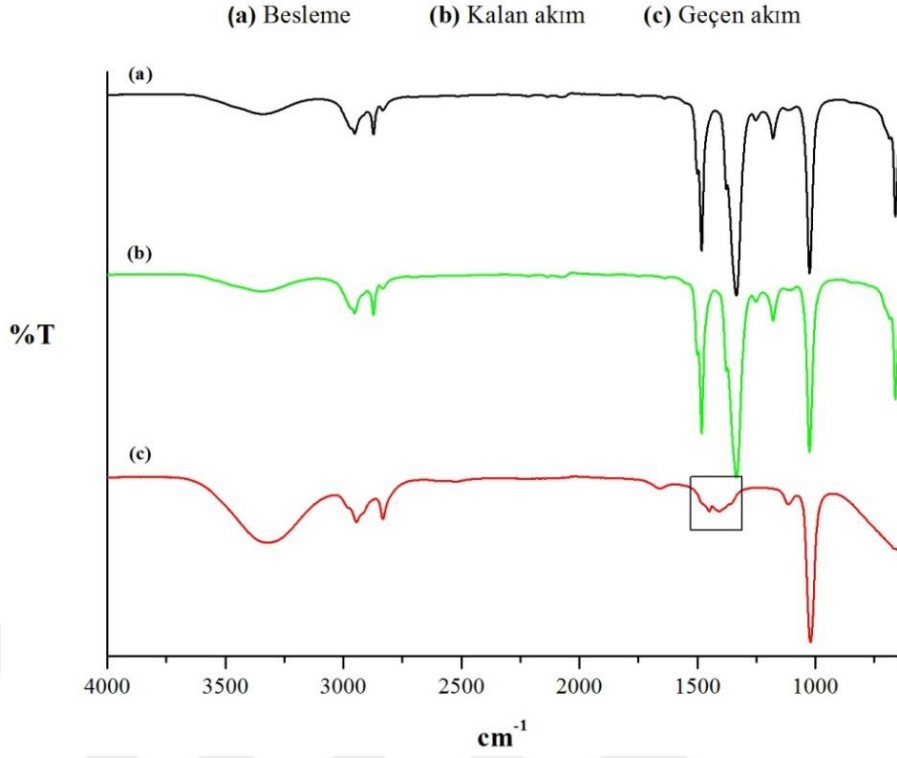
PVP-Kitosan membranlarının ayırma performansı pervaporasyon deneyleri yapılarak incelenmiştir. Deneylerde sentetik olarak hazırlanan %75,22 trimetil borat içeren çözelti ve distilasyon deneylerinde ilk sıcaklıkta toplanan ve yaklaşık %74,53 trimetil borat içeren çözelti kullanılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan çözelti kullanılarak oda sıcaklığında yapılan deneylerde elde edilen akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.62’de verilmiştir. PVP oranının artmasıyla beraber akının arttığı, seçiciliğin azaldığı görülmüştür. PVP konsantrasyonunun artması membranın hidrofilik özelliğini artırdığı için membranda daha fazla metanol çözünmüş ve dolayısıyla daha fazla metanol geçişine neden olmuştur. Bu durum membran ile metanol molekülleri arasında oluşan hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda, artan PVP konsantrasyonu membranın daha fazla şişmesine ve polimer zincirlerinin daha esnek hale gelmesine sebep olur. Böylece membran boyunca difüzyonun artmasına ve metanolla birlikte trimetil boratın geçişine neden olur [55,57,152,157].



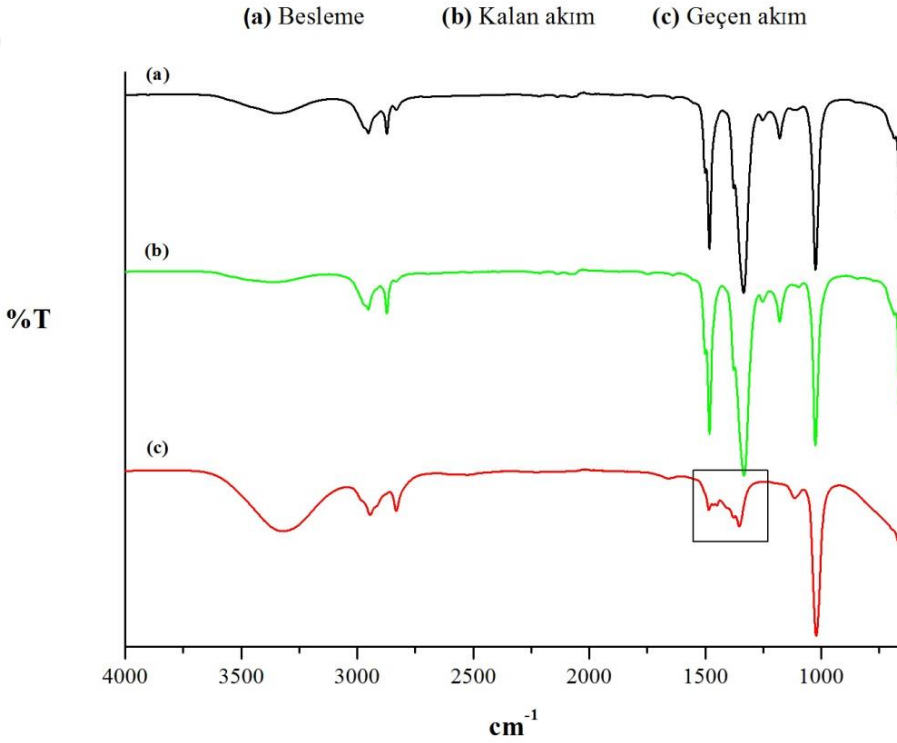
Şekil 4.62 : PVP-Kitosan membranları ve sentetik %75,22 TMB içeren çözelti kullanılarak yapılan deneylere ait akı ve seçicilik değerleri.

PVP-Kitosan membranları kullanılarak yapılan deneylerde akı değerleri sırasıyla 71,08 g/m²h, 210,83 g/m²h, 281,79 g/m²h, ve 330,66 g/m²h olarak bulunurken, seçicilik değerleri sırasıyla 70,64, 41,02, 22,28 ve 15,54 olarak tespit edilmiştir. PVP'nin artması akının artmasına, membranın mekanik stabilitesinin azalmasına ve daha kırılğan olmasına neden olmuştur [56].

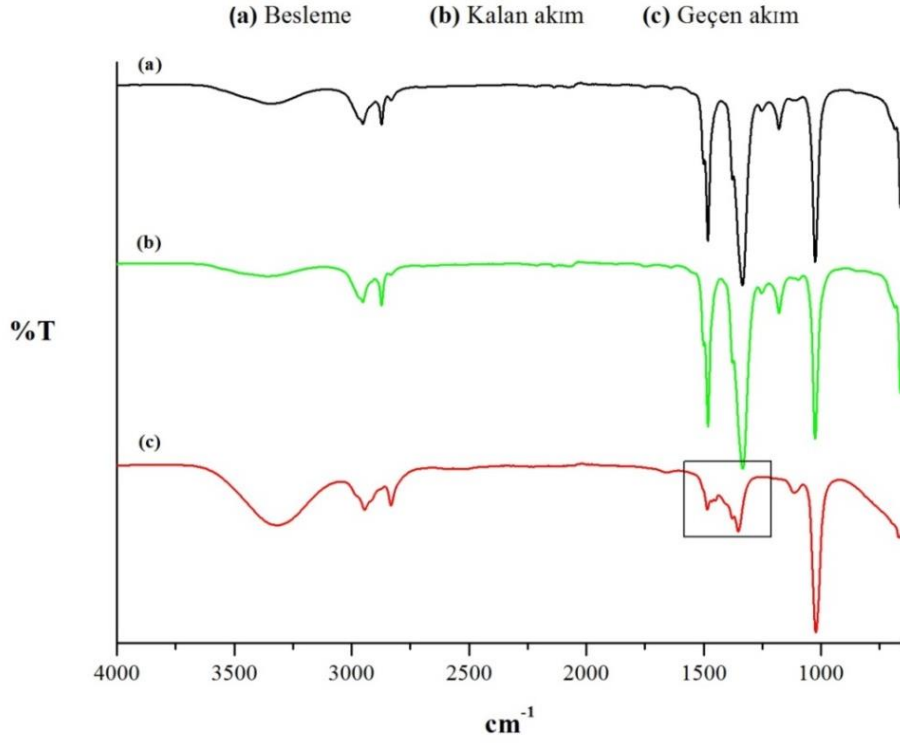
Bu çalışmada tüm membranlar kullanılarak yapılan deneyler için besleme, geçen akım ve kalan akıma ait FTIR spektrumları Şekil 4.63-4.66'da verilmiştir. Geçen akımların spektrumlarından görüldüğü üzere PVP'nin artmasıyla beraber, trimetil borata ait olan karakteristik pikin (B-O gerilmesi) şiddetinin arttığı tespit edilmiştir. Böylece yapılan FTIR analiziyle de seçicilik sonuçları desteklenmiştir. Yapılan FTIR analizde besleme, geçen akım ve deney sonrası kalan akımdaki –OH'nın gerilim piklerinin şiddetleri incelendiğinde, geçen akıma ait olan –OH pikinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum geçen akım içerisinde metanol konsantrasyonunun daha yüksek olduğunun göstergesidir. Aynı zamanda besleme ve kalan akımdaki –OH pikleri kıyaslandığında kalan beslemede OH bağ şiddetinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durumda yapılan pervaporasyon ayırma işlemiyle birlikte besleme içerisindeki metanol miktarı azaltılmıştır.



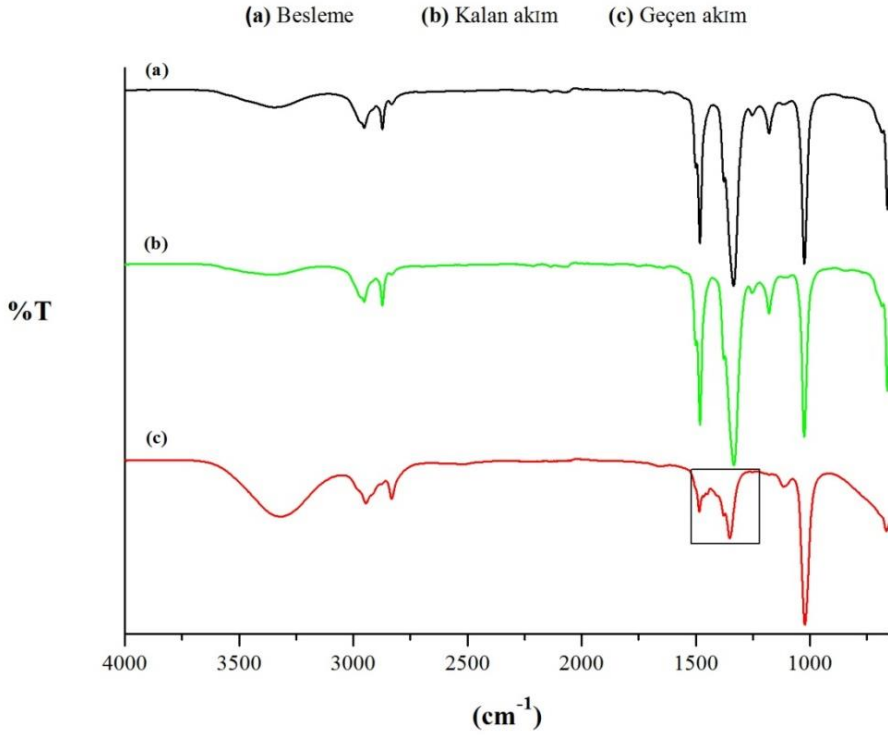
Şekil 4.63 : PVP-Kitosan-1 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.



Şekil 4.64 : PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.

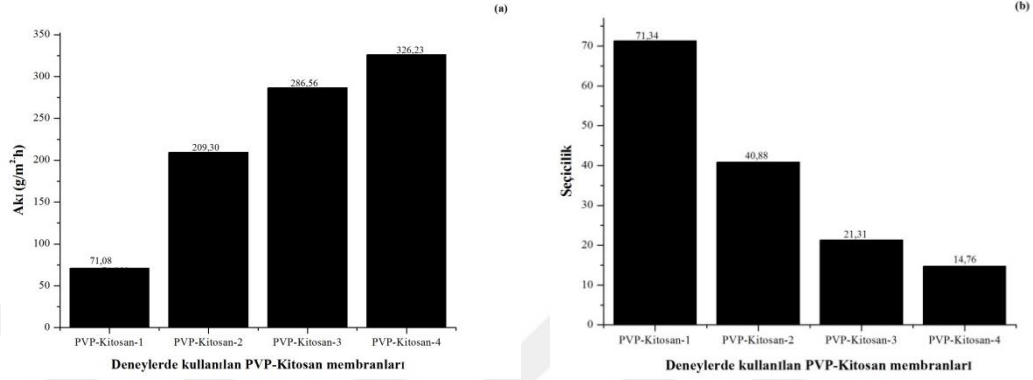


Şekil 4.65 : PVP-Kitosan-3 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.



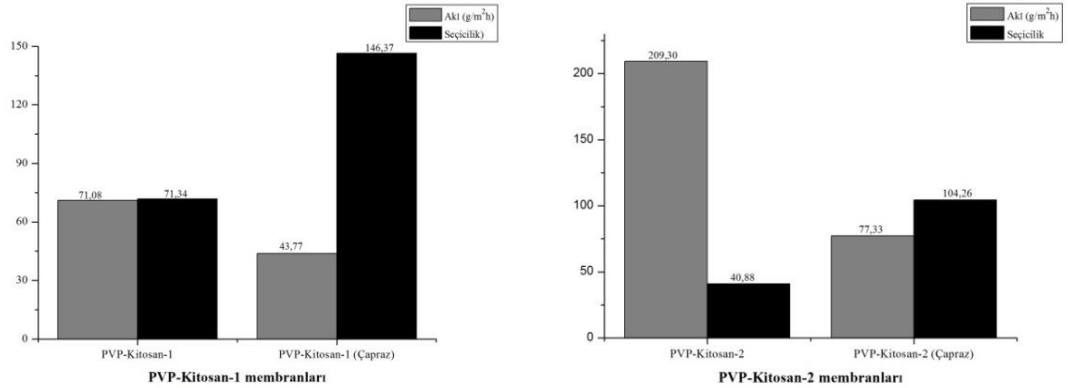
Şekil 4.66 : PVP-Kitosan-4 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.

Distilasyon deneylerinde ilk sıcaklık aralığında (46-54°C) elde edilen distilat kullanılarak membranların ayırma performansına etkisi incelenmiş ve deneyler 2 kez tekrarlanmıştır. Deneylere ait ortalama akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.67’de verilmiştir. Sonuçların, sentetik olarak hazırlanan azeotrop çözeltisiyle yapılan deneylerde elde edilen akı ve seçicilik değerleriyle örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.67 : PVP-Kitosan membranları kullanılarak yapılan deneylere ait (a) akı ve (b) seçicilik değerleri.

Membranların ayırma performansı yapılarıyla doğrudan ilgilidir. Çapraz bağlama membranın yapısını değiştirmenin etkili bir yoludur. Bu kapsamda PVP-Kitosan-1 ve PVP-Kitosan-2 membranları çapraz bağlanarak, pervaporasyon ayırma performansına etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.68’de verilmiştir.



PVP-Kitosan-1 membranlarına ait akı ve seçicilik

PVP-Kitosan-2 membranlarına ait akı ve seçicilik

Şekil 4.68 : PVP-Kitosan-1 ve PVP-Kitosan-2 membranlarına ait akı ve seçicilik değerlerinin karşılaştırılması.

H₃PO₄ ile çapraz bağlanmış PVP-Kitosan membranlarını oluşturan ağlar polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayabilir ve dolayısıyla membranları daha kompakt hale getirerek, serbest hacminde bir azalmayla sonuçlanabilir. Polimer zincir hareketliliğinin azalması, membranın şişme derecesinde de azalmaya yol açmıştır.

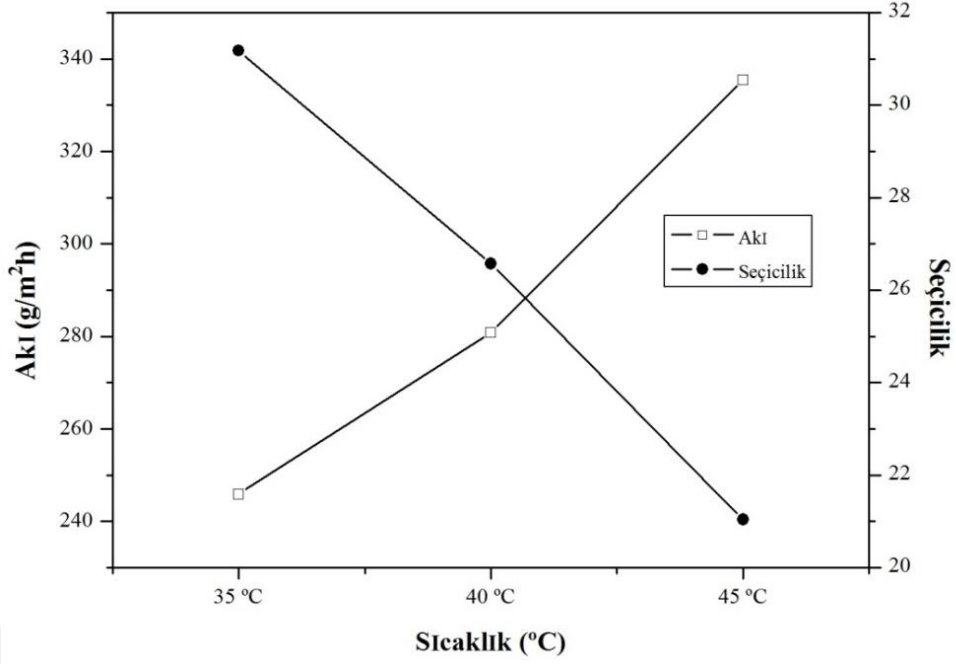
Sonuç olarak şişme testinde de doğrulandığı gibi membranlar ile metanol arasındaki affinite azalmıştır. Bununla birlikte sorpsiyon seçiciliği artmıştır. Bunun temel nedeni serbest hacmin azalmasının, daha büyük molekül boyutundan dolayı trimetil boratın emilimini ve difüzyonunu kısıtlamasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak çapraz bağlamayla, akı da azalma meydana gelirken difüzyon seçiciliğinde artış gözlenmiştir [55,127].

4.7.3.2 Uygulanan sıcaklığın ayırma performansına etkisi

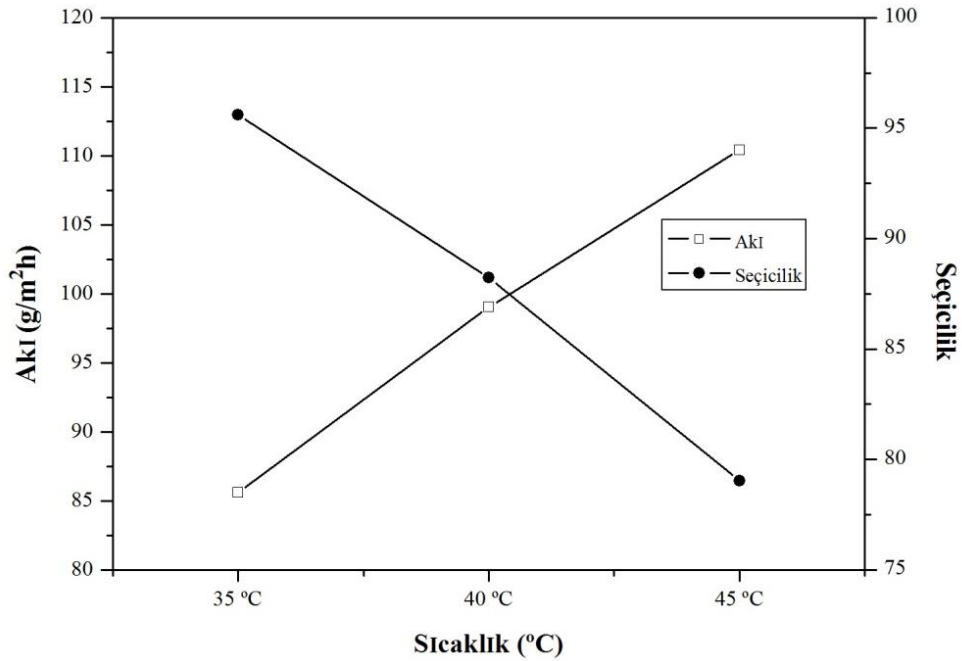
PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak trimetil borat-metanol azeotropun ayrılmasında sıcaklığın ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Distilasyonda üst ürün olarak ilk sıcaklık aralığında alınan azeotrop kullanılarak deneyler 35, 40 ve 45 °C’de gerçekleştirilmiştir. Deneylerde elde edilen akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.69’da verilmiştir. Beklendiği gibi sıcaklığın artmasıyla seçicilik azalırken akıda artış gözlenmiştir. Bu durum serbest hacim teorisi ve itici güç ile açıklanabilir. Polimer zincir esnekliği sıcaklığın artmasıyla birlikte artmış, bu da daha büyük serbest hacme ve dolayısıyla hem metanol hem de trimetil borat moleküllerinin daha kolay taşınmasına neden olmuştur. Aynı zamanda sıcaklığın artması membranın besleme tarafına nüfuz eden bileşenlerin buhar basınçlarının artmasına neden olmuştur. Geçen akım tarafında ise basınç sabit tutulmuştur. Membranda besleme ve geçen akım arasındaki buhar basınç farkının artması, itici gücün artmasına ve dolayısıyla geçirgenlik akısında artışa yol açmıştır [96-99,154,157-158].

PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak 35 °C, 40 °C, 45 °C’de yapılan deneylerde elde edilen akı değerleri sırasıyla 245,90 g/m²h, 280,83 g/m²h, 335,44 g/m²h olarak bulunurken seçicilik değerleri 31,18, 26,57 ve 21,04 olarak tespit edilmiştir.

Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan pervaporasyon deneylerinde elde edilen akı ve seçicilik değişim grafiği Şekil 4.70’de verilmiştir. Çapraz bağlanan membranlarda seçicilik değerleri daha yüksek çıkmıştır. Aynı zamanda artan sıcaklıkla birlikte akı artarken, seçicilik değeri azalmıştır. Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak 35, 40, 45 °C’de yapılan deneylerde elde edilen akı değerleri sırasıyla 85,63, 99,06 ve 110,44 g/m²h olarak bulunurken seçicilik değerleri 95,59, 88,23 ve 79,04 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.69 : PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde akı ve seçicilik değişimi.

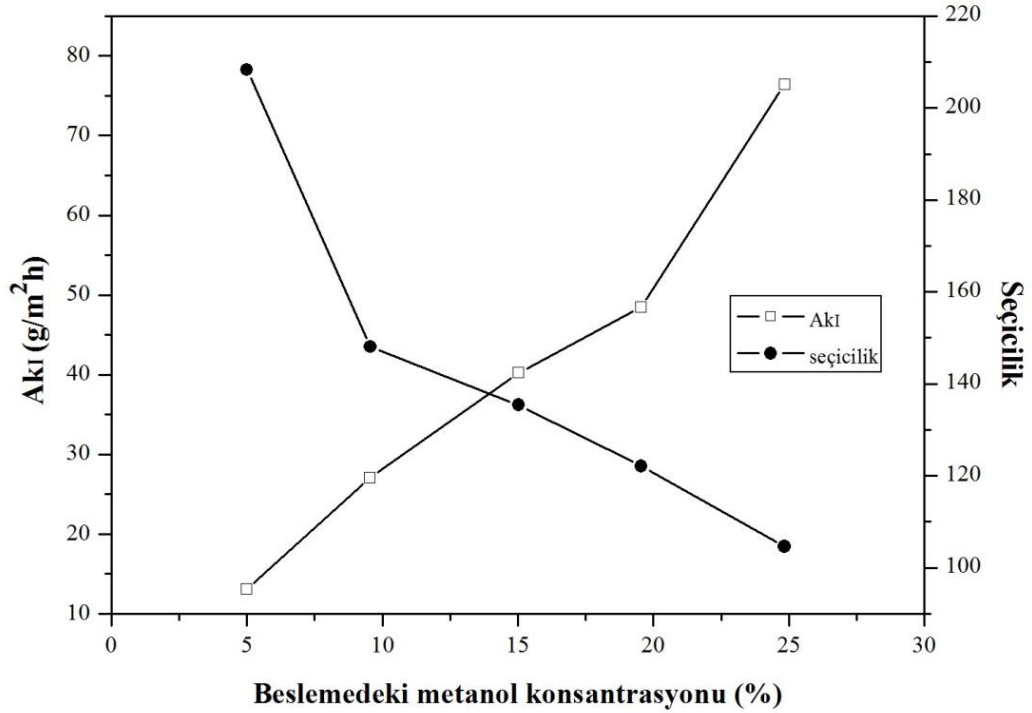


Şekil 4.70 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde akı ve seçicilik değişimi.

4.7.3.3 Beslemedeki metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi

Trimetil borat-metanol karışımının ayrılmasında beslemedeki metanol miktarının pervaporasyon performansına etkisi incelenmiştir. Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı ve 4 farklı oranda metanol (%5, %9,55, %15,02, %19,55 ve %24,84)

içeren besleme çözeltileri kullanılarak deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.71’de verilmiştir. Beslemedeki metanol konsantrasyonunun artması, daha fazla metanol molekülünün polimer matriks içerisinde yer alan –OH, –NH₂ ve C=O grupları ile hidrojen bağı oluşturduğundan, membranla olan etkileşimi artmıştır. Dolayısıyla hidrofilik membranın şişmesine ve metanolla birlikte daha fazla trimetil borat molekülünün membran matriksinden geçmesine izin vererek seçicilikte azalmaya neden olmuştur. Metanolün PVP-Kitosana karşı güçlü affinitesinden dolayı polimer matriksteki amorf bölgelerin şişmesi üzerinde metanolün önemli bir etkisi olduğunun göstergesidir. Metanolün etkisinin bir sonucu olarak serbest hacmin yanı sıra polimer zincirlerinin esnekliği de artmış, daha az seçiciliğe ve her iki molekülün de membran boyunca difüzyonunda artış meydana gelmiştir [52-60].

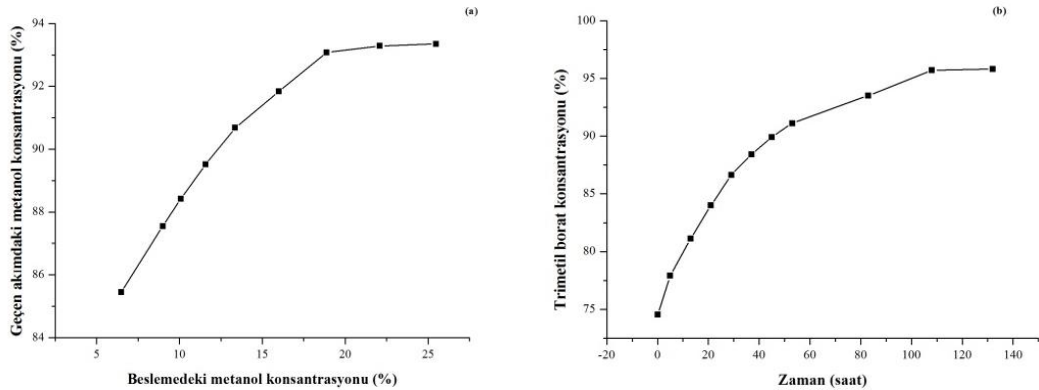


Şekil 4.71 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı için beslemedeki metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi.

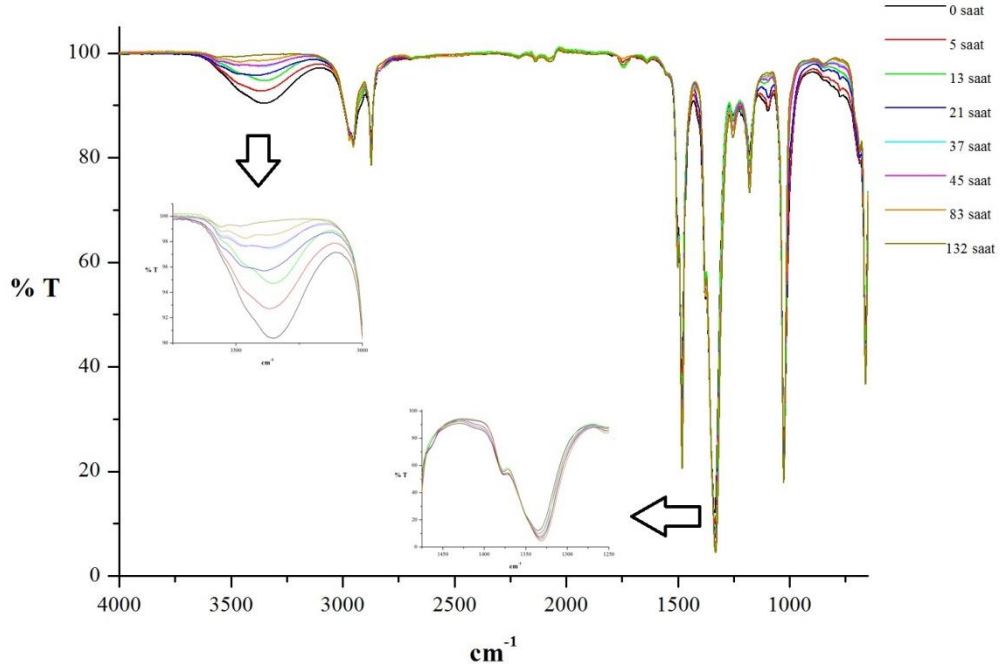
PVP-Kitosan-2, çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranları ve distilasyonda ilk sıcaklık aralığında elde edilen ve yaklaşık %74,53 TMB içeren azeotrop kullanılarak seri deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu deneylerde amaç azeotrop çözeltisini saflaştırmaktır. PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan ayırma işleminde yaklaşık %95,81 saflıkta TMB içeren çözelti elde edilmiştir. 132 saat süren

pervaporasyon işleminde belirli zaman aralıklarında beslemeden ve geçen akımdan numuneler alınıp analiz edilmiştir. PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan ayırma işleminde besleme ve geçen akımdaki metanol konsantrasyonları Şekil 4.72(a)'da verilirken, zamana bağlı beslemedeki trimetil borat konsantrasyonu Şekil 4.72(b)'de verilmiştir. Şekil 4.72(a)'da görüldüğü üzere besleme içerisindeki metanol konsantrasyonu azaldıkça geçen akımdaki metanol konsantrasyonu da azalmıştır. Beslemeden belli zaman aralıklarında alınan numunelerin FTIR analizi yapılmış olup Şekil 4.73'te verilmiştir. Yapılan analiz sonuçlarına göre besleme çözeltisinde zamanla metanola ait olan karakteristik pikin azaldığı trimetil borata ait olan pikin (B-O gerilmesin) şiddetinin arttığı görülmektedir. Dolayısıyla yapılan FTIR analiziyle de zamanla besleme içerisindeki trimetil borat konsantrasyonunun arttığı doğrulanmıştır. PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde %95,81 TMB içeren çözeltinin 20 °C'deki yoğunluğu 0,924 g/mL olarak belirlenmiştir. Trimetil boratın 20 °C'deki yoğunluğu 0,932 g/mL'dir. Pervaporasyon deney sonucunda saflaştırılan numunenin yoğunluk değeri saf TMB'nin yoğunluğuna yakın olarak bulunmuştur.

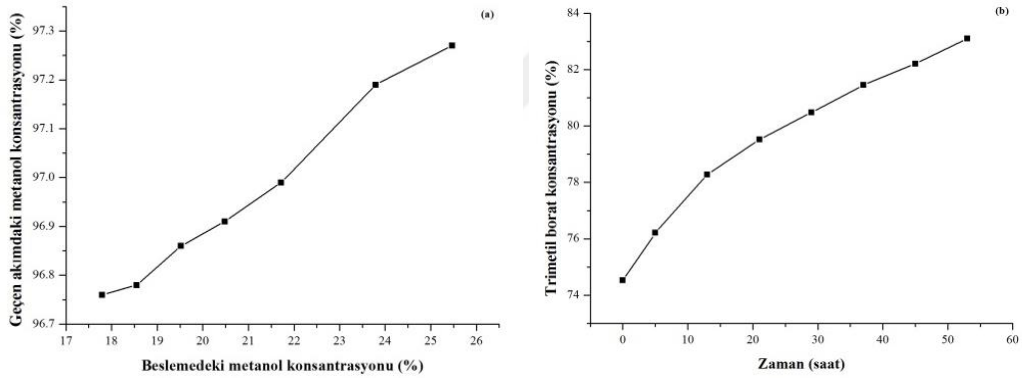
Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan seri deneyler 53 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Belli zaman aralıklarla besleme ve geçen akımdan alınan numunelere yapılan analiz sonuçları Şekil 4.74'te verilmiştir. 53 saat boyunca yapılan pervaporasyon işlemi sonunda %83,10 TMB içeren çözelti elde edilmiştir. Şekil 4.74(a)'da görüldüğü gibi besleme içerisindeki metanol konsantrasyonu azaldıkça geçen akımdaki metanol konsantrasyonu da azalmıştır.



Şekil 4.72 : PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan saflaştırma işlemi.



Şekil 4.73 : PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde belirli zaman aralıklarında alınan besleme numunesine ait FTIR spektrumları.



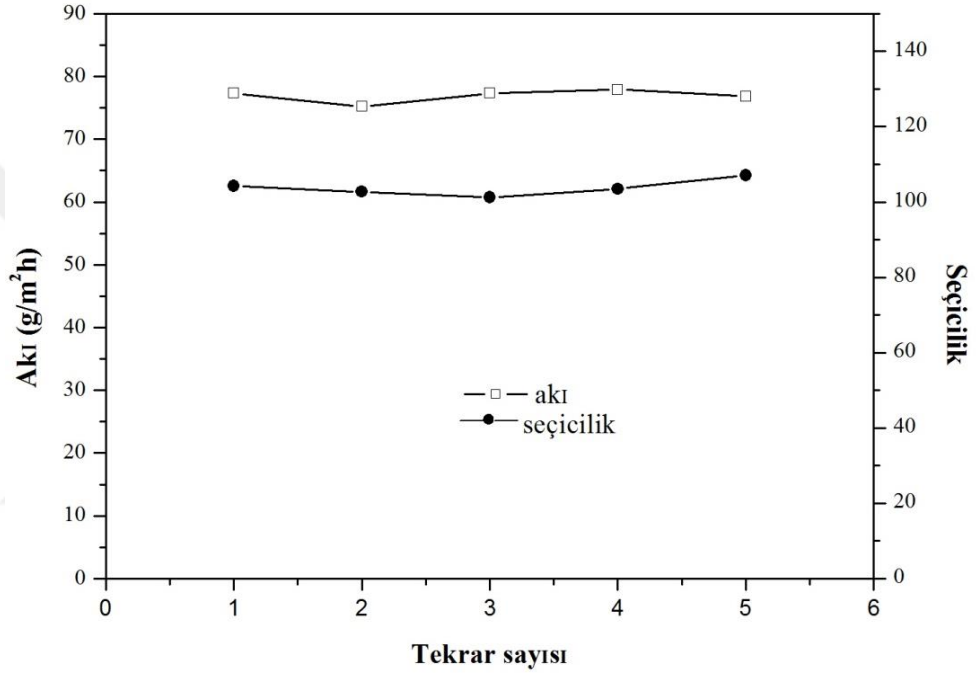
Şekil 4.74 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yapılan saflaştırma işlemi.

4.7.3.4 PVP-Kitosan membranın tekrar kullanılabilirliği

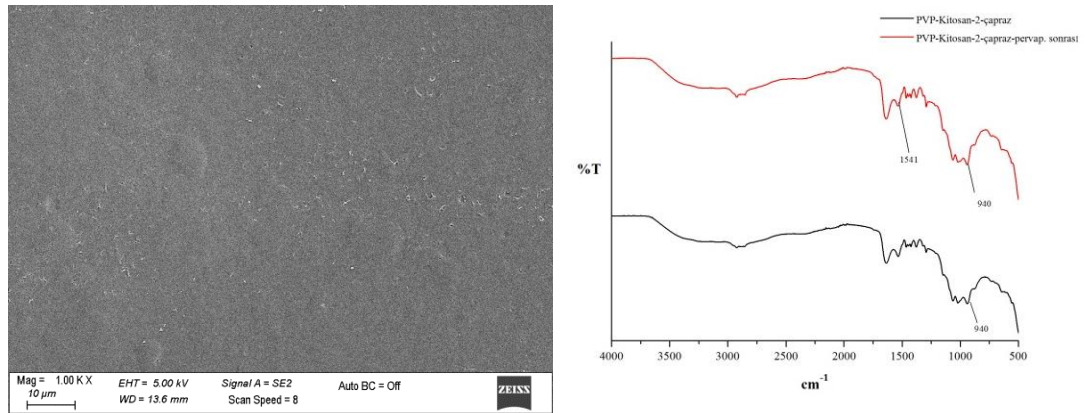
Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranı seçilerek aynı koşullardaki deneylerde tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneylerde %74,53 trimetil borat içeren azeotrop kullanılarak oda sıcaklığında (25 ± 3) 5 saat boyunca deneyler farklı zamanlarda olmak üzere 5 kez tekrarlanmıştır. Her kullanımdan sonra membran metanolde yıkanıp kurutulmuştur. Tekrar deneylerinde elde edilen akı ve seçicilik Şekil 4.75'te verilmiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre birinci kullanımdan 5. kullanıma kadar benzer akı ve seçicilik gözlemlenmiş olup, ilk kullanımda akı ve seçicilik sırasıyla

77,33 g/m²h ve 104,26 olarak elde edilirken beşinci kullanımdan sonra 107,08 seçicilik ve 76,85 g/m² h akı tespit edilmiştir.

Tekrar deneylerinden sonra membran metanolde yıkanıp 40 °C’de etüv içerisinde kurutularak FTIR ve SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.76’da 5. kullanımdan sonra membranın FTIR ve SEM analizi verilmiştir. Analizlerde de görüldüğü üzere 5. kullanımdan sonra membranda herhangi bir deformasyon meydana gelmemiştir. SEM analizinde membranda herhangi bir faz ayrımı gözlemlenmemiştir. Hazırlanan membranın iyi bir mekanik ve kimyasal stabilite sergilediği belirlenmiştir.



Şekil 4.75 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranın tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi.

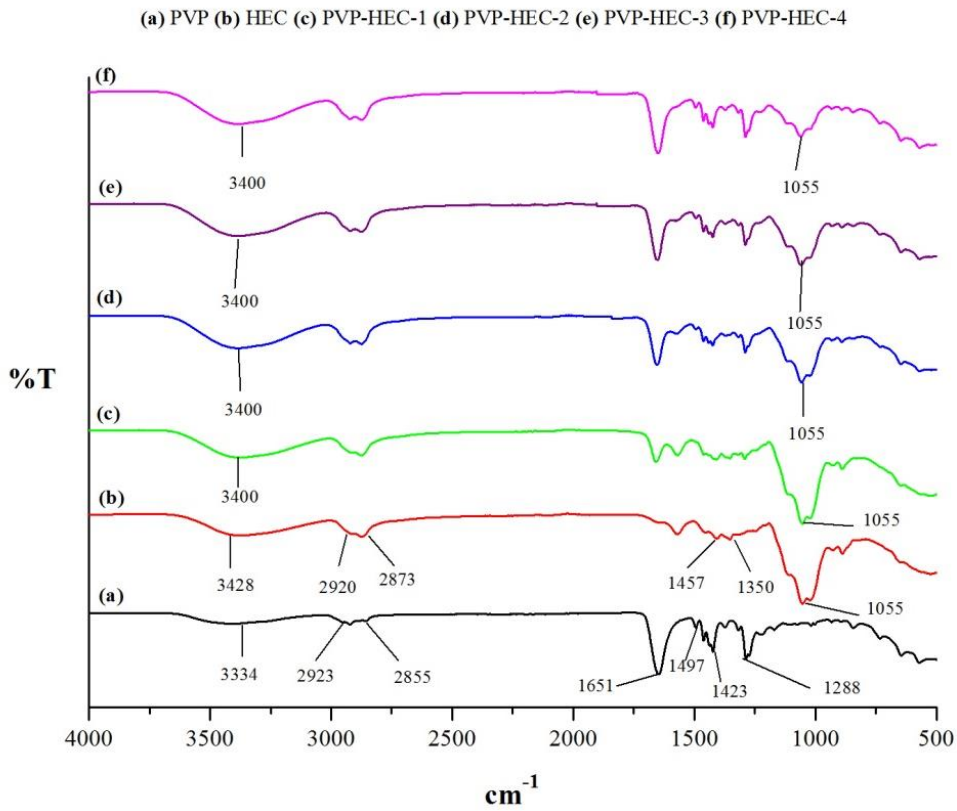


Şekil 4.76 : Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 membranının tekrar kullanım sonrası SEM ve FTIR analizi.

4.7.4 PVP-HEC membran karakterizasyonu

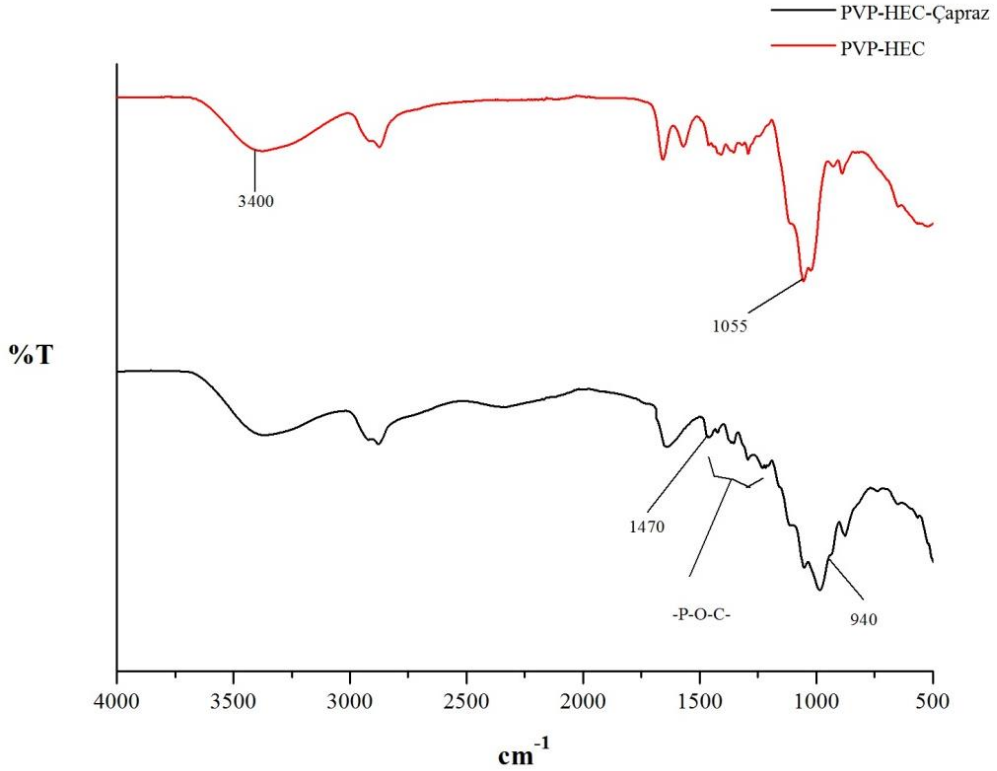
a) PVP-HEC membranlarının FTIR analizi

PVP, HEC ve PVP-HEC karışım membranlarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.77'de verilmiştir. Saf PVP'nin fonksiyonel grupları bölüm 4.7.1'de açıklanmıştır. Saf HEC'e ait FTIR spektrumu Şekil 4.77'de verilmiştir. 3428 cm^{-1} 'de yer alan pik OH'nin gerilimini temsil ederken, 2920 ve 2873 cm^{-1} 'deki pikler CH_2 'nin simetrik ve simetrik olmayan gerilimlerini temsil eder. Verilen bu üç pik aynı zamanda karışım membranlarında da mevcuttur. HEC'in karakteristik piki 1055 cm^{-1} 'de olup, eter grubunda bulunan C-O bağının gerilimine aittir. 1457 ve 1350 cm^{-1} 'de yer alan pikler C-H bağının gerilimini gösterir. Karışım membranlarında PVP miktarının artmasıyla, PVP yapısındaki karbonil pik artmış, HEC yapısında bulunan eter grubuna ait pik şiddeti azalmıştır. PVP ve HEC'in karıştırılmasıyla birlikte hidroksil grubunda yer alan pikte ve PVP'nin karakteristik piki olan karbonil grubunda kayma meydana gelmiştir. Bu kayma PVP'deki karbonil grubuyla hidroksi etil selülozun yapısında bulunan hidroksil grupları arasında oluşan hidrojen bağıyla açıklanır [57,155-156].



Şekil 4.77 : PVP, HEC ve PVP-HEC karışım membranlarına ait FTIR spektrumu.

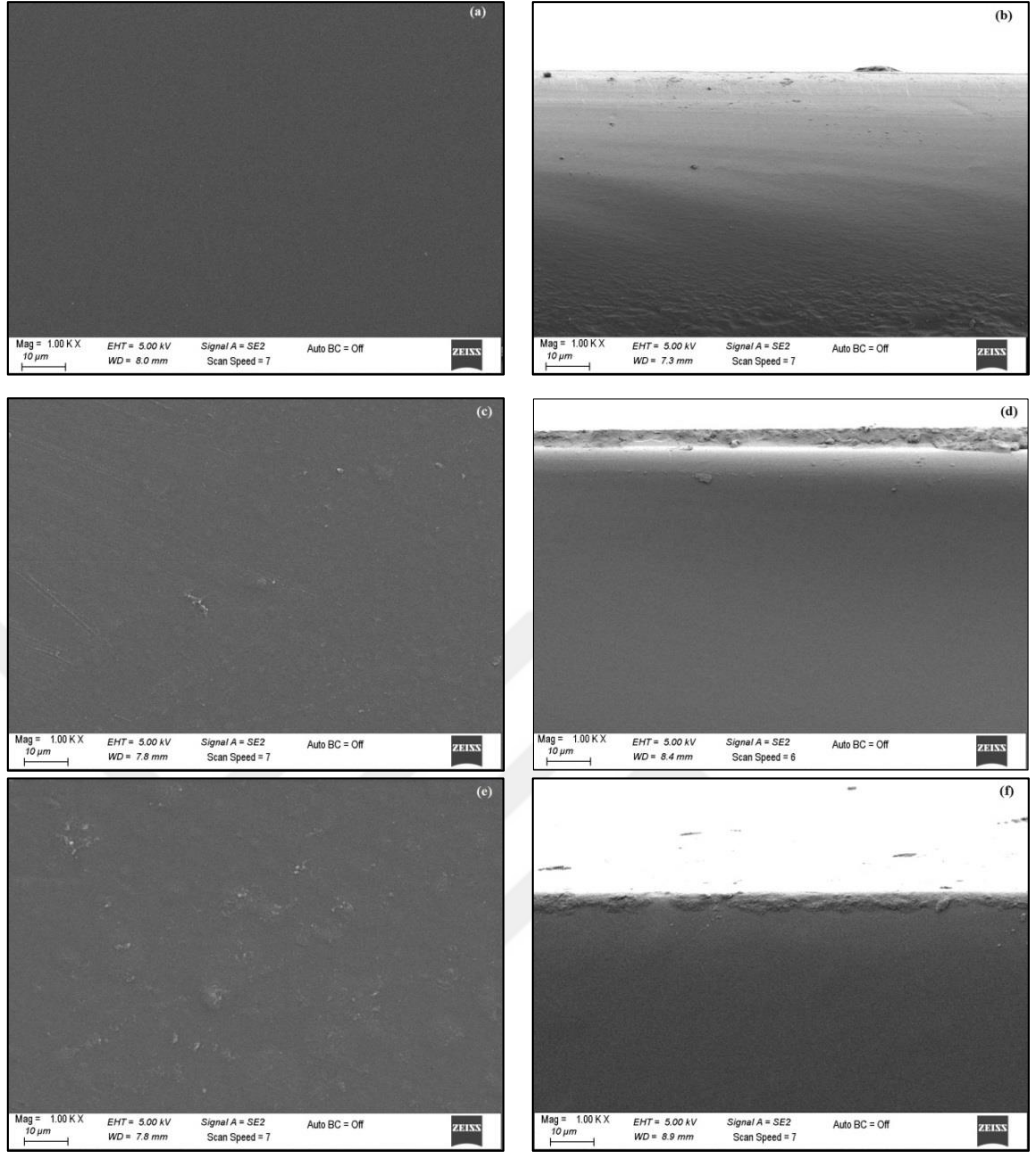
Şekil 4.78’de çapraz bağlı PVP-HEC membranının FTIR analizi verilmiştir. Fosforik asitle, HEC’in lineer zincirinde bulunan eter arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan, $-P-O-C$ bağına ait absorpsiyon piki $1300-1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer almaktadır. 1470 cm^{-1} ’de yer alan pikler fosforik asitle, PVP’nin lineer zincirinde bulunan $-CH$ grubu arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır ve $-P-C-N$ (üçüncül amin) bağının oluşumuyla sonuçlanır. $P=O$ grubu ise 940 cm^{-1} ’de gözlemlenmiştir [127,152,157-159].



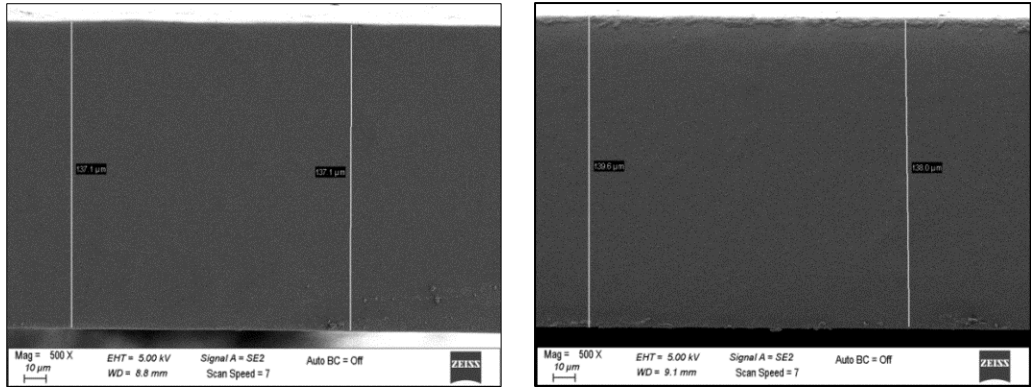
Şekil 4.78 : PVP-HEC-1 ve çapraz bağlı PVP-HEC-1 membranlarına ait FTIR spektrumu.

b) PVP-HEC membranlarının SEM analizi

Saf HEC membranı, PVP-HEC-3 membranı ve çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranına ait yüzey ve kesit görüntüsü Şekil 4.79’da verilmiştir. HEC içerisine eklenen PVP, homojen bir şekilde dağılmış ve pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. PVP-HEC karışım membranının homojen bir polimer tabakasından oluştuğu görülmektedir. Membranlar çözelti dökme ve buharlaştırma yöntemiyle hazırlandığı için herhangi bir por oluşumu gözlenmemiştir. Deneylerde kullanılan PVP-HEC membran kalınlıkları $135\pm 5\text{ }\mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 4.80).



Şekil 4.79 : HEC membran (a) yüzey (b) kesit görüntüsü, PVP-HEC-3 membranı (c) yüzey (d) kesit görüntüsü, çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı (e) yüzey (f) kesit görüntüsü.

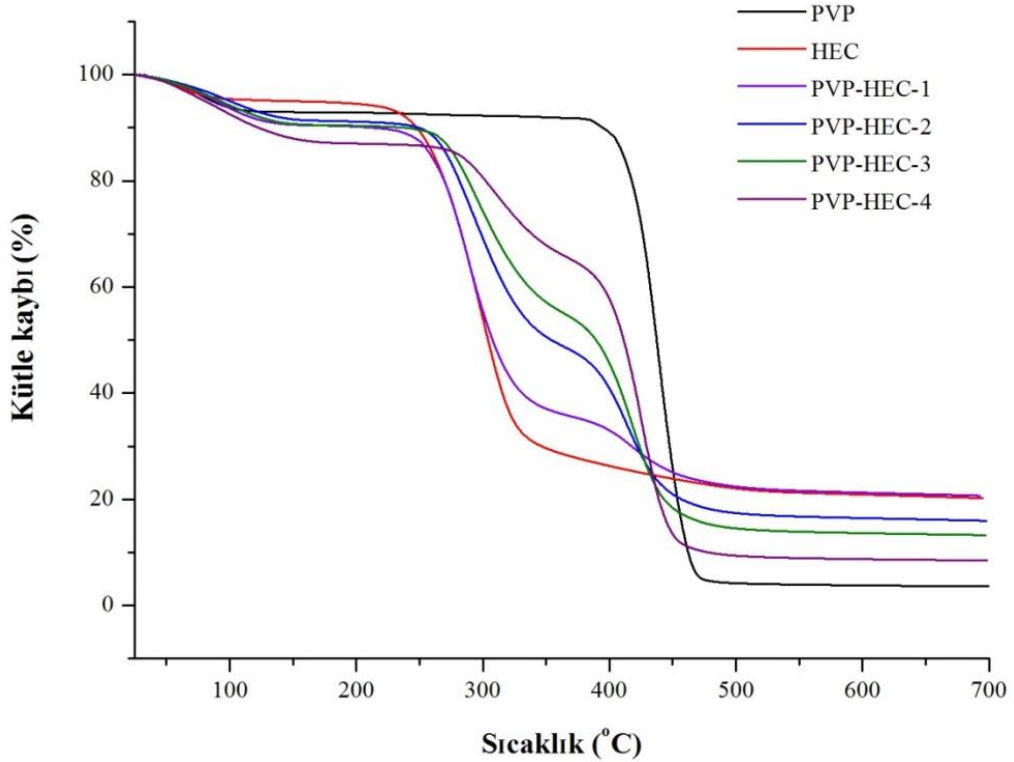


Şekil 4.80 : Hazırlanan PVP-HEC membran kalınlığı.

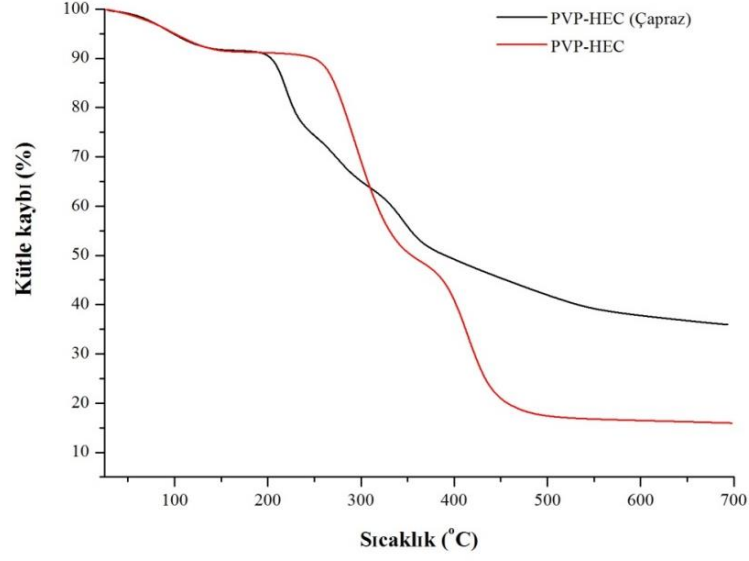
c) PVP-HEC membranlarının TGA sonuçları

PVP ve HEC polimerlerinden hazırlanan membranlara ait TGA sonuçları Şekil 4.81’de verilmiştir. PVP polimerinde meydana gelen kütle kayıpları bölüm 4.1.7’de açıklanmıştır. HEC polimeri 30-100 °C arasında bünyesindeki suyu kaybetmiştir. 250-400 °C aralığında meydana gelen kütle kaybı polimer zincir yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Karışım membranlarında 270-340 °C ve 370-470 °C arasında gözlemlenen diğer kütle kayıpları ise sırasıyla HEC ve PVP polimerinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Hazırlanan membranların pervaporasyon çalışma sıcaklığında termal kararlılıkta oldukları görülmektedir [155].

Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranına ait TGA sonucu Şekil 4.82’de verilmiştir. Çapraz bağlı membranda kütle kaybı 230 °C’de başlarken, çapraz bağlanmamış membranda 270 °C’de başlar. Çapraz bağlamayla birlikte membranın bozunma sıcaklığı azalsa bile, 230 °C gibi yüksek sıcaklığa karşı termal kararlılığı olan bir membran için bu durum ihmal edilebilir.



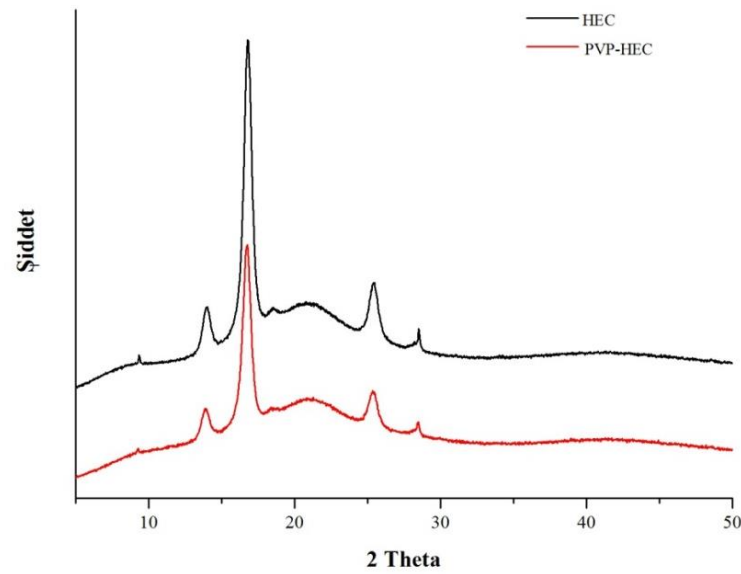
Şekil 4.81 : PVP polimeri, HEC polimeri, PVP-HEC-1, PVP-HEC-2, PVP-HEC-3, PVP-HEC-4 membranlarına ait TGA sonuçları.



Şekil 4.82 : PVP-HEC-2 ve çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranlarına ait TGA sonuçları.

d) PVP-HEC membranının XRD analiz sonucu

Şekil 4.83'te PVP ve PVP-HEC membranlarına ait XRD analizi verilmiştir. Analiz 5-50 derece tarama aralığında ve 0,02°/dak. tarama hızında analiz yapılmıştır. HEC membranının karakteristik pikleri 15-30° tarama aralığında gözlenmiştir. HEC membranını PVP-HEC membranıyla kıyaslandığına, karışım membranında karakteristik tepe noktalarının azaldığı tespit edilmiştir. PVP'nin eklenmesi polimer zincirlerinin esnekliğini artırmıştır. Bu durum serbest hacim bölgelerinin arttığını gösterir ve seçicilikte azalmaya, ancak akının artmasına neden olabilir [155].

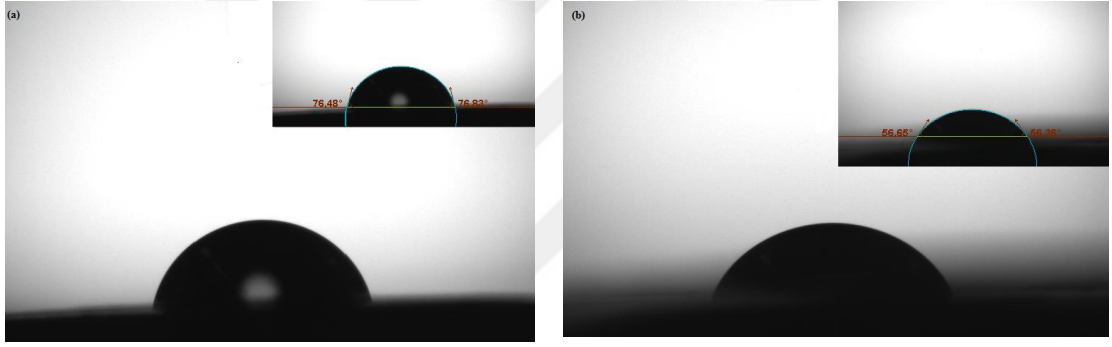


Şekil 4.83 : HEC ve PVP-HEC membranlarına ait XRD analizi.

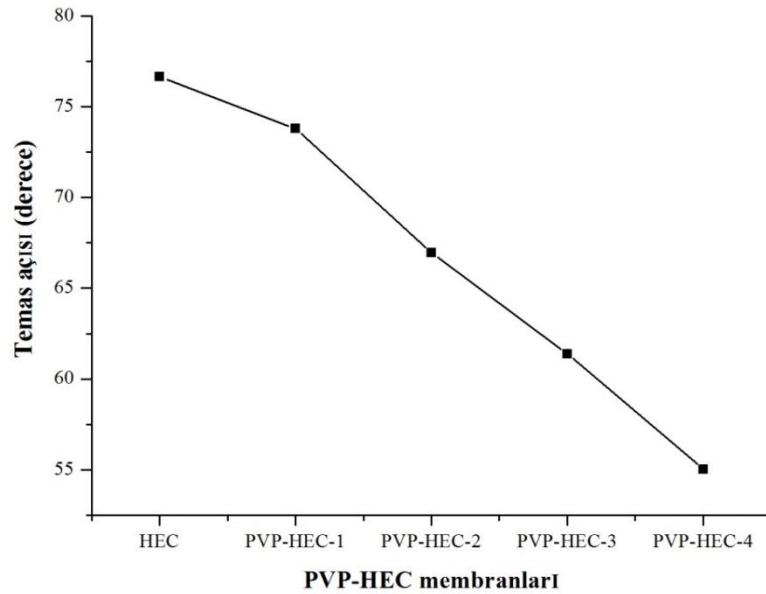
e) PVP-HEC membranlarının temas açısı sonuçları

Su ile yüzey arasındaki temas açısı yüzeyin hidrofilitiklik göstergesi olarak kullanılır. Daha küçük temas açısına sahip bir yüzey daha yüksek hidrofilitikliğe sahiptir. Hazırlanan PVP ve HEC membranlarının suyla oluşturduğu temas açıları ölçümleri yapılmış olup Şekil 4.84'te verilmiştir. PVP'nin temas açısının HEC'ye göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla HEC polimerine eklenen PVP miktarının artmasıyla membranların ıslanabilirlik derecesinde artış tespit edilmiştir (Şekil 4.85)

Hazırlanan karışım membranlarına ait temas açısı ölçüm sonuçları Ek C'de Şekil C.2'de verilmiştir. Şekil C.2'de çapraz bağlanan PVP-HEC-1 ve PVP-HEC-2 membranlarının da temas açısı ölçümleri verilmiş olup, sırasıyla 86,38° ve 79,27° olarak belirlenmiştir. Yapılan çapraz bağlamayla beraber membranların hidrofilitikliği azalmıştır.



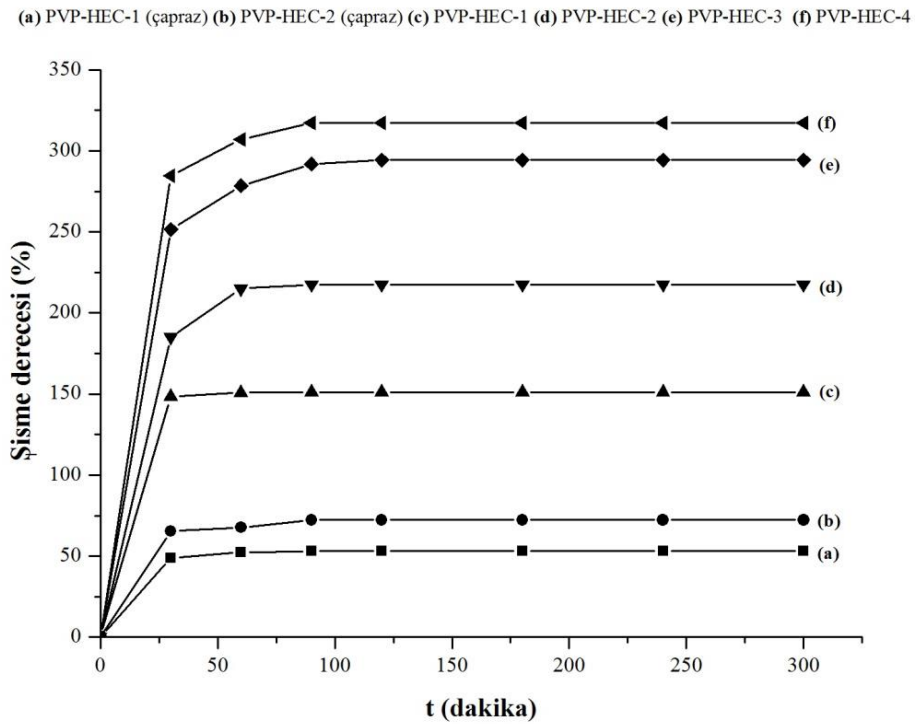
Şekil 4.84 : HEC (a) ve PVP (b) membranlarına ait temas açısı ölçümleri.



Şekil 4.85 : PVP-HEC karışım membranlarına ait temas açısı ölçümleri.

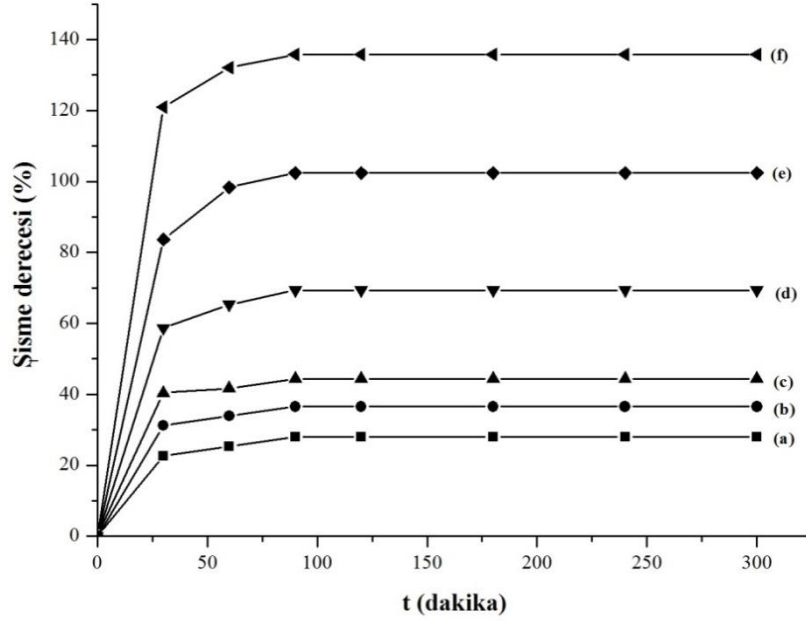
4.7.5 PVP-HEC membranlarının şişme test sonuçları

PVP ve HEC polimer çözeltilerinden farklı oranlar kullanılarak hazırlanan membranlara ait şişme testi sonuçları Şekil 4.86 ve 4.87’de verilmiştir. Şekil 4.86’ya göre, HEC içerisine eklenen PVP miktarının artmasıyla membranlarda meydana gelen şişme derecesi artmış olup sırasıyla %151,21, 217,44, 294,30 ve 317,08 olarak bulunmuştur. HEC içerisine eklenen PVP’nin artmasıyla membranın kristallik derecesi azalır ve membran daha esnek bir yapıya dönüşerek, polimer zincir hareketliliği artar. Dolayısıyla metanolün membran içerisinde difüzyonu kolaylaşır ve membran şişmesinde artış meydana gelir. Bununla birlikte, membranda çok fazla metanolün sorplanması, membranın mekanik kırılabilirliğine ve morfolojik kararsızlığına neden olur. Çapraz bağlamayla membranın aşırı şişmesi kontrol edilebilir. H_3PO_4 kullanılarak yapılan çapraz bağlama işleminde PVP-HEC-1 ve PVP-HEC-2 membranlarında şişme dereceleri %53,09 ve %72,29 olarak tespit edilmiştir. Böylece yapılan çapraz bağlamayla membranların şişme dereceleri azaltılmıştır. Azeotrop çözeltisinde ise PVP miktarı arttıkça şişme derecesi %44,40’tan %135,80’e yükselmiştir. Yapılan çapraz bağlama işlemiyle membranların azeotrop çözeltisi içindeki sorpsiyonları da azaltılmıştır [159,160].



Şekil 4.86 : PVP-HEC membranlarının metanolde şişme test sonuçları.

(a) PVP-HEC-1 (çapraz) (b) PVP-HEC-2 (çapraz) (c) PVP-HEC-1 (d) PVP-HEC-2 (e) PVP-HEC-3 (f) PVP-HEC-4



Şekil 4.87 : PVP-HEC membranlarının %75,22 TMB-%24,78 metanol içeren çözelti içerisindeki şişme test sonuçları.

4.7.6 PVP-HEC membranlarının ayırma performansı

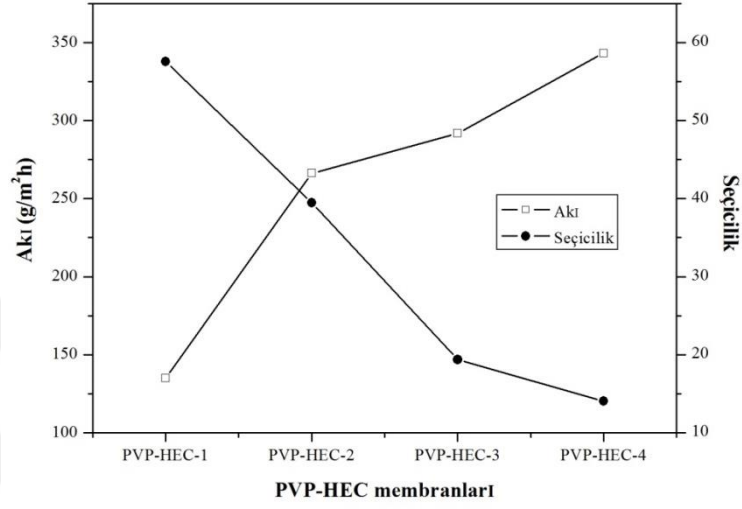
PVP-HEC membranlarının ayırma performansı pervaporasyon deneyleri yapılarak incelenmiştir. Deneylerde sentetik olarak hazırlanan %75,22 trimetil borat içeren çözelti ve distilasyon deneylerinde ilk sıcaklıkta alınan ve yaklaşık %74,53 trimetil borat içeren azeotrop kullanılmıştır.

Hidroksi etil selüloz yapısında bulunan eter ve hidroksil gruplardan dolayı hidrofilik özelliğe sahiptir. HEC içerisine eklenen PVP miktarının artırılmasıyla hidrofilik karakterinin artması ve dolayısıyla membrandan daha fazla metanol geçmesi beklenmektedir. 4 farklı oran kullanılarak hazırlanan membranlara ait akı ve seçicilik değerlerini gösteren grafik Şekil 4.88'de verilmiştir. PVP'nin membran matriksine girmesi, HEC zincirlerinin düzensiz paketlenmesine ve karışım membranlarında amorf bölgenin artmasına sebep olmuştur. Dolayısıyla membranda daha fazla şişme meydana gelerek difüzyon kanallarının genişlemesine ve akının artmasıyla beraber seçiciliğin azalmasına neden olmuştur. [61,158].

PVP-HEC membranları ve sentetik olarak hazırlanan azeotrop çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde akı değerleri sırasıyla 134.83 g/m²h, 266.27, 291,92 g/m²h ve

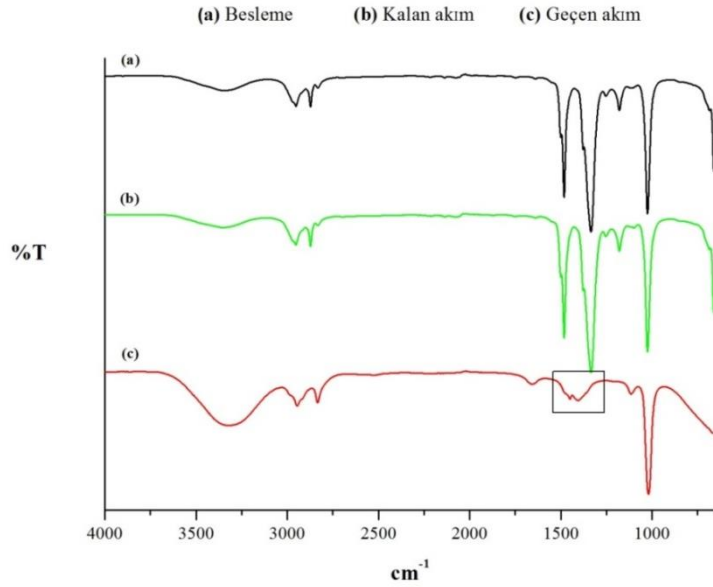
343,23 g/m²h olarak bulunurken, seçicilik değerleri sırasıyla 57,55, 39,47, 19,36 ve 14,04 olarak tespit edilmiştir.

Yapılan deneylerde besleme, geçen akım ve kalan akıma ait FTIR spektrumları Şekil 4.89-4.92'de verilmiştir. Artan PVP oranıyla geçen akımda trimetil borata ait karakteristik pikin (B-O gerilmesi) şiddeti artmıştır.

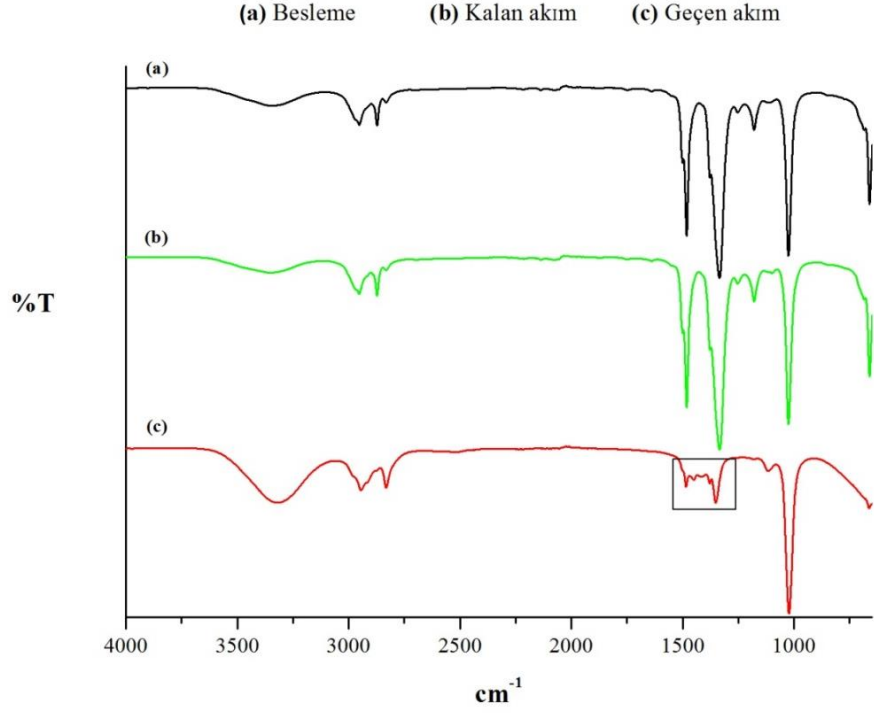


Şekil 4.88 : PVP-HEC membranları ve sentetik %75,22 TMB içeren çözelti kullanılarak yapılan deneylere ait akı ve seçicilik değerleri.

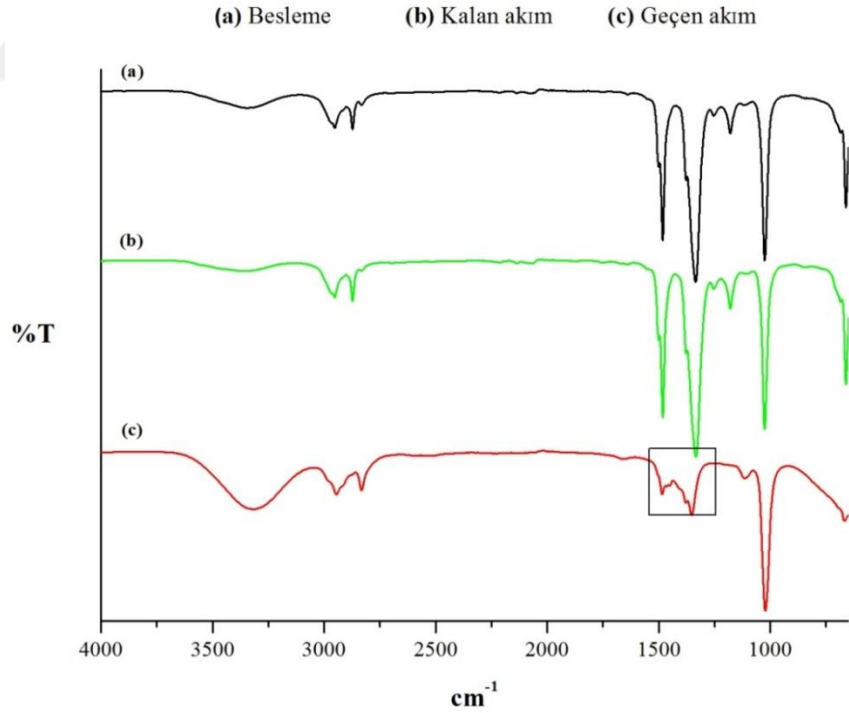
PVP/HEC membranları kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda, PVP miktarının artmasıyla birlikte membranın kırılgenliği artmış ve kullanımı zorlaşmıştır.



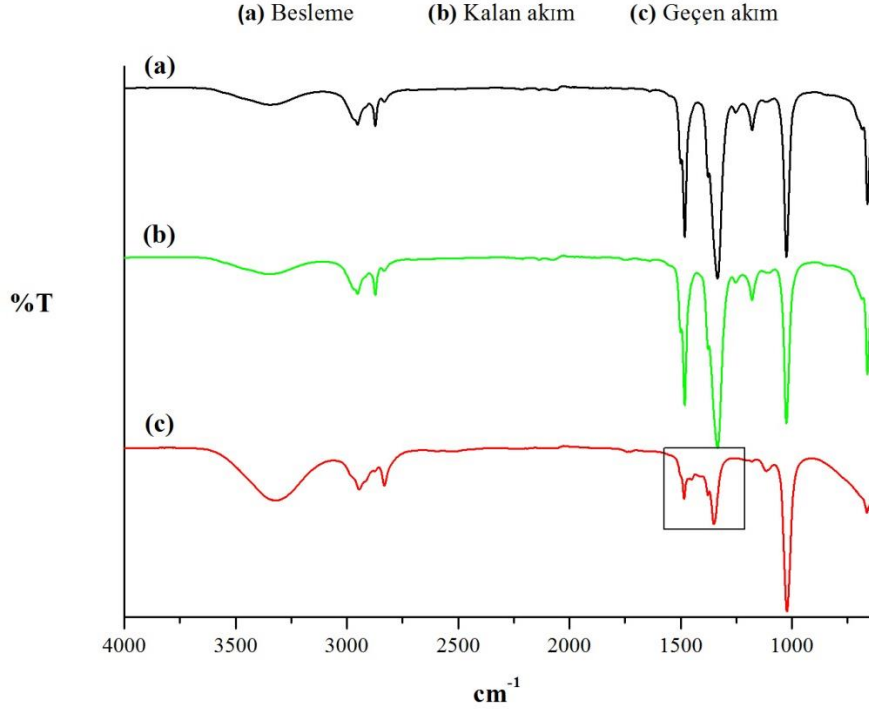
Şekil 4.89 : PVP-HEC-1 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.



Şekil 4.90 : PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.

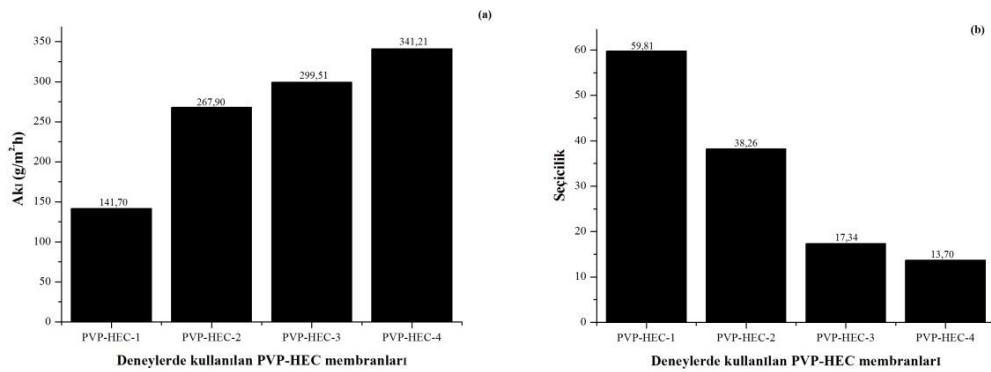


Şekil 4.91 : PVP-HEC-3 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.



Şekil 4.92 : PVP-HEC-4 membranı kullanılarak yapılan deneyde besleme, kalan akım ve geçen akımın FTIR analizi.

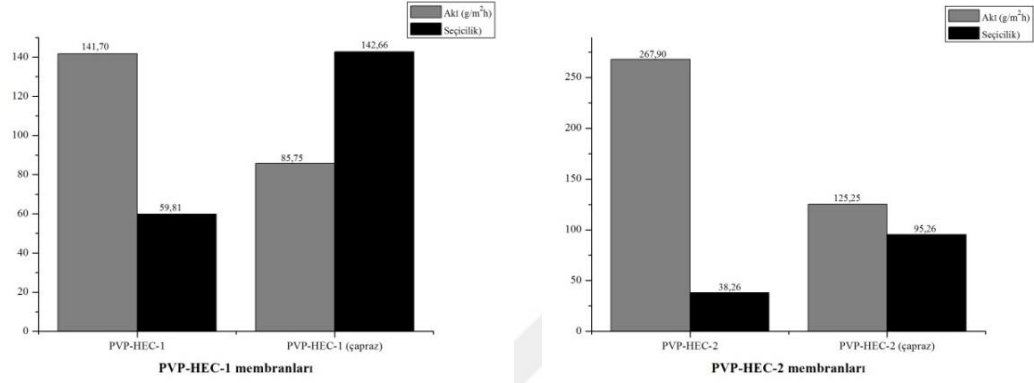
Distilasyon deneylerinde ilk sıcaklık aralığında alınan distilat kullanılarak membranların ayırma performansına etkisi incelenmiş ve deneyler 2 kez tekrarlanmıştır. Deneylere ait ortalama akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.93'te verilmiştir. Sonuçların, sentetik olarak hazırlanan azeotrop çözeltisiyle yapılan deneylerde elde edilen akı ve seçicilik değerleriyle örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.93 : PVP-HEC membranları kullanılarak yapılan deneylere ait (a) akı ve (b) seçicilik değerleri.

PVP-HEC membranlarının seçicilik değerlerini artırmak için H_3PO_4 ile çapraz bağlama işlemi yapılmıştır. Polimerik membran içindeki serbest hacim, membran morfolojisine ve moleküllerin membrandan taşınma davranışına karar vermede

önemli bir rol oynar. Polimerlerin H_3PO_4 ile çapraz bağlanması polimer zincir hareketliliğini sınırlayarak, serbest hacim miktarının azalmasına neden olur. Böylece moleküllerin membran içinde hem çözünürlüğü azalır hem de difüzyon hızları düşer. Sonuç olarak, Şekil 4.94'te gösterildiği gibi, çapraz bağlı membranların geçirgenlik akısı hızla azalırken, ayırma faktörü artmıştır.



PVP-HEC-1 membranlarına ait akı ve seçicilik

PVP-HEC-2 membranlarına ait akı ve seçicilik

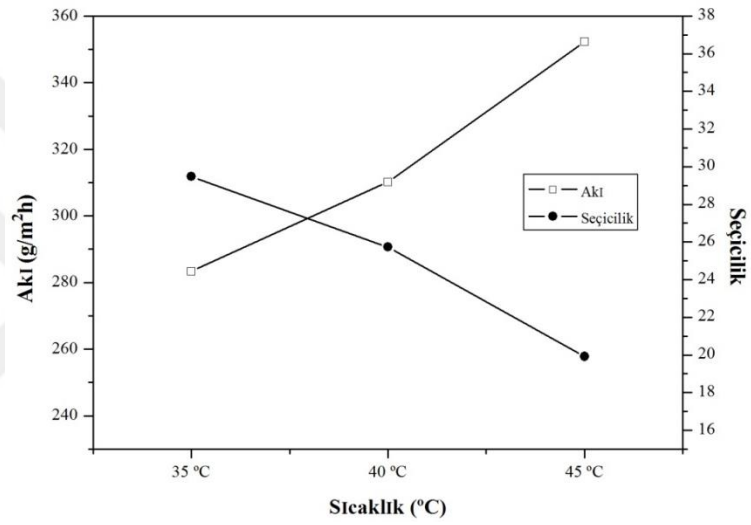
Şekil 4.94 : PVP-HEC-1 ve PVP-HEC-2 membranlarına ait akı ve seçicilik değerlerinin karşılaştırılması.

4.7.6.1 Uygulanan sıcaklığın ayırma performansına etkisi

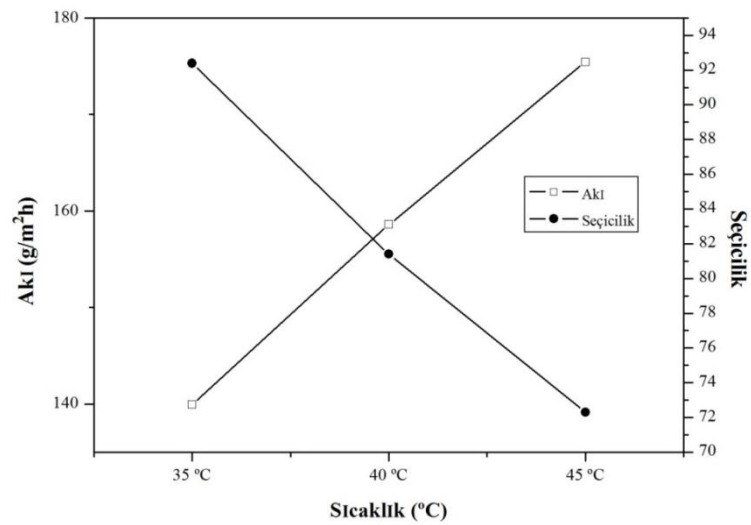
Sıcaklık, hem sorpsiyon hem de difüzyon hızlarını etkilediği için pervaporasyon prosesinde önemli bir parametredir. Bu nedenle membranların ayırma performansını önemli ölçüde etkileyebilir. Besleme sıcaklığının pervaporasyon performansı üzerine etkisi, distilasyonda elde edilen %74,53 trimetil borat içeren çözelti kullanılarak 30, 40, 50 °C'de incelenmiştir. Deneylede PVP-HEC-2 ve çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranları kullanılmıştır. Şekil 4.95'te verildiği gibi sıcaklık arttıkça akının arttığı seçiciliğin azaltığı tespit edilmiştir. Serbest hacim teorisine göre, sıcaklıkta meydana gelecek bir artış polimer zincirlerinin termal hareketliliğini artırarak daha fazla metanol ve trimetil boratın difüzyonuna neden olur. Sıcaklık artışıyla beraber besleme çözeltisi içindeki bileşenlerin difüzyon katsayılarının artması, akı değerlerinin artışına yol açar. Aynı zamanda sıcaklığın artması besleme karışımındaki metanol ve trimetil boratın buhar basıncının artmasına ve dolayısıyla membran boyunca basınç farkının artması, konsantrasyon gradientinin de artmasına sebep olmuştur [58,60,62,102,127].

PVP-HEC-2 membranı kullanılarak 35 °C, 40 °C, 45 °C’de yapılan deneylerde elde edilen akı değerleri sırasıyla 283,35 g/m²h, 310,21 g/m²h, 352,33 g/m²h olarak bulunurken seçicilik değerleri 29,48, 25,73 ve 19,92 olarak tespit edilmiştir.

Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan pervaporasyon deneylerinde elde edilen akı ve seçicilik değişim grafiği Şekil 4.96’da verilmiştir. Sıcaklık arttıķa akı artmış, seçicilik azalmıştır. Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı kullanılarak 35, 40, 45 °C’de yapılan deneylerde elde edilen akı değerleri sırasıyla 139,92, 158,58 ve 175,44 g/m²h olarak bulunurken seçicilik değerleri 92,39, 81,40 ve 72,30 olarak tespit edilmiştir.



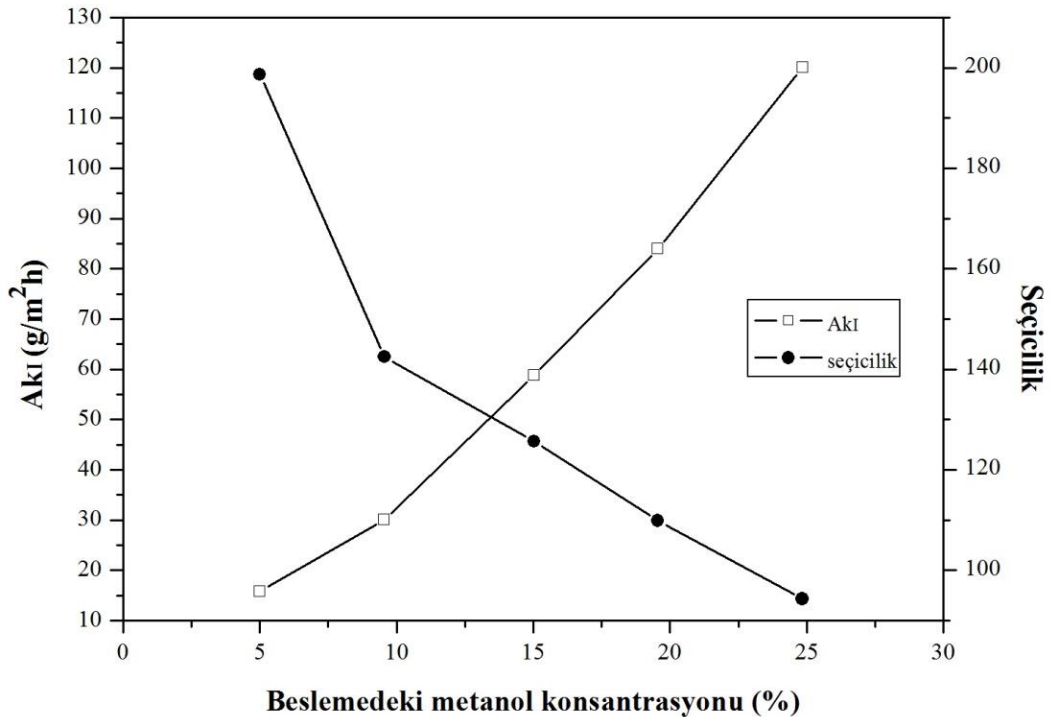
Şekil 4.95 : PVP-HEC-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde akı ve seçicilik değişimi.



Şekil 4.96 : Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde akı ve seçicilik değişimi.

4.7.6.2 Beslemedeki metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi

Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı kullanılarak TMB-metanol karışımının ayrılmasında beslemedeki metanol miktarının ayırma performansına olan etkisi incelenmiştir. 4 farklı oranda metanol (%5, %9,55, %15,02, %19,55 ve %24,84) içeren besleme çözeltileri kullanılarak deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.97’de verilmiştir. Beslemedeki metanol konsantrasyonu arttıkça akıda artma, metanolün seçiciliğinde ise azalma olduğu tespit edilmiştir. Çözelti difüzyon modeline göre membranların özellikleri, beslemedeki maddelerin membrandaki sorpsiyonu ve difüzyon hızları ile belirlenmektedir. Beslemede meydana gelecek bir değişim membran ile sıvı ara yüzeyindeki sorpsiyonunu doğrudan etkilemektedir. Membranla temas halinde olan besleme çözeltilisindeki metanolün artışı ile membrandan metanol geçişi için itici güç artmış olur. Beslemedeki metanol miktarının artmasıyla membranın şişme derecesi artarak polimer zincirleri esnek hale gelir ve metanolla birlikte trimetil boratın difüzyonu kolaylaşır. Böylece akıda artış, seçicilikte azalma gözlemlenir [58,60,62,102,127].

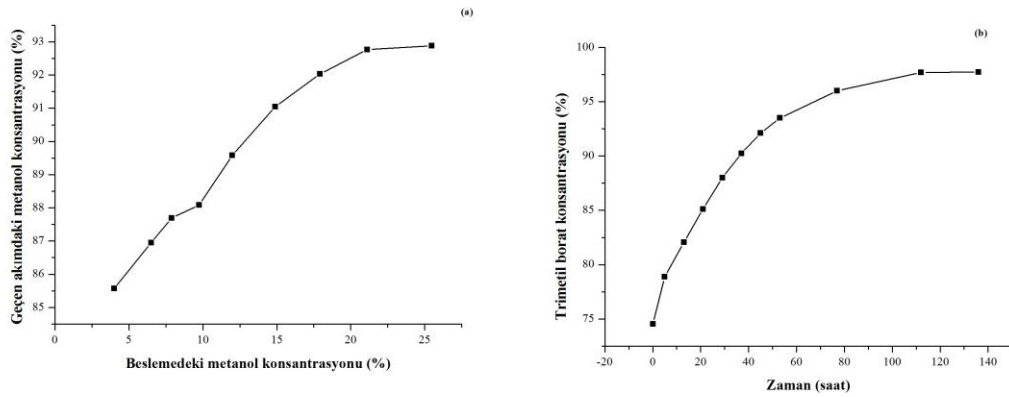


Şekil 4.97 : Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı için beslemedeki metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi.

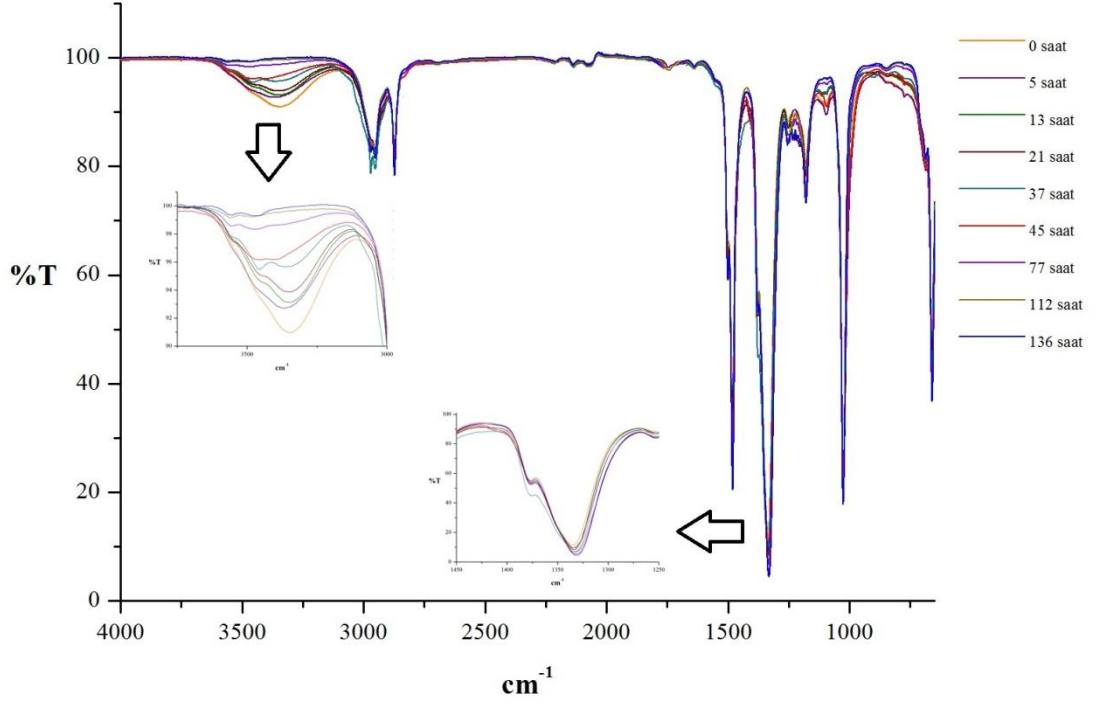
PVP-HEC-2, çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranları ve distilasyonda üst üründen ilk sıcaklık aralığında elde edilen ve yaklaşık %74,53 TMB içeren azeotrop kullanılarak

seri deneyler gerçekleştirilmiştir. PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan ayırma işleminde yaklaşık %97,71 saflıkta TMB içeren çözelti elde edilmiştir. Yaklaşık 136 saat süren bu işlemde belirli zaman aralıklarında beslemeden ve geçen akımdan numuneler alınıp analiz edilmiştir. PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan ayırma işleminde besleme ve geçen akımdaki metanol konsantrasyonları Şekil 4.98(a)'da verilirken, zamana bağlı beslemedeki trimetil borat konsantrasyonu Şekil 4.98(b)'de verilmiştir. Şekil 4.98(a)'da görüldüğü üzere besleme içerisindeki metanol konsantrasyonu azaldıkça geçen akımdaki metanol konsantrasyonu da azalmıştır. Beslemeden belli zaman aralıklarında alınan numunelerin FTIR analizi yapılmış olup Şekil 4.99'da verilmiştir. Yapılan analiz sonuçlarına göre besleme çözeltisinde zamanla metanola ait olan karakteristik pikin azaldığı trimetil borata ait olan pikin (B-O gerilmesin) şiddetinin arttığı görülmektedir. Dolayısıyla yapılan FTIR analiziyle de zamanla besleme içerisindeki trimetil borat konsantrasyonunun arttığı doğrulanmıştır.

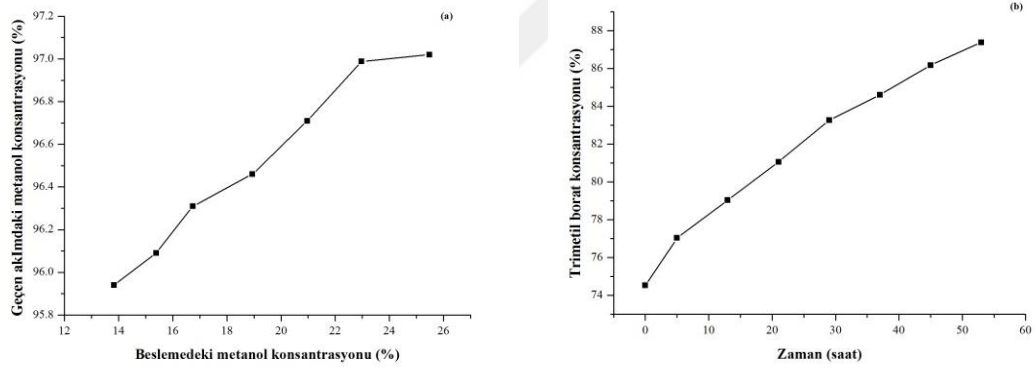
Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan seri deneyler 53 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Belli aralıklarda besleme ve geçen akımdan alınan numunelere yapılan analiz sonuçları Şekil 4.100'de verilmiştir. 53 saat boyunca yapılan pervaporasyon işlemi sonunda %87,38 TMB içeren çözelti elde edilmiştir. Şekil 4.100(b)'de görüldüğü gibi besleme içerisindeki metanol konsantrasyonu azaldıkça geçen akımdaki metanol konsantrasyonu azalmıştır.



Şekil 4.98 : PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan şaflaştırma işlemi.



Şekil 4.99 : PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde belirli zaman aralıklarında alınan besleme numunesine ait FTIR spektrumları.



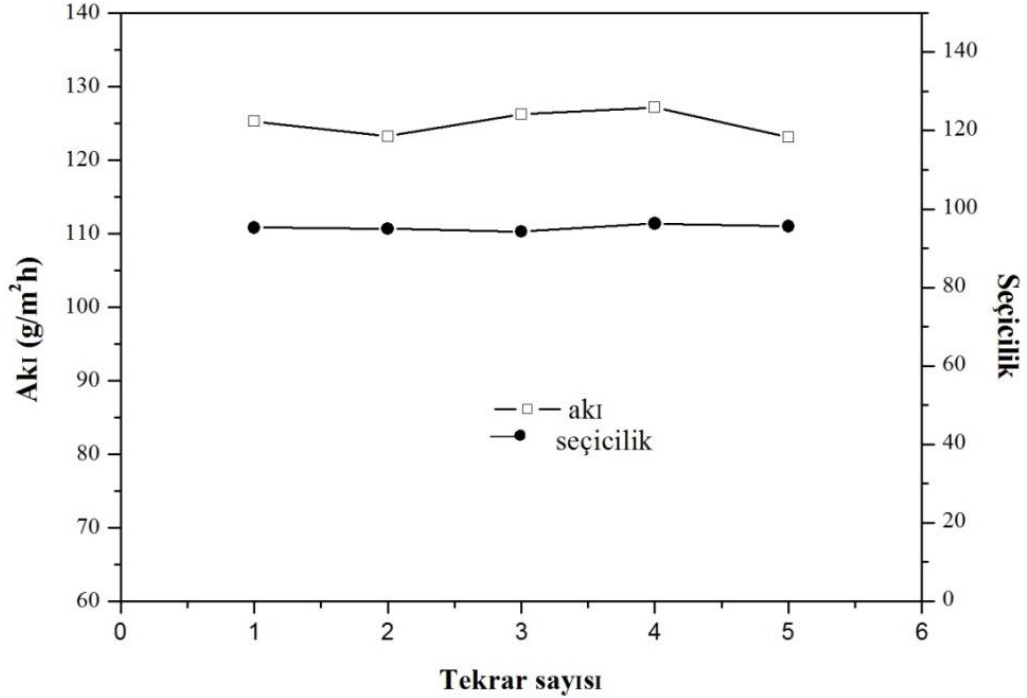
Şekil 4.100 : Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranı kullanılarak yapılan saflaştırma işlemi.

4.7.6.3 PVP-HEC membranının tekrar kullanılabilirliği

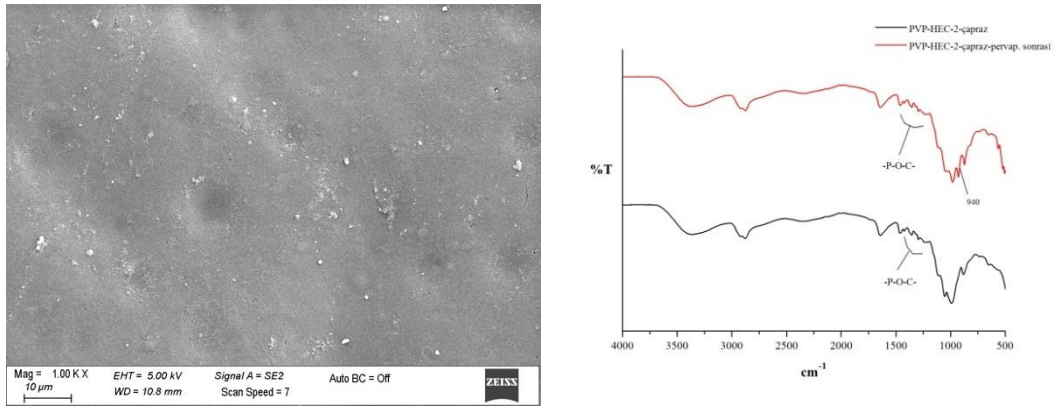
Yeniden kullanılabilirliğin ayırma performansına etkisi, çapraz bağlı PVP-HEC-2 membran kullanılarak incelenmiştir. Membran aynı deney koşullarında 5 kez kullanılmıştır. Tekrar deneylerinde elde edilen akı ve seçicilik değerleri Şekil 4.101'de verilmiştir. Yapılan deney sonuçlarına göre birinci kullanımdan 5. kullanıma kadar benzer akı ve seçicilik gözlemlenmiştir.

Tekrar deneylerinden sonra membran, metanolde yıkanıp 40 °C'de etüv içerisinde kurularak FTIR ve SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.102'de 5. kullanımdan sonra

membranın FTIR ve SEM analizi verilmiştir. Analizlerde de görüldüğü üzere 5. kullanımdan sonra membranda herhangi bir deformasyon görülmediği için membranın iyi bir kimyasal dayanım yanında mekanik dayanım sergilemiştir.



Şekil 4.101 : Çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranının tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi.



Şekil 4.102 : Çapraz bağlı PVP HEC-2 membranının tekrar kullanım sonrası SEM ve FTIR analizi.

4.7.7 PERVAP- 4155-40 ve PERVAP 4155-80 membranları kullanılarak yapılan çalışmalar

Ticari olarak satılan 2 membran kullanılarak pervaporasyon deneyleri yapılmıştır. Kullanılan membranlar hidrofilik olup, çapraz bağ dereceleri farklıdır. Kullanılan ticari membranlarla yapılan deneylere ait sonuçlar Çizelge 4.53'te verilmiştir.

Çizelge 4.53 : Ticari membranlar kullanılarak yapılan deneylere ait akı ve seçicilik değerleri.

Membran	Akı (g/m²h)	Seçicilik
PERVAP- 4155-40	1,12	-
PERVAP 4155-80	0,81	-

Deneyleerde elde edilen akı değerinin çok düşük olmasından dolayı numuneler analiz edilemediği için seçicilik değeri hesaplanmamıştır. Kullanılan bu ticari membranlar trimetil borat-metanol azeotropunu ayırmak için uygun olmadığı tespit edilmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada üleksitten metanolla birlikte karbondioksit kullanılarak trimetil borat üretmek için yeni bir proses geliştirilmiştir. Proses üleksitin metanollü ortamda CO₂ ile çözündürülerek B₂O₃'ün metanol içerisine alınması, B₂O₃-metanol çözeltisinin distilasyona tabi tutularak trimetil borat-metanol azeotropunun elde edilmesi ve azeotropun pervaporasyonla ayrılarak trimetil boratın elde edilmesi olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Üleksit metanollü ortamda CO₂ ile çözündürülmesi ile CO₂ mineral karbonizasyonla termodinamik açıdan karalı bileşiğe dönüştürülmüştür. Elde edilen trimetil borat-metanol çözeltisi distilasyonla trimetil borat- metanol azeotropu elde edildikten sonra azeotropun ayrılarak trimetil boratın saflaştırılması için pervaporasyon işlemi için membran sentezi gerçekleştirilmiştir. Trimetil borat-metanol azeotropu pervaporasyonla ayrılarak %97,71 saflıkta trimetil borat üretilmiştir.

Üleksit ve kalsine üleksit basınçlı reaktörde metanollü ortamda CO₂ ile çözündürülerek B₂O₃-metanol çözeltisi hazırlanmıştır. Çözündürme işlemi reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, tanecik boyutu, katı sıvı oranı, reaksiyon basıncı ve kalsinasyon sıcaklığı parametre olarak seçilmiş ve optimum çalışma koşulları Taguchi metodu kullanılarak belirlenmiştir. Kalsine üleksit 100-160 °C arasında farklı sıcaklıklarda üleksit kalsine edilerek hazırlanmıştır. Üleksitin çözünmesi için optimum çalışma koşulları karıştırma hızı: 750 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 120 °C, reaksiyon basıncı: 30 bar, katı sıvı oranı: 0,05 g/ml, reaksiyon süresi: 60 dakika ve tane boyutu :-154+106 µm; kalsine üleksitin için çözünmesi için karıştırma hızı: 750 rpm, reaksiyon sıcaklığı: 120 °C, basınç: 30 bar, katı sıvı oranı :0,1 g/ml, reaksiyon süresi: 60 dakika ve kalsinasyon sıcaklığı: 120 °C olarak belirlenmiştir. Optimum çalışma koşullarında yapılan deneylerde üleksit ve kalsine üleksit için çözültiye geçen B₂O₃ oranı sırasıyla %92,94 ve %94,72 olarak tespit edilmiştir. Çözünme üzerine reaksiyon sıcaklığı, basınç ve katı sıvı oranı etkin, diğer parametreler etkin değildir. Üleksitin metanol içerisinde CO₂ ile çözünmesi deneylerinde en etkin parametrenin katı/sıvı oranı olduğu belirlenmiştir. Optimum şartlarda katı/sıvı oranının artmasıyla birlikte mineralin çözünmesi azalmıştır ve

kalsine üleksit için 20/200 katı-sıvı oranında %94,75 olurken 40/200 katı-sıvı oranı için %85 olmuştur.

Üleksit mineralinin metanollü ortamda CO₂ ile çözünme kinetiği basınçlı reaktörde incelenmiştir. Sıcaklığın ve basıncın artmasıyla çözünme hızı artmış, katı sıvı oranı ve tane boyutunun artmasıyla çözünürlük azalmış ve karıştırma hızının çözünme üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür. Deneylelerden elde edilen veriler heterojen ve homojen reaksiyon modelleri kullanılarak değerlendirilmiş, tanecik üzerinde meydana gelen kristallenmeden dolayı çözünmenin avrami modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin 21,47 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Çözündürme deneylerinde elde edilen katı atığın XRD, SEM, FTIR ve kimyasal analizi yapılmış ve kalsiyum karbonatın iki kristal formu olan kalsit ve aragonit olduğu tespit edilmiştir.

Üleksit ve kalsine üleksitin çözünmesi için bulunan optimum çalışma şartları kullanılarak farklı katı sıvı oranlarında çözünme deneylerinden elde edilen çözeltiler distilasyona tabi tutulmuştur. Distilasyon işleminde 46-54, 54-58, 58-62, 62-65 °C olmak üzere farklı sıcaklık aralığında toplanan ürünlerden 46-54 °C aralığında alınan distilat yaklaşık %70 trimetil borat içerdiği tespit edilmiştir. Artan katı/sıvı oranıyla distilasyonda trimetil-borat verimi düşmüştür ve 20/200 katı sıvı oranı için %76,71 iken 40/200 katı-sıvı oranında %53,56 olmuştur.

Distilasyon sonrasında balonda kalan katının XRD analizi yapılmış ve sodyum borat bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir. Distilasyon sonunda borun sodyum borat şeklinde çökmesi trimetil borat veriminin düşüklüğüne sebep olmuştur. Hem çözünmeyi hem de trimetil borat verimini artırmak için üleksitin çözünme aşamasında reaktöre propiyonik asit eklenmiştir. Propiyonik asit miktarı mineral içerisinde bulunan sodyum miktarına göre propiyonik asit/sodyum (mol/mol) 1 ve 2 olacak şekilde belirlenmiştir. Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylerde propiyonik asitin artmasıyla çözünme ve trimetil borat verimi artmasında rağmen 20/200 katı sıvı oranında trimetil borat verimi %97,96 iken 40/200 katı/sıvı oranında trimetil borat verimi %81,86 olarak bulunmuştur. Distilasyon aşamasında su tutucu bileşik olarak CaCl₂ ve CaSO₄ kullanılmıştır. Her iki su tutucu eşit miktarda kullanılmasına rağmen CaCl₂'nin su tutma kapasitesinin fazla olmasından dolayı CaCl₂'nin trimetil borat verimi üzerine etkisi CaSO₄'ten daha fazla olmuştur. CaCl₂ ve kalsine üleksit kullanılarak yapılan çalışmada 1/8, 1/10 ve 1/12 olmak üzere 3 farklı B/CH₃OH mol oranı kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve B/CH₃OH mol

oranı azaldıkça verim artmıştır. Trimetil borat verimi 1/12 B/CH₃OH mol oranında %99,65 olarak bulunmuştur. Distilasyon deneylerinde üst ürün olarak toplanan numunelerin içerdiği trimetil borat konsantrasyonları, yoğunluk ölçümleri ve GC kullanılarak belirlenmiştir. Aynı zamanda TMB miktarları ICP-OES ve B₂O₃ analizleriyle doğrulanmıştır. Ticari olarak satılan saf metanol ve saf trimetil boratın FTIR analizi yapılmış ve distilasyon deneylerinde elde edilen numunelerin FTIR spektrumlarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Distilasyonda üst ürün olarak 46-54 °C sıcaklık aralığında elde edilen trimetil borat-metanol azeotropunun pervaporasyon ayırma prosesi kullanılarak ayrılması gerçekleştirildi. Ayırma işleminde sentezlenen PVP-HEC, PVP-Kitosan ve ticari olarak satılan PERVAP- 4155-40 ve PERVAP 4155-80 membranları kullanılmıştır. Farklı oranlarda PVP,HEC ve Kitosan polimerleri alınarak PVP-HEC ve PVP Kitosan membranları sentezlenmiştir Hazırlanan membranların karakterizasyon testleri FTIR, SEM, TGA, XRD ve temas açısı kullanılarak yapılmıştır. Membranlarda PVP oranının artmasıyla temas açısı küçülmüş ve membranların hidrofilitliği artmıştır.

Membranların ayırma performansına etkisini incelemek için hem sentetik olarak hazırlanmış trimetil borat-metanol azotrop çözeltileri hem de distilasyonda elde edilen ve yaklaşık %74 trimetil borat içeren azotrop kullanılmıştır. Pervaporasyon ayırma performansına sıcaklık, besleme konsantrasyonu ve kullanılan membranların etkisi incelenmiştir. Hazırlanan membranlarda kullanılan PVP miktarı arttıkça akının arttığı seçiciliğin azaldığı tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında, distilasyonda ilk sıcaklık aralığında toplanan ve yaklaşık %74 trimetil borat kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek seçicilik PVP-Kitosan membranları için 71,34, PVP-HEC membranları için 59,81 olarak bulunmuştur. Seçiciliği artırmak için membranlar çapraz bağlanmış ve ayırma işlemi yapılmıştır. Çapraz bağlı membranlarda seçicilik PVP-Kitosanda 146,37, PVP-HEC membranında 142,66 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çapraz bağlamayla birlikte membranların seçicilik değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. PVP-Kitosan-2, PVP-HEC-2, çapraz bağlı PVP-Kitosan-2, çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranları kullanılarak sıcaklığın ayırma performansına etkisi incelenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte akının arttığı seçiciliğin azaldığı tespit edilmiştir. Farklı oranlarda sentetik olarak hazırlanan TMB-metanol çözeltileri kullanılarak besleme konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi incelenmiş,

membranlar yüksek konsantrasyonda metanolle etkileşimlerinin daha çok olmasından dolayı besleme konsantrasyonu arttıkça akı da artmıştır.

Son olarak, PVP-Kitosan-2 ve PVP-HEC-2 membranları kullanılarak azeotrop çözeltisinin saflaştırma çalışmaları yapılmıştır. PVP-Kitosan-2 membranı kullanılarak yaklaşık 133 saat süren ayırma işlemi sonunda %95,81 trimetil borat içeren çözelti elde edilirken, PVP-HEC-2 membranı kullanıldığında 136 saat sonunda %97,71 trimetil borat içeren çözelti elde edilmiştir. Çapraz bağlı PVP-Kitosan-2 ve çapraz bağlı PVP-HEC-2 membranlarının tekrar kullanılabilirlik testleri yapılmıştır. Yapılan deney sonuçlarına göre birinci kullanımdan 5. kullanıma kadar benzer akı ve seçicilik gözlemlenmiştir. Tekrar deneylerinden sonra membranlara yapılan FTIR ve SEM analiz sonuçlarından da membranlarda herhangi bir deformasyon meydana gelmediği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada ülkemizde bulunan üleksit mineralinin katma değeri yüksek TMB üretiminde kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu bağlamda üleksit kullanılarak CO₂ salınımının azaltılmasına ve değerli kimyasalların üretilmesine olanak sağlayan bir proses geliştirilmiştir. Bu proses distilasyon-pervaporasyon hibrid prosesiyle daha ılımlı işletme koşulları çerçevesinde çevre dostu yenilikçi bir procestir. Metanol, B₂O₃ ve H₂O ortamından suyu uzaklaştıracak bir membranın üretilmesi prosesin geliştirilmesine önemli bir katkı sağlayacaktır. Prosesin ekonomik değerlendirilmesi tez kapsamı dışında tutulmuştur. Prosesin ekonomik analizinin yapılması gerekir. Proseste kullanılan membranlar kısıtlı laboratuvar imkanları ile üretilmiştir. Bu membranların gelişmiş membran üretim teknolojileri ile üretilmesi halinde ticari anlamda kullanılabilirlik özellikleri de belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü** (2020). Bor sektörü raporu, Ankara.
- [2] **Helvacı, C.** (2001). Türkiye borat yatakları: Jeolojik konum, mineraloji ve depolanma ortamları. *Türkiye Borat Yatakları Çalıştayı*, İstanbul Teknik Üniversitesi-Maden Fakültesi, İstanbul
- [3] **Maden Tetkik Arama Enstitüsü** web sayfası <http://www.mta.gov.tr>(20.03.2020).
- [4] **Buluttekin, M. B.** (2018). Bor madeni ekonomisi: Türkiye'nin dünya bor piyasasındaki yeri. *Ulusal İktisat Kongresi*, İzmir.
- [5] **Smith, R.A. & McBroom, R.B.** (1992). Boron Oxides, Boric Acid and Borates in Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. *John Wiley & Sons, Inc.*, New York
- [6] **Obut, A., ve Girgin, İ.** (2003). Trimetil borat [B(OCH₃)₃] üretim yöntemleri. *Madencilik*, 42 (4), 37-42.
- [7] **Makishima, S., Yoneda, Y., & Tajima, T.** (1957). The viscosity and thermal stability of vapor of trimethyl Borate. *Journal of Physical. Chemistry*, 61 (12), 1618-1619.
- [8] **Güvendiren, M., & Öztürk, T.** (2003). Enerji kaynağı olarak hidrojen ve hidrojen depolama. *Mühendis ve Makina*, Sayı 523.
- [9] **Piskin, S., & Yilmaz, M. S.** (2011). Production of methyl borate for sodium boronhydride (NaBH₄): Hydrogen storage medium. *International Conference on Chemistry and Chemical Process*, 59-63.
- [10] **Madacsi, J. P., & Knoepfler, N. B.** (1979). Upgrading flammability classification of upholstery fabrics. via vapor-phase deposition of boric Acid1. *Textile research journal*, 49 (3), 176-184.
- [11] **Baitinger, W. F.** (1982). Fire retardance treatment of fabrics for the 80s: Smolder resistant cotton treated with boric acid. *Textile research journal*, 52 (1), 82-86.
- [12] **Webster, S. H., & Dennis, L. M.** (1933). Preparation and purification of methyl borate and ethyl borate. *Journal of the American Chemical Society*, 55 (8), 3233-3235.
- [13] **Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Mayfield, D. L., & Gilbreath, J. R.** (1953). Procedures for the Preparation of Methyl Borate1. *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1), 213-215.
- [14] **Schechter, W. H.** (1954). *U.S. Patent No. 2,689,259*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [15] **Steinberg, H. (1964).** *Organoboron chemistry: Boron-oxygen and boron-sulfur compounds* (Vol. 1). Interscience Publishers.

- [16] **Tyson, J. G. N.** (1959). *U.S. Patent No. 2,884,440*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [17] **Edwards, L. J.** (1964). *U.S. Patent No. 3,128,299* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [18] **Hefferan, G., Hough, W., & Guibert, C.** (1974). *U.S. Patent No. 3,853,941*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [19] **Mason, R. G. (1959).** *U.S. Patent No. 818,062*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [20] **Cakanyildirim, C., & Gürü, M.** (2015). Alternative energy storage key component trimethyl borate: Synthesis, dehydration and kinetic parameters. *Isı Bilimi ve Tekniği Derisi –Journal of thermal Science and Technology*,35 (1), 53-57.
- [21] **Baloğlu, H.** (2007). *Trimetil borat üretim prosesi geliştirilmesi* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Chiras, S. J.** (1960). *U.S. Patent No. 2,947,776*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [23] **Di Cerrione, L. A., Ferraris, C., & Ferraris, T.** (1959). *US. Patent No. 3 099 678*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [24] **Cunningham, G. L.** (1961). *U.S. Patent No. 3,004,058*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [25] **Ton, J. C.** (1957). *U.S. Patent No. 2,802,018*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [26] **Tully, T. J.** (1959). *U.S. Patent No. 2,889,352*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [27] **Petterson, L. L.** (1962). *U.S. Patent No. 3,024,264*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [28] **Mccloskey, A. L., Taylor, D. S., & Howard, S.** (1962). *U.S. Patent No. 3,044,943*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [29] **Bao, Z., Zhang, W., Cui, X., & Xu, J.** (2014). Design, optimization and control of extractive distillation for the separation of trimethyl borate–methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (38), 14802-14814.
- [30] **Bush, J. D.** (1959). *U.S. Patent No. 2,880,144*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [31] **Rice, C. H.** (1960). *U.S. Patent No. 2,944,076*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [32] **Unterreiner, J. M., McHugh, M. A., & Krukoni, V. J.** (1991). Breaking the trimethyl borate-methanol azeotrope with supercritical methane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (4), 740-745.
- [33] **Binning, R. C., & Jennings, J. F. (1966).** *U.S. Patent No. 3,230,245*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- [34] **Maus, E., & Bruschke, H. E.** (2002). Separation of methanol from methylesters by vapour permeation: experiences of industrial applications. *Desalination*, 148 (1-3), 315-319.
- [35] **Salt, Y.** (2002). *İki bileşenli sıvı karışımların pervaporasyonla ayrılması.* (Doktora tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [36] **Baker, R. W.** (2012). *Membrane technology and applications.* John Wiley & Sons.
- [37] **Kober, P.A.** (1917). Pervaporation, Perstillation, and Percrystallization. *Journal of American Chemical Society*, 39,944.
- [38] **Binning, R. C., & Stuckey, J. M.** (1960). *U.S. Patent No. 2,958,657.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [39] **Binning, R., Lee, R., Jennings, J., & Martin, E.** (1961). Separation of liquid mixtures by permeation. *Industrial & Engineering Chemistry*, 53 (1), 45-50.
- [40] **Binning, R. C., & Johnston, J. W. F.** (1961). *U.S. Patent No. 2,970,106.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [41] **Binning, R. C., Jennings, J. F., & Martin, E. C.** (1962). *U.S. Patent No. 3,035,060.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [42] **Strazik, W., & Perry, E.** (1973). *U.S. Patent No. 3,776,970.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [43] **Ballweg, A.H., Brusckke, H.E.A, Schneider, W.H., Tusel G.F., & Boddeker, K.W.** (1982). Pervaporation membranes. *In Proceedings of Fifth International Alcohol Fuel Technology Symposium*, Auckland, New Zealand, pp. 97–106.
- [44] **Blume, I., Wijmans, J. G., & Baker, R. W.** (1990). The separation of dissolved organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 49 (3), 253-286.
- [45] **Athayde, A. L., Baker, R. W., Daniels, R., Le, M. H., & Ly, J. H.** (1997). Pervaporation for wastewater treatment. *Chemtech*, 27 (1).
- [46] **Luis, P., & Van der Bruggen, B.** (2015). Pervaporation modeling: State of the art and future trends. *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, 87-106.
- [47] **Hasanoğlu, A. M.** (2008). *Etil asetat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonunun değişik katalizörler varlığında pervaporasyon membran reaktörde incelenmesi.* (Doktora tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [48] **Roza, M., & Maus, E.** (2006). Industrial Experience with Hybrid Distillation – Pervaporation or Vapor Permeation Applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1, 619-627.
- [49] **Nigiz, F. U.** (2016). *Pervaporasyon biyokatalitik ve katalitik membran reaktör ile etil laktak üretimi.* (Doktora Tezi). Kocaeli üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

- [50] **Wenqi, L.** (2019). *Pervaporation for the separation of transesterification reaction mixtures.*(Doctoral thesis).Universite catholique de Louvain, Belgium.
- [51] **Jyoti G., Keshav A., Anandkumar J.** (2015), Review on pervaporation: theory, membrane performance and application to intensification of esterification reaction. *Journal of Engineering*, 1-25.
- [52] **Casimiro, M. H., Gomes, S. R., Rodrigues, G., Leal, J. P., & Ferreira, L. M.** (2018). Chitosan/Poly (vinylpyrrolidone) matrices obtained by gamma-irradiation for skin scaffolds: Characterization and preliminary cell response studies. *Materials*, 11 (12), 2535.
- [53] **Haaf, F., Sanner, A., & Straub, F.** (1985). Polymers of N-vinylpyrrolidone: synthesis, characterization and uses. *Polymer Journal*, 17 (1), 143-152.
- [54] **Kadajji, V. G., & Betageri, G. V.** (2011). Water soluble polymers for pharmaceutical applications. *Polymers*, 3 (4), 1972-2009.
- [55] **Zhang, X. H., Liu, Q. L., Xiong, Y., Zhu, A. M., Chen, Y., & Zhang, Q. G.** (2009). Pervaporation dehydration of ethyl acetate/ethanol/water azeotrope using chitosan/poly (vinyl pyrrolidone) blend membranes. *Journal of Membrane Science*, 327 (1-2), 274-280.
- [56] **Zhang, Q. G., Hu, W. W., Zhu, A. M., & Liu, Q. L.** (2013). UV-crosslinked chitosan/polyvinylpyrrolidone blended membranes for pervaporation. *RSC Advances*, 3 (6), 1855-1861.
- [57] **Hacıoğlu, A.** (2018). *Dimetil karbonat/metanol azeotropik karışımının pervaporasyonla ayrılması.* (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [58] **Sridhar, S., Ganga, D., Smitha, B., & Ramakrishna, M.** (2005). Dehydration of 2-butanol by pervaporation through blend membranes of chitosan and hydroxy ethyl cellulose. *Separation Science and Technology*, 40 (14), 2889-2908.
- [59] **Kurt, Ö.** (2018). *Grafen oksit ve nanoselüloz katkılı kitosan esaslı polimer membranların geliştirilmesi ve atık su arıtımında kullanılması.* (Yüksek lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [60] **Mali, M. G., & Gokavi, G. S.** (2018).High performance organic/inorganic hybrid mixed matrix blend membranes of chitosan and hydroxyethyl cellulose for pervaporation separation of ethanol–water mixtures. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1989, No. 1, p. 020027).
- [61] **Chanachai, A., Jiratananon, R., Uttapap, D., Moon, G. Y., Anderson, W. A., & Huang, R. Y. M.** (2000). Pervaporation with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) blended membranes. *Journal of Membrane Science*, 166 (2), 271-280.
- [62] **Unlu, D., Hilmioglu N. D.** (2016). Dehydration of ethanol-water mixtures by pervaporation using hydroxy ethyl cellulose membrane, *Fresenius Environmental Bulletin*, 25, 3734-3739.
- [63] **Levenspiel, O.** (1998).*Chemical reaction engineering.* John wiley & sons.

- [64] **Karagöz, Ö.** (2018). *Kolemanitin potasyum dihidrojen fosfat çözeltilerinde çözünme kinetiği, optimizasyonu ve potasyum pentaborat eldesi.* (Doktora Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [65] **Shakerian, F., Kim, K. H., Szulejko, J. E., & Park, J. W.** (2015). A comparative review between amines and ammonia as sorptive media for post-combustion CO₂ capture. *Applied Energy*, 148, 10-22.
- [66] **Mondal, M. K., Balsora, H. K., & Varshney, P.** (2012). Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy*, 46 (1), 431-441.
- [67] **Kelektsoğlu, K.** (2018). Carbon capture and storage: A review of mineral storage of CO₂ in Greece. *Sustainability*, 10 (12), 4400.
- [68] **Bingöl, M. S., & Çopur, M.** (2019). Determination of optimum conditions for boric acid production from colemanite by using CO₂ in high-pressure reactor. *Journal of CO₂ Utilization*, 29, 29-35.
- [69] **Chen, Q., Ding, W., Sun, H., & Peng, T.** (2019). Mineral carbonation of yellow phosphorus slag and characterization of carbonated product. *Energy*, 188, 116102.
- [70] **Wang, B., Pan, Z., Cheng, H., Guan, Y., Zhang, Z., & Cheng, F.** (2020). CO₂ sequestration: high conversion of gypsum into CaCO₃ by ultrasonic carbonation. *Environmental Chemistry Letters*, 18 (4), 1369-1377.
- [71] **Svensson, K., Neumann, A., Menezes, F. F., Lempp, C., & Pöllmann, H.** (2018). The conversion of wollastonite to CaCO₃ considering its use for CCS application as cementitious material. *Applied Sciences*, 8 (2), 304.
- [72] **Ding, W., Fu, L., Ouyang, J., & Yang, H.** (2014). CO₂ mineral sequestration by wollastonite carbonation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 41 (7), 489-496.
- [73] **Gadikota, G., Swanson, E. J., Zhao, H., & Park, A. H. A.** (2014). Experimental design and data analysis for accurate estimation of reaction kinetics and conversion for carbon mineralization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (16), 6664-6676.
- [74] **Hänchen, M., Prigiobbe, V., Storti, G., Seward, T. M., & Mazzotti, M.** (2006). Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90–150 C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70 (17), 4403-4416..
- [75] **Gönen, M., Nyankson, E., & Gupta, R. B.** (2016). Boric acid production from colemanite together with ex situ CO₂ sequestration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (17), 5116-5124.
- [76] **Sarpkaya, Ç.** (2014). *Taguchi Metoduna Dayalı Gri İlişkiler Analizi ile Haşıl Prosesinin Optimizasyonu.* (Doktora Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [77] **Çopur, M., Karagöz, Ö., & Kocakerim, M. M.** (2017). Determination of optimal conditions for retention of sulfur dioxide by waste ulexite ore

- in an aqueous medium. *Chemical Engineering Communications*, 204 (8), 907-915.
- [78] **Kara V.** (2012). *Taguchi metodu yardımıyla GS 24Mn5N malzemelerin frezleme operasyonunda işleme parametrelerinin yüzey kalitesine etkisinin optimizasyonu.* (Yüksek Lisan Tezi). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [79] **Phadke, M. S.** (1989). *Quality Engineering Using Robust Design*, PTR Prentice-Hall. Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- [80] **Beşe, A. V.** (2007). Effect of ultrasound on the dissolution of copper from copper converter slag by acid leaching. *Ultrasonics sonochemistry*, 14 (6), 790-796.
- [81] **Çopur, M., Özmetin, C., Özmetin, E., & Kocakerim, M. M.** (2004). Optimization study of the leaching of roasted zinc sulphide concentrate with sulphuric acid solutions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43 (8), 1007-1014.
- [82] **Henderson, M. F.** (1958). *U.S. Patent No. 2,855,427.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [83] **Bowman, C. M., & Watson, E. J.** (1961). *U.S. Patent No. 2,976,313.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [84] **Appel, F. J.** (1940). *U.S. Patent No. 2,217,354.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [85] **Everett, H. C., & Hughes, R. L.** (1962). *U.S. Patent No. 3,042,704.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [86] **Henderson, M. F.** (1957). *U.S. Patent No. 2,808,424.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [87] **Wilson, J. C. O.** (1959). *U.S. Patent No. 2,880,227.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [88] **Vaughn, T. H.** (1937). *U.S. Patent No. 2,088,935.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [89] **Bideci, F.** (2008). *Trimetil borat ile sodyum bor hidrür üretimi.* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [90] **Arslan, R.** (2007). *Trimetil Borat Üretimi.* (Yüksek Lisans Tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [91] **Kızılca, M.** (2015). *Kolemanitten yüksek basınçlı reaktörde trimetil borat üretimi.* (Doktora Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [92] **Lin, J. Y., & Huang, Y. H.** (2016). Synthesis of trimethyl borate from barium perborate with nitric acid as leaching Agent, *Journal of Environmental Science*.
- [93] **Lu, J., Nguyen, Q., Zhou, J., & Ping, Z. H.** (2003). Poly (vinyl alcohol)/poly (vinyl pyrrolidone) interpenetrating polymer network: synthesis and pervaporation properties. *Journal of applied polymer science*, 89 (10), 2808-2814.

- [94] **Wu, H., Fang, X., Zhang, X., Jiang, Z., Li, B., & Ma, X.** (2008). Cellulose acetate–poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membrane for pervaporation separation of methanol/MTBE mixtures. *Separation and Purification Technology*, 64 (2), 183-191.
- [95] **Won, W., Feng, X., & Lawless, D.** (2003). Separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixtures by pervaporation using crosslinked chitosan membranes. *Separation and purification technology*, 31 (2), 129-140.
- [96] **Moulik, S., Bukke, V., Sajja, S. C., & Sridhar, S.** (2018). Chitosan-polytetrafluoroethylene composite membranes for separation of methanol and toluene by pervaporation. *Carbohydrate polymers*, 193, 28-38.
- [97] **Zhang, Q. G., Hu, W. W., Liu, Q. L., & Zhu, A. M.** (2013). Chitosan/polyvinylpyrrolidone-silica hybrid membranes for pervaporation separation of methanol/ethylene glycol azeotrope. *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (6), 3178-3184.
- [98] **Nawawi, M. M., Zamrud, Z., Idham, Z., Hassan, O., & Sakri, N. M.** (2013). Blended chitosan and polyvinyl alcohol membrane for pervaporation separation methanol/methyl tert-butyl ether mixture.(II) effect of operating parameters. *Jurnal Teknologi*, 65 (1).
- [99] **Zhang, Q. G., Han, G. L., Hu, W. W., Zhu, A. M., & Liu, Q. L.** (2013). Pervaporation of methanol–ethylene glycol mixture over organic–inorganic hybrid membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (22), 7541-7549.
- [100] **Zhu, T., Li, Z., Luo, Y., & Yu, P.** (2013). Pervaporation separation of dimethyl carbonate/methanol azeotrope through cross-linked PVA–poly (vinyl pyrrolidone)/PAN composite membranes. *Desalination and Water Treatment*, 51 (28-30), 5485-5493.
- [101] **Chen, J. H., Liu, Q. L., Zhu, A. M., Zhang, Q. G., & Fang, J.** (2008). Pervaporation separation of MeOH/DMC mixtures using STA/CS hybrid membranes. *Journal of Membrane Science*, 315 (1-2), 74-81.
- [102] **Yoshikawa, M., Yoshioka, T., Fujime, J., & Murakami, A.** (2002). Pervaporation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures through agarose/hydroxyethylcellulose blended membranes. *Journal of applied polymer science*, 86 (13), 3408-3411.
- [103] **Liu, B., Cao, Y., Wang, T., & Yuan, Q.** (2007). Preparation of novel ZSM-5 zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures. *Journal of applied polymer science*, 106 (3), 2117-2125.
- [104] **Gaálová, J., Vojtek, L., Lasnier, S., Tadic, T., Sýkora, J., & Izák, P.** (2019). Separation of trimethyl borate from a liquid mixture by pervaporation. *Chemical Engineering & Technology*, 42 (4), 769-773.
- [105] **Li, W., Sreerangappa, R., Estager, J., Monbaliu, J. C. M., Debecker, D. P., & Luis, P.** (2018). Application of pervaporation in the bio-production

of glycerol carbonate. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 132, 127-136.

- [106] **Lux, S., Winkler, T., Forstinger, M., Friesenbichler, S., & Siebenhofer, M.** (2015). Pervaporative separation of methanol–methyl acetate mixtures with commercial PVA membranes. *Separation science and technology*, 50 (18), 2920-2929.
- [107] **Li, W., & Luis, P.** (2018). Understanding coupling effects in pervaporation of multi-component mixtures. *Separation and Purification Technology*, 197, 95-106.
- [108] **Kocakerim, M., Çolak, S., Davies, T., & Alkan, M.** (1993). Dissolution kinetics of ulexite in CO₂-saturated water. *Canadian metallurgical Quarterly*, 32 (4), 393-396.
- [109] **Künkül, A., Yapici, S., Kocakerim, M. M., & Copur, M.** (1997). Dissolution kinetics of ulexite in ammonia solutions saturated with CO₂. *Hydrometallurgy*, 44 (1-2), 135-145.
- [110] **Kuşlu, S., Dişli, F. Ç., & Çolak, S.** (2010). Leaching kinetics of ulexite in borax pentahydrate solutions saturated with carbon dioxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16 (5), 673-678.
- [111] **Karagöz, Ö., Çopur, M., & Kocakerim, M. M.** (2018). Kinetic analysis of retention of SO₂ using waste ulexite ore in an aqueous medium. *Journal of hazardous materials*, 353, 214-226.
- [112] **Demirkıran, N., Bayrakci, N., & Celal, A.** (2013). Dissolution of thermally dehydrated ulexite in ammonium acetate solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(6), 1797-1803.
- [113] **Demirkıran, N. & Künkül, A.** (2011). Dissolution of ulexite in ammonium carbonate solutions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 45 (1), 114-119.
- [114] **Demirkıran, N.** (2009). Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions. *Hydrometallurgy*, 95 (3-4), 198-202.
- [115] **Ekmekyapar, A., Demirkıran, N., & Künkül, A.** (2008). Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions. *Chemical Engineering Research and Design*, 86 (9), 1011-1016.
- [116] **Demirkıran, N.** (2008). A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions. *Chemical Engineering Journal*, 141 (1-3), 180-186.
- [117] **Demirkıran, N., & Künkül, A.** (2008). Dissolution kinetics of ulexite prepared under different calcination temperatures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, 751-758.
- [118] **Demirkıran, N., & Künkül, A.** (2007). Dissolution kinetics of ulexite in perchloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 83 (1-2), 76-80.
- [119] **Künkül, A., & Demirkıran, N.** (2007). Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium carbonate solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24 (6), 947-952.

- [120] **Küçük, Ö., & Kocakerim, M. M.** (2005). Dissolution of ulexite-containing clay minerals in sulfur dioxide-saturated water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (6), 1728-1733.
- [121] **Alkan, M., Doğan, M., & Namli, H.** (2004). Dissolution kinetics and mechanism of ulexite in oxalic acid solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (7), 1591-1598.
- [122] **Künkül, A., Demirkıran, N., & Baysar, A.** (2003). Dissolution kinetics of ulexite in ammonium sulfate solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (5), 982-986.
- [123] **Tunc, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M., & Yartasi, A.** (2001). The dissolution kinetics of ulexite in sulphuric acid solutions. *Chemical and Biochemical Engineering*, 15 (4), 175-180.
- [124] **Alkan, M., Çifçi, C., Ayaz, F., & Doğan, M.** (2000). Dissolution kinetics of ulexite in aqueous EDTA solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 39 (4), 433-440.
- [125] **Tekin, G., Onganer, Y., & Alkan, M.** (1998). Dissolution kinetics of ulexite in ammonium chloride solution. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 37 (2), 91-97.
- [126] **Künkül, A., Tunc, M., Yapıcı, S., Erşahan, H., & Kocakerim, M. M.** (1997). Dissolution of thermally dehydrated ulexite in sulfuric acid solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (11), 4847-4851.
- [127] **Kalyani, S., Smitha, B., Sridhar, S., & Krishnaiah, A.** (2006). Blend membranes of sodium alginate and hydroxyethylcellulose for pervaporation-based enrichment of t-butyl alcohol. *Carbohydrate Polymers*, 64 (3), 425-432.
- [128] **Demircioğlu, A.** (1977). The yield studies in the production of borax from the turkish ulexite ores. *Chimica. Acta Turcica*, 5, 83-91.
- [129] **Piskin, M. B.** (2009). Investigation of sodium borohydride production process: "Ulexite mineral as a boron source". *International journal of Hydrogen Energy*, 34 (11), 4773-4779.
- [130] **García-Vallès, M., Alfonso, P., Arancibia, J. R. H., Martínez, S., & Parcerisa, D.** (2016). Mineralogical and thermal characterization of borate minerals from Rio Grande deposit, Uyuni (Bolivia). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125 (2), 673-679.
- [131] **Akgul, O., Acarali, N., Tuğrul, N., Derun, E., & Piskin, S.** (2014). X-Ray, Thermal, FTIR and morphological studies of zinc borate in presence of boric acid synthesized by ulexite. *Periodico di Mineralogia*, 83 (1), 77-88.
- [132] **Şener, S., Özbayoğlu, G., & Demirci, Ş.** (2000). Changes in the structure of ulexite on heating. *Thermochimica Acta*, 362 (1-2), 107-112.
- [133] **Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S., & Şolak, S.** (1997). Dehydration kinetics of ulexite from thermogravimetric data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 48 (2), 403-411.

- [134] **Erşahan, H., Tunç, M., Ekmekyapar, A., & Yapici, S.** (1995). Flash dehydration of ulexite and investigation of dehydration kinetics from thermogravimetric data. *Thermochimica Acta*, 250 (1), 125-135.
- [135] **Stoch, L., & Waclawska, I.** (1990). Thermal decomposition of ulexite. *Journal of Thermal Analysis*, 36 (6), 2045-2054.
- [136] **Demirkıran N., & Künkül A.**, Liç prosesinde kullanım amacıyla kalsine üleksit hazırlanması. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 50 (1), 43-53.
- [137] **Demirkıran, N., Tanaydın, M. K., & Özdemir, G. D. T.** (2018). Uleksitin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünürlüğüne dehidrasyon işleminin etkisi. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6 (2), 153-163.
- [138] **Doğan, Ö.** (2018). Kalsiyum karbonat polimorflarının oluşumuna yaşlandırma süresinin etkisi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 8 (3), 227-236.
- [139] **Noah, A. Z., El Semary, M. A., Youssef, A. M., & El-Safty, M. A.** (2017). Enhancement of yield point at high pressure high temperature wells by using polymer nanocomposites based on ZnO & CaCO₃ nanoparticles. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26 (1), 33-40.
- [140] **Bamford, C.H., Tipper, C.F.H.,** (1980). Reactions in the Solid State: Comprehensive Kinetics vol. 22 Elsevier, Amsterdam, pp. 68–71.
- [141] **Morales, G. V., Capretto, M. E., Fuentes, L. M., & Quiroga, O. D.** (2000). Dissolution kinetics of hydroboracite in water saturated with carbon dioxide. *Hydrometallurgy*, 58 (2), 127-133.
- [142] **Chang, T. E., & Rousseau, R. W.** (1985). Solubilities of carbon dioxide in methanol and methanol-water at high pressures: experimental data and modeling. *Fluid Phase Equilibria*, 23 (2-3), 243-258.
- [143] **Gui, X., Tang, Z., & Fei, W.** (2011). Solubility of CO₂ in alcohols, glycols, ethers, and ketones at high pressures from (288.15 to 318.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (5), 2420-2429.
- [144] **Kaye, S., & Sordyl, F.** (1955). A method for determining the composition of methanol-trimethyl borate mixtures, Washington: National Advisory Committee for Aeronautics.
- [145] **Pişkin, M. B., & Yılmaz, M. S.** (2012). Application of FTIR spectroscopy coupled with attenuated total reflectance for the determination of trimethyl borate. *International Journal of Biological, Ecological and Environmental Sciences*, 1 (6), 188-191.
- [146] **Bragdon, R. W.** (1957). *U.S. Patent No. 2,813,115*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [147] **El Achaby, M., Essamlali, Y., El Miri, N., Snik, A., Abdelouahdi, K., Fihri, A., & Solhy, A.** (2014). Graphene oxide reinforced chitosan/polyvinylpyrrolidone polymer bio-nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (22).
- [148] **Anicuta, S. G., Dobre, L., Stroescu, M., & Jipa, I.** (2010). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for characterization of antimicrobial

films containing chitosan. *Analele Universităţii din Oradea Fascicula: Ecotoxicologie, Zootehnie şi Tehnologii de Industrie Alimentară*, 1234-40.

- [149] **Shahmiri, M., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., Shameli, K., Zainuddin, N., & Jahangirian, H.** (2013). Synthesis and characterization of CuO nanosheets in polyvinylpyrrolidone by quick precipitation method. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 5 (3), 193-197.
- [150] **Alver, E., Metin, A. Ü., & Çiftçi, H.** (2014). Synthesis and characterization of chitosan/polyvinylpyrrolidone/zeolite composite by solution blending method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 24 (6), 1048-1054.
- [151] **Rao, P. S., Sridhar, S., Wey, M. Y., & Krishnaiah, A.** (2007). Pervaporative separation of ethylene glycol/water mixtures by using cross-linked chitosan membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (7), 2155-2163.
- [152] **Kalyani, S., Smitha, B., Sridhar, S., & Krishnaiah, A.** (2006). Separation of ethanol–water mixtures by pervaporation using sodium alginate/poly (vinyl pyrrolidone) blend membrane crosslinked with phosphoric acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (26), 9088-9095.
- [153] **Legeay, G., & Poncin-Epaillard, F.** (2005). Surface engineering by coating of hydrophilic layers: bioadhesion and biocontamination. *Adhesion: Current Research and Applications*, 175-188.
- [154] **Unlu, D.** (2020). Synthesis of inorganic doped polyvinyl alcohol/hydroxypropyl methyl cellulose mixed matrix membrane for pervaporative separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 37 (4), 698-706.
- [155] **Rao K. C., Subha M. C. S., Reddy C. S., Babu P. K., Sudhakar K., Prabhakar M. N., Maruthi Y., & Rao U. S. K.** (2013). Miscibility studied of hydroxyethyl cellulose and poly(vinylpyrrolidone) blends. *International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences*, 3 (1), 73-83.
- [156] **Sun, N., Wang, T., & Yan, X.** (2017). Synthesis and investigation of a self-assembled hydrogel based on hydroxyethyl cellulose and its in vitro ibuprofen drug release characteristics. *RSC Advances*, 7 (16), 9500-9511.
- [157] **Unlu, D., & Durmaz Hilmioglu, N.** (2016). Synthesis of ethyl levulinate as a fuel bioadditive by a novel catalytically active pervaporation membrane. *Energy & Fuels*, 30 (4), 2997-3003.
- [158] **Ünlü, D.** (2017). *Pervaporasyon katalitik membran reaktörde yakıt biyoyakıtların üretimi* (Doktora tezi). Kocaeli Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [159] **Dmitrenko, M., Zolotarev, A., Ljamin, V., Kuzminova, A., Mazur, A., Semenov, K., & Penkova, A.** (2021). Novel membranes based on

hydroxyethyl cellulose/sodium alginate for pervaporation dehydration of isopropanol. *Polymers*, 13 (5), 674.

- [160] **Chen, J. H., Dong, X. F., & He, Y. S.** (2016). Investigation into glutaraldehyde crosslinked chitosan/cardo-poly-etherketone composite membrane for pervaporation separation of methanol and dimethyl carbonate mixtures. *RSC Advances*, 6 (65), 60765-60772.



EKLER

EK A: Çözünme deneylerine ait sonuçlar

EK B: Distilasyon deneylerine ait sonuçlar

EK C: Pervaporasyon deneylerine ait sonuçlar



EK A

Çizelge A. 1 : %95 güven seviyesinde F tablo değerleri-I.

%95 güvenseviyesi için F tablo değerleri.

df1\df2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	DNF
1	161,448	199,500	215,707	224,583	230,162	233,986	236,768	238,883	240,543	241,882	243,906	245,950	248,013	249,052	250,085	251,143	252,196	253,253	254,314
2	18,513	19,000	19,164	19,247	19,296	19,330	19,353	19,371	19,385	19,396	19,413	19,429	19,446	19,454	19,462	19,471	19,479	19,487	19,496
3	10,128	9,552	9,277	9,117	9,014	8,941	8,887	8,845	8,812	8,786	8,745	8,703	8,660	8,639	8,617	8,594	8,572	8,549	8,526
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,912	5,858	5,803	5,774	5,746	5,717	5,688	5,658	5,628
5	6,608	5,786	5,410	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,773	4,735	4,678	4,619	4,558	4,527	4,496	4,464	4,431	4,399	4,365
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,000	3,938	3,874	3,842	3,808	3,774	3,740	3,705	3,669
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,575	3,511	3,445	3,411	3,376	3,340	3,304	3,267	3,230
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,501	3,438	3,388	3,347	3,284	3,218	3,150	3,115	3,079	3,043	3,005	2,967	2,928
9	5,117	4,257	3,863	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,073	3,006	2,937	2,901	2,864	2,826	2,787	2,748	2,707
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,136	3,072	3,020	2,978	2,913	2,845	2,774	2,737	2,700	2,661	2,621	2,580	2,538
11	4,844	3,982	3,587	3,357	3,204	3,095	3,012	2,948	2,896	2,854	2,788	2,719	2,646	2,609	2,571	2,531	2,490	2,448	2,405
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,687	2,617	2,544	2,506	2,466	2,426	2,384	2,341	2,296
13	4,667	3,806	3,411	3,179	3,025	2,915	2,832	2,767	2,714	2,671	2,604	2,533	2,459	2,420	2,380	2,339	2,297	2,252	2,206
14	4,600	3,739	3,344	3,112	2,958	2,848	2,764	2,699	2,646	2,602	2,534	2,463	2,388	2,349	2,308	2,266	2,223	2,178	2,131
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,791	2,707	2,641	2,588	2,544	2,475	2,403	2,328	2,288	2,247	2,204	2,160	2,114	2,066
16	4,494	3,634	3,239	3,007	2,852	2,741	2,657	2,591	2,538	2,494	2,425	2,352	2,276	2,235	2,194	2,151	2,106	2,059	2,010
17	4,451	3,592	3,197	2,965	2,810	2,699	2,614	2,548	2,494	2,450	2,381	2,308	2,230	2,190	2,148	2,104	2,058	2,011	1,960
18	4,414	3,555	3,160	2,928	2,773	2,661	2,577	2,510	2,456	2,412	2,342	2,269	2,191	2,150	2,107	2,063	2,017	1,968	1,917
19	4,381	3,522	3,127	2,895	2,740	2,628	2,544	2,477	2,423	2,378	2,308	2,234	2,156	2,114	2,071	2,026	1,980	1,930	1,878
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,278	2,203	2,124	2,083	2,039	1,994	1,946	1,896	1,843

Çizelge A. 2 : % 95 güven seviyeinde F tablo değerleri-II.

%95 güvenseviyesi için F tablo değerleri (devam).

21	4,325	3,467	3,073	2,840	2,685	2,573	2,488	2,421	2,366	2,321	2,250	2,176	2,096	2,054	2,010	1,965	1,917	1,866	1,812
22	4,301	3,443	3,049	2,817	2,661	2,549	2,464	2,397	2,342	2,297	2,226	2,151	2,071	2,028	1,984	1,938	1,889	1,838	1,783
23	4,279	3,422	3,028	2,796	2,640	2,528	2,442	2,375	2,320	2,275	2,204	2,128	2,048	2,005	1,961	1,914	1,865	1,813	1,757
24	4,260	3,403	3,009	2,776	2,621	2,508	2,423	2,355	2,300	2,255	2,183	2,108	2,027	1,984	1,939	1,892	1,842	1,790	1,733
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490	2,405	2,337	2,282	2,237	2,165	2,089	2,008	1,964	1,919	1,872	1,822	1,768	1,711
26	4,225	3,369	2,975	2,743	2,587	2,474	2,388	2,321	2,266	2,220	2,148	2,072	1,990	1,946	1,901	1,853	1,803	1,749	1,691
27	4,210	3,354	2,960	2,728	2,572	2,459	2,373	2,305	2,250	2,204	2,132	2,056	1,974	1,930	1,884	1,836	1,785	1,731	1,672
28	4,196	3,340	2,947	2,714	2,558	2,445	2,359	2,291	2,236	2,190	2,118	2,041	1,959	1,915	1,869	1,820	1,769	1,714	1,654
29	4,183	3,328	2,934	2,701	2,545	2,432	2,346	2,278	2,223	2,177	2,105	2,028	1,945	1,901	1,854	1,806	1,754	1,698	1,638
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,334	2,266	2,211	2,165	2,092	2,015	1,932	1,887	1,841	1,792	1,740	1,684	1,622
40	4,085	3,232	2,839	2,606	2,450	2,336	2,249	2,180	2,124	2,077	2,004	1,925	1,839	1,793	1,744	1,693	1,637	1,577	1,509
60	4,001	3,150	2,758	2,525	2,368	2,254	2,167	2,097	2,040	1,993	1,917	1,836	1,748	1,700	1,649	1,594	1,534	1,467	1,389
120	3,920	3,072	2,680	2,447	2,290	2,175	2,087	2,016	1,959	1,911	1,834	1,751	1,659	1,608	1,554	1,495	1,429	1,352	1,254
inf	3,842	2,996	2,605	2,372	2,214	2,099	2,010	1,938	1,880	1,831	1,752	1,666	1,571	1,517	1,459	1,394	1,318	1,221	1,000

Çizelge A. 3 : Kinetik deneylerinde belirli katılara yapılan kimyasal analiz.

Deney	Kati içeriği		
	%B ₂ O ₃	% Ca	% Na
28,10 dak.	48,96	11,30	5,28
28, 30 dak.	44,25	12,00	4,87
28,50 dak.	38,21	14,89	5,36
40, 10 dak.	41,82	14,38	4,93
40, 30 dak.	39,69	12,00	5,19
40, 50 dak.	34,11	13,49	5,15
50, 10 dak.	33,10	15,52	5,26
50, 30 dak.	26,21	18,66	4,87
50,50 dak.	24,10	14,54	3,88
60,10 dak.	29,66	19,83	5,10
60,20 dak.	23,68	24,51	4,19
60,50 dak.	19,29	25,25	3,99
80,10 dak.	22,10	31,20	1,37
80,30 dak.	16,45	30,91	3,52
80,50 dak.	14,45	23,10	3,84
100,10 dak.	16,65	32,83	1,55
100,30 dak.	13,48	29,58	4,61
100,50 dak.	12,73	30,92	3,54

EK B**Çizelge B.1 :** Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylerde çözeltiliye geçen B₂O₃, Na ve Ca'nın çözünme yüzdeleri.

Deney Adı	B₂O₃ (%)	Ca (%)	Na (%)
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	96,20	0,2	95,00
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	98,00	0,3	97,00
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	93,00	0,9	93,00
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	97,40	0,8	97,00
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	92,50	1,9	92,00
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	96,00	1,5	96,00
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	94,00	0,11	92,00
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	96,00	0,19	97,00

Çizelge B.2 : Propiyonik asit kullanılarak yapılan deneylerde reaksiyon sonrası katı numune içerisinde bulunan %B₂O₃, %Na, %Ca.

Deney Adı	B₂O₃ (%)	Ca (%)	Na (%)
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	2,50	36,00	0,83
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	1,68	38,00	0,5
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	7,10	32,40	1,16
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	3,15	35,70	0,4
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	7,6	32,10	1,7
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	4,94	38,80	0,56
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	5,68	31,00	1,18
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	3,43	39,70	0,61

Çizelge B.3 : Propiyonik asit kullanılarak yapılan distilasyon deneylerinde katıda kalan %B₂O₃, %Na ve %Ca miktarı.

Deney Adı	B ₂ O ₃ (%)	Ca (%)	Na (%)
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	9,95	0,057	14,31
20/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	3,44	0,11	18,90
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	24,87	0,28	13,47
30/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	13,28	0,24	15,18
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=1	42,80	0,42	11,11
40/200 katı-sıvı oranı-kalsine üleksit- npropiyonik asit/nNa=2	20,34	0,33	12,34
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit-npropiyonik asit/nNa=1	23,88	0,033	15,74
30/200 katı-sıvı oranı-üleksit-npropiyonik asit/nNa=2	14,25	0,48	14,61

Çizelge B.4 : Kalsine üleksit 40/200 katı sıvı oranında, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2, 7 gram CaCl₂ kullanılarak yapılan deneyde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	38±1	0,8831	74,50
54-58	10±1	0,8310	37,29
58-62	32±1	0,7960	12,29
62-65	55±1	0,7818	2,14

Çizelge B.5 : Kalsine üleksit 40/200 katı sıvı oranında, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2, 12 gram CaCl₂ kullanılarak yapılan deneyde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	43±1	0,8837	74,93
54-58	11±1	0,8290	35,86
58-62	29±1	0,7930	10,14
62-65	51±1	0,7821	2,36

Çizelge B.6 : Kalsine üleksit 40/200 katı sıvı oranında, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2, 15 gram CaCl₂ kullanılarak yapılan deneyde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

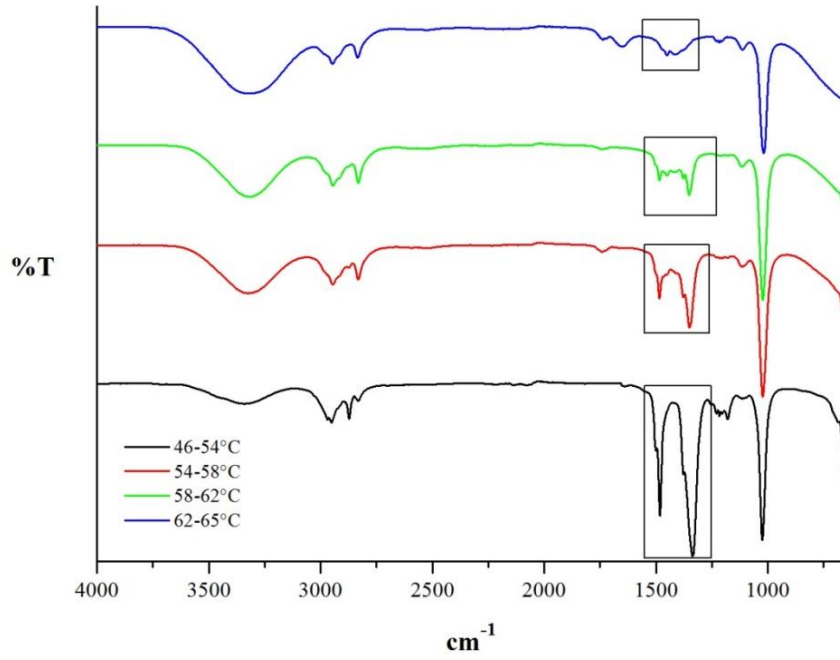
Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	44±1	0,8837	74,93
54-58	10±1	0,8210	30,14
58-62	28±1	0,7980	13,71
62-65	52±1	0,7821	2,36

Çizelge B.7 : Kalsine üleksit 40/200 katı sıvı oranında, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2, 20 gram CaCl₂ kullanılarak yapılan deneyde distilat miktarı ve trimetil borat konsantrasyonları.

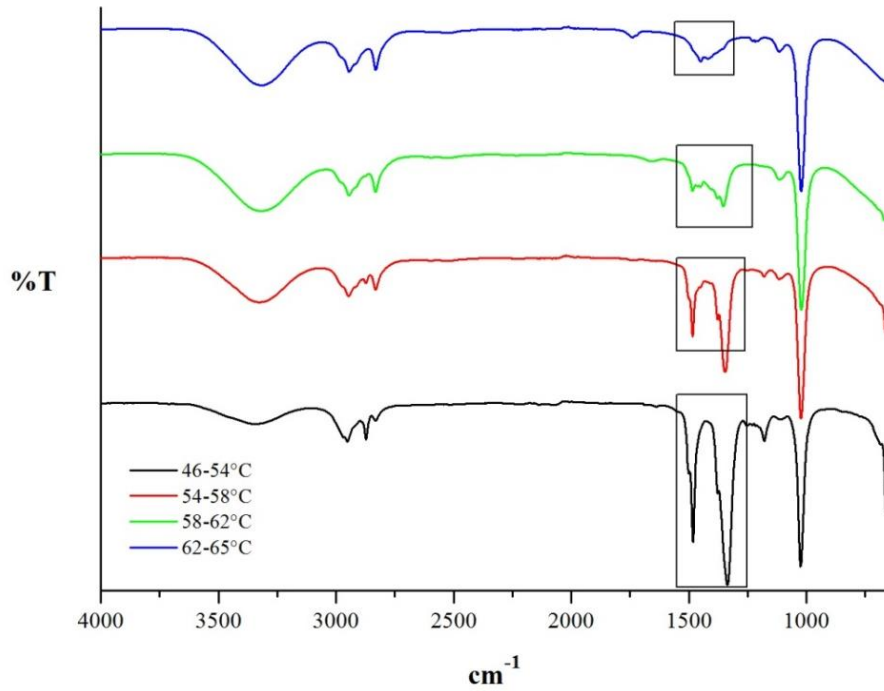
Sıcaklık (°C)	V _{üst ürün} (ml)	d _{üst ürün} (g/ml)	TMB (%w/w)
46-54	46±1	0,8834	74,71
54-58	9±1	0,830	31,57
58-62	25±1	0,7930	10,14
62-65	52±1	0,7823	2,50

Çizelge B.8 : Farklı B/CH₃OH mol oranlarında yapılan deneylere ait reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası pH değerleri.

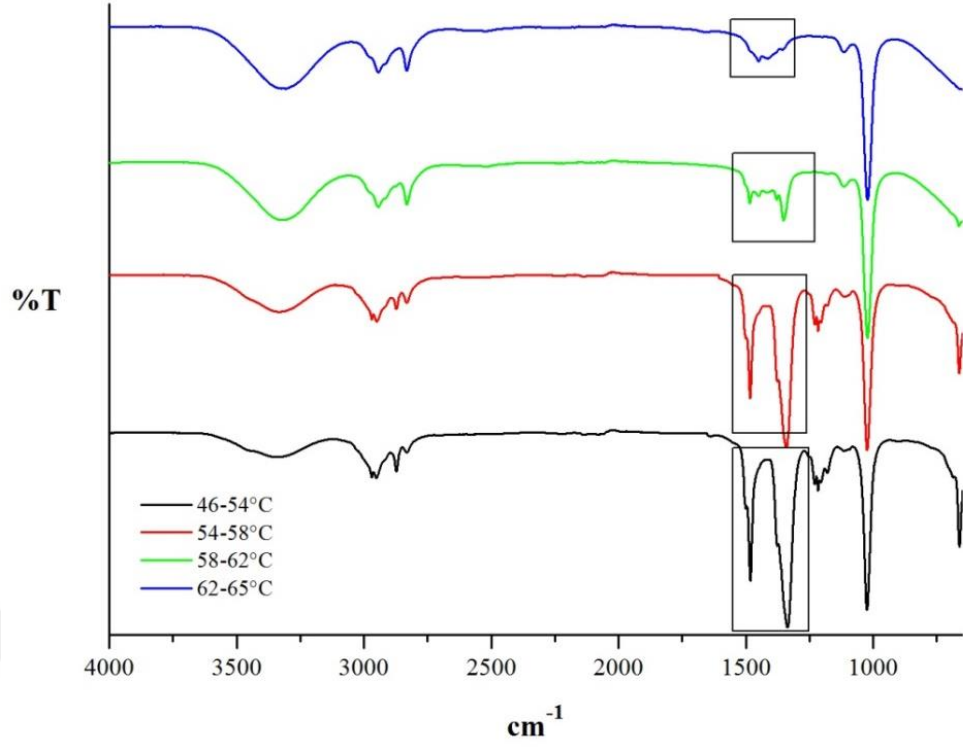
Deney Adı	Başlangıç pH değeri	Reaksiyon sonrası pH değeri
1/8 B/(CH ₃ OH) oranında yapılan deney	5,05	6,01
1/10 B/(CH ₃ OH) oranında yapılan deney	5,22	6,02
1/12 B/(CH ₃ OH) oranında yapılan deney	5,26	6,15



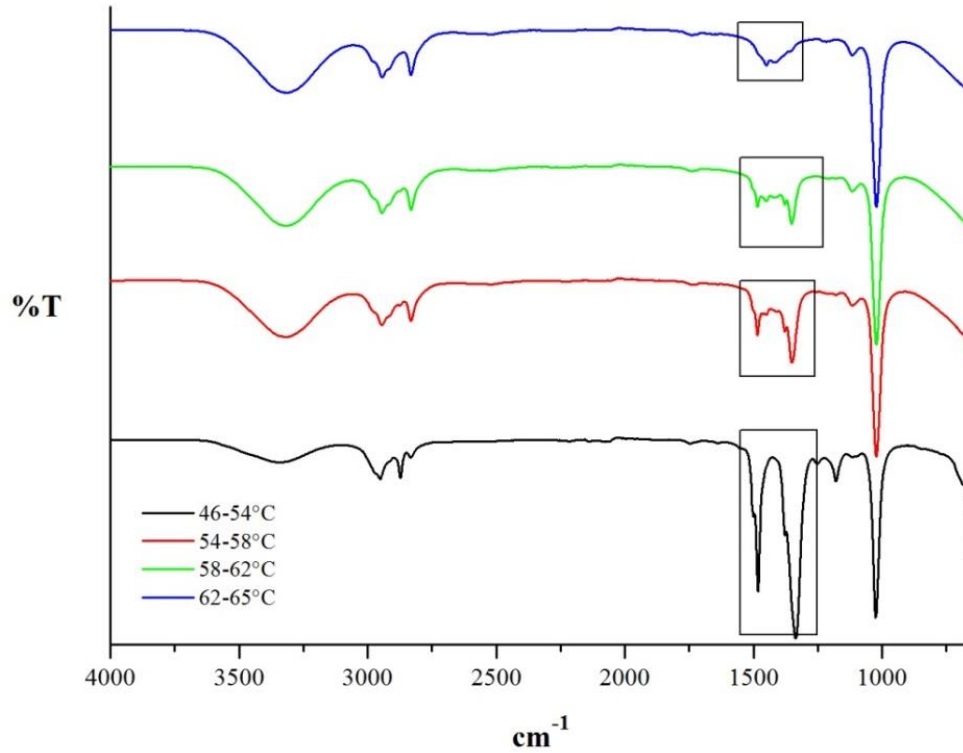
Şekil B.1: 20/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.



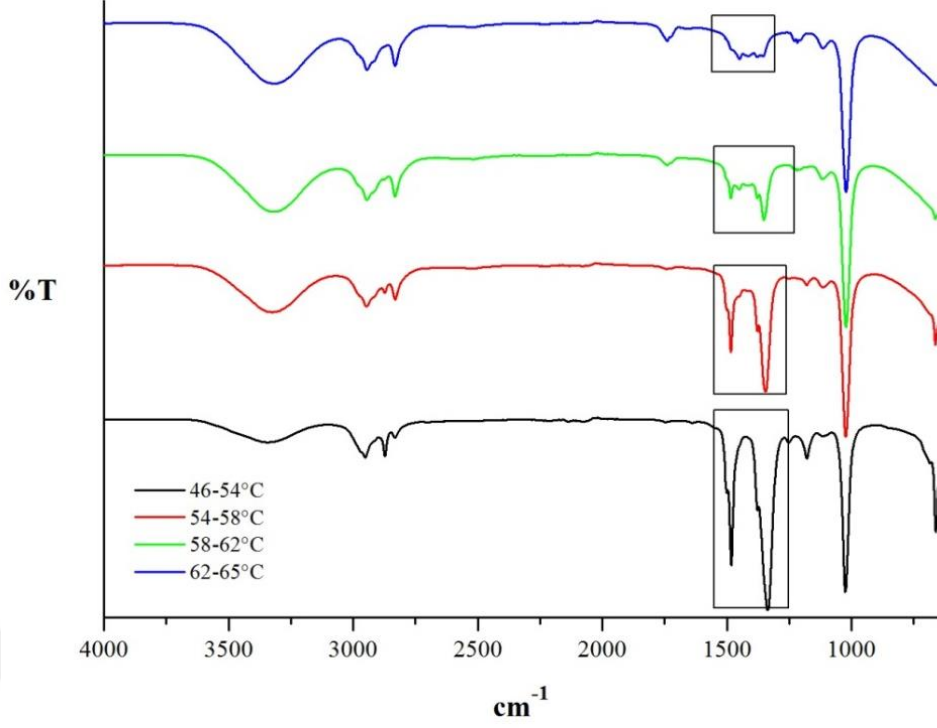
Şekil B.2: 20/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.



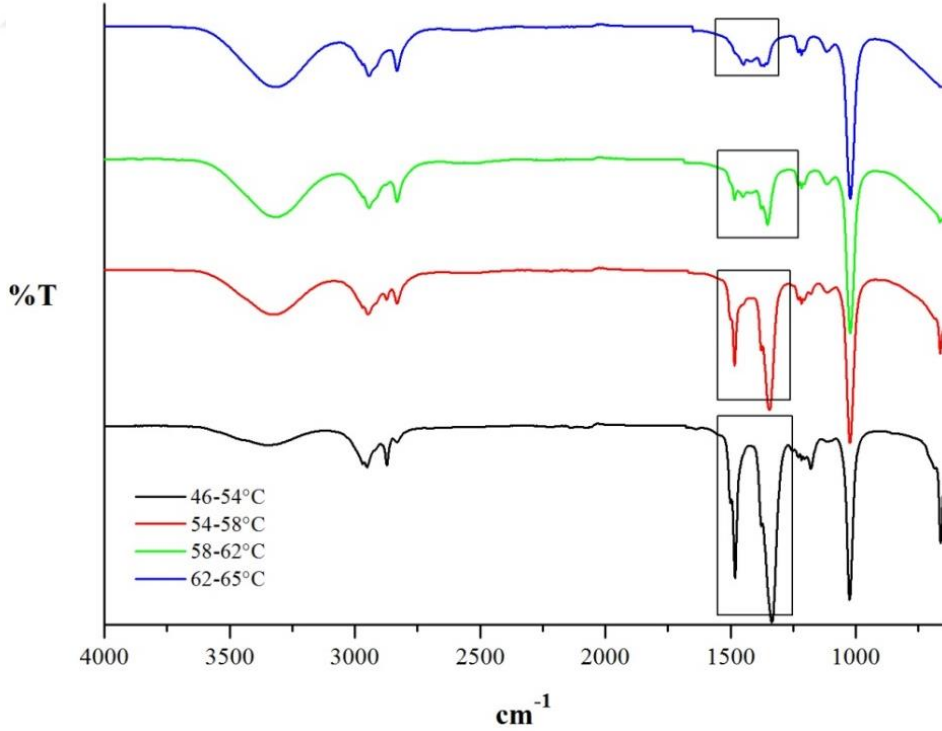
Şekil B.3 : 30/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.



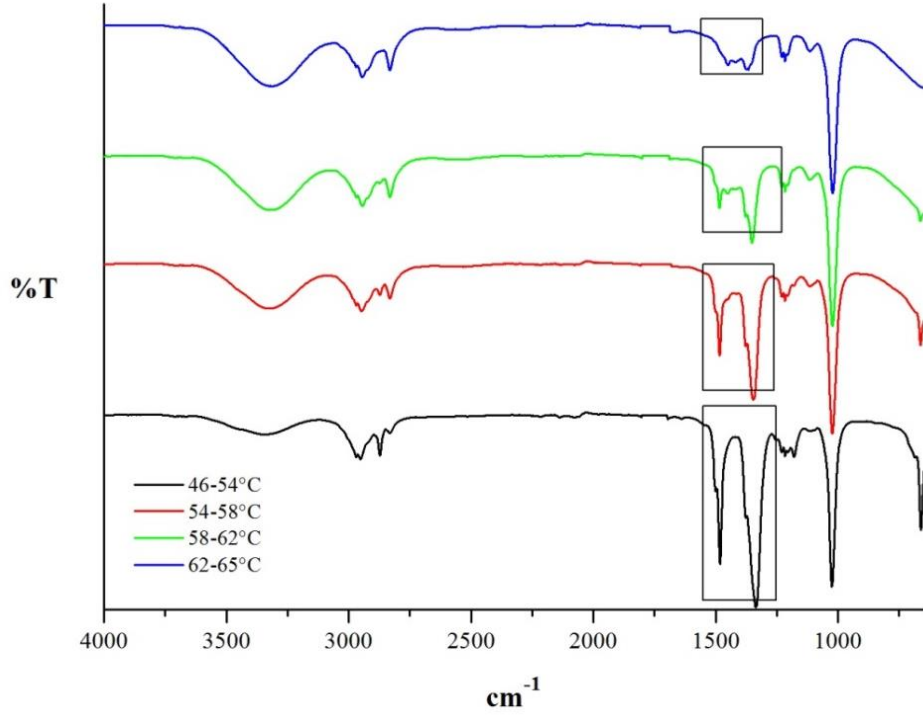
Şekil B.4 : 30/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.



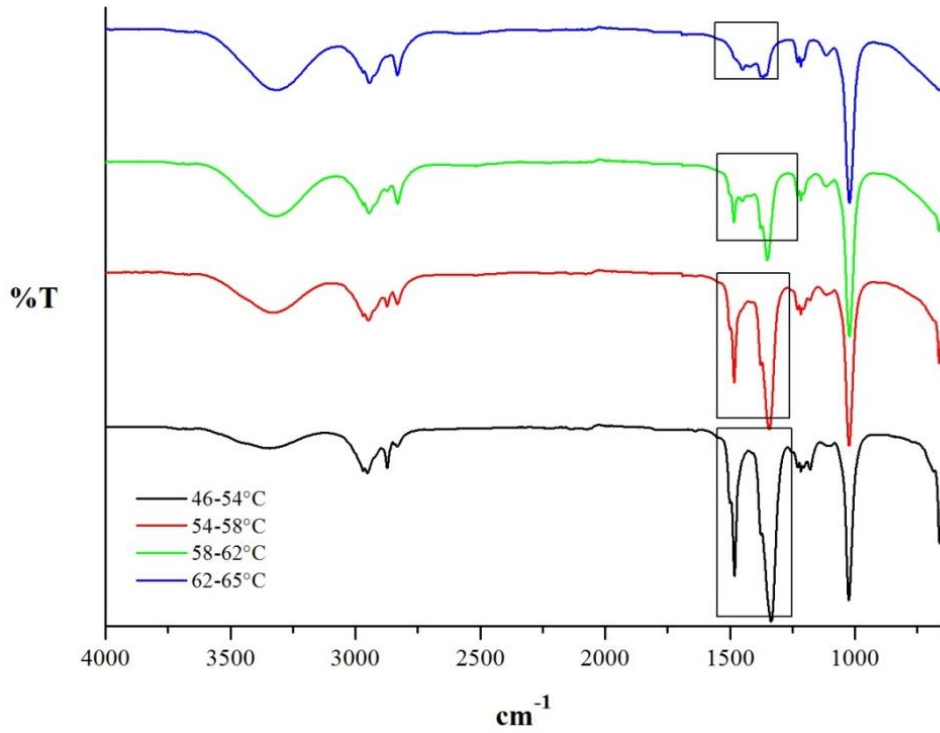
Şekil B.5 : 40/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.



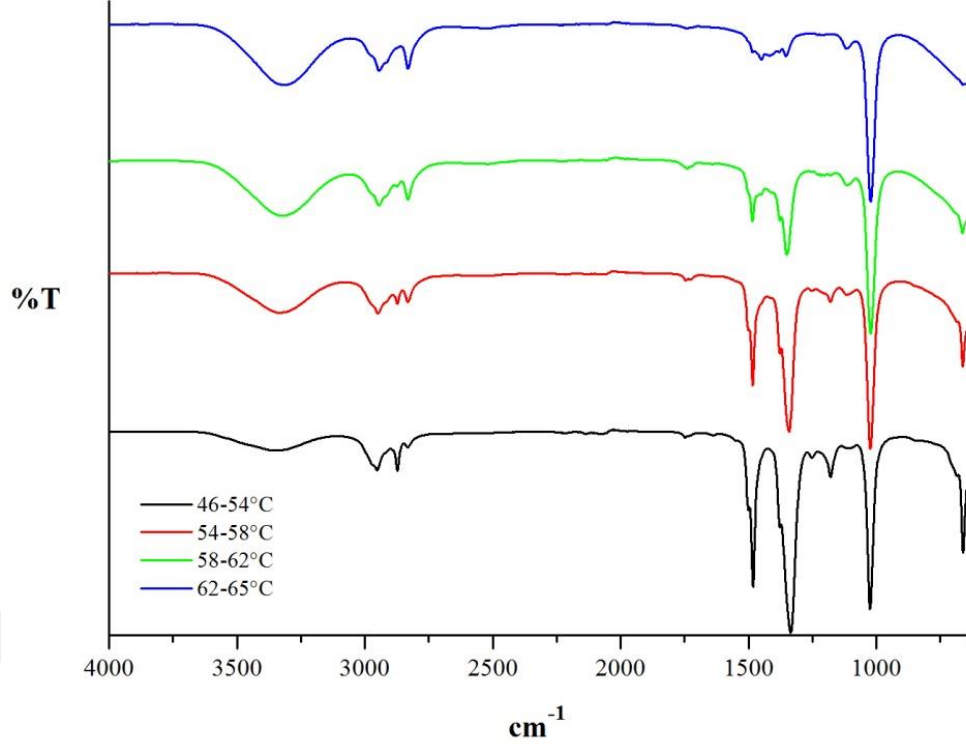
Şekil B.6 : 40/200 katı sıvı oranında, kalsine üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.



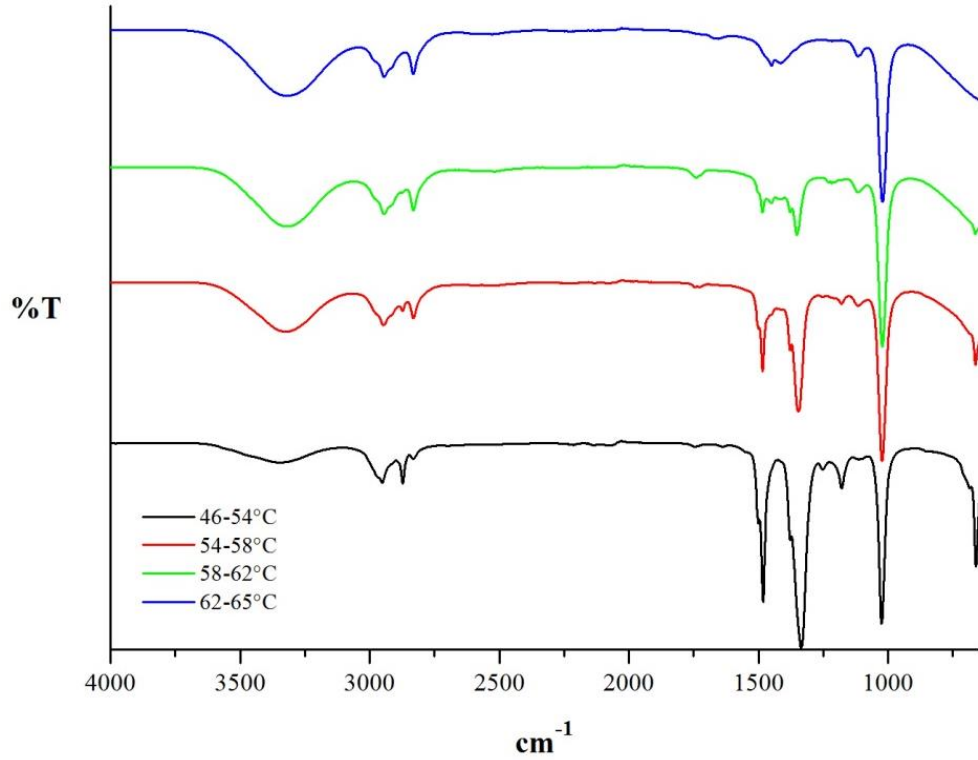
Şekil B.7 : 30/200 katı sıvı oranında, üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=1 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.



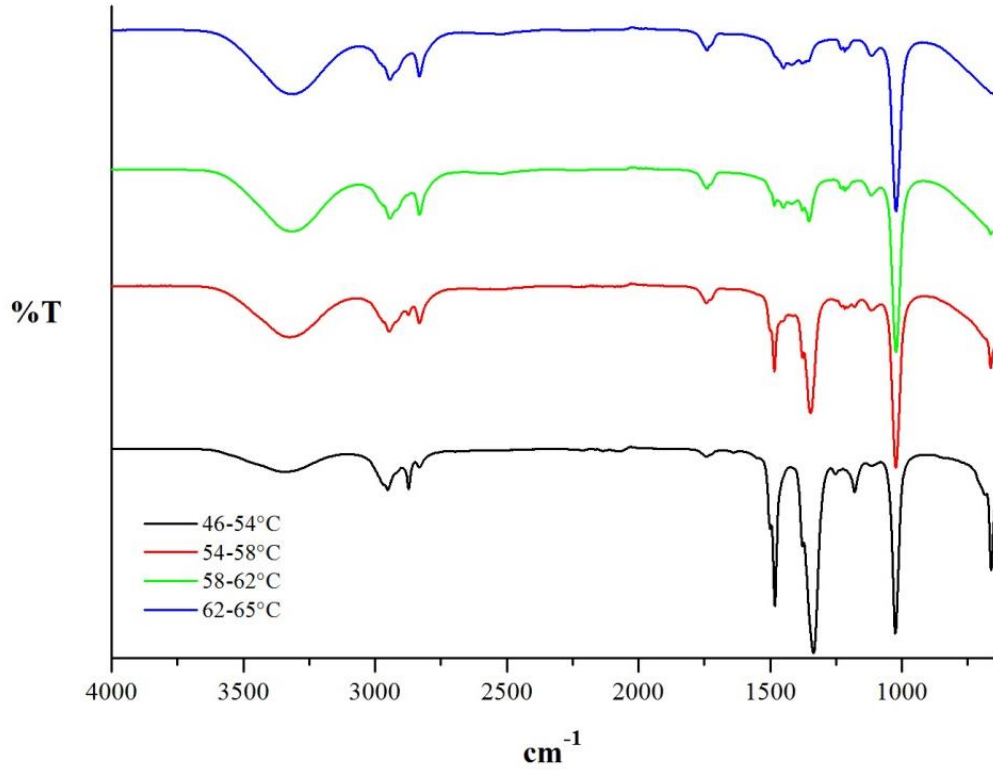
Şekil B.8 : 30/200 katı sıvı oranında, üleksit, propiyonik asit(mol)/sodyum(mol)=2 olduğunda yapılan deneyde elde edilen distilat numunelerinin FTIR spektrumları.



Şekil B. 9 : Kalsine üleksit kullanılarak 1/8 B/CH₃OH oranında yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.

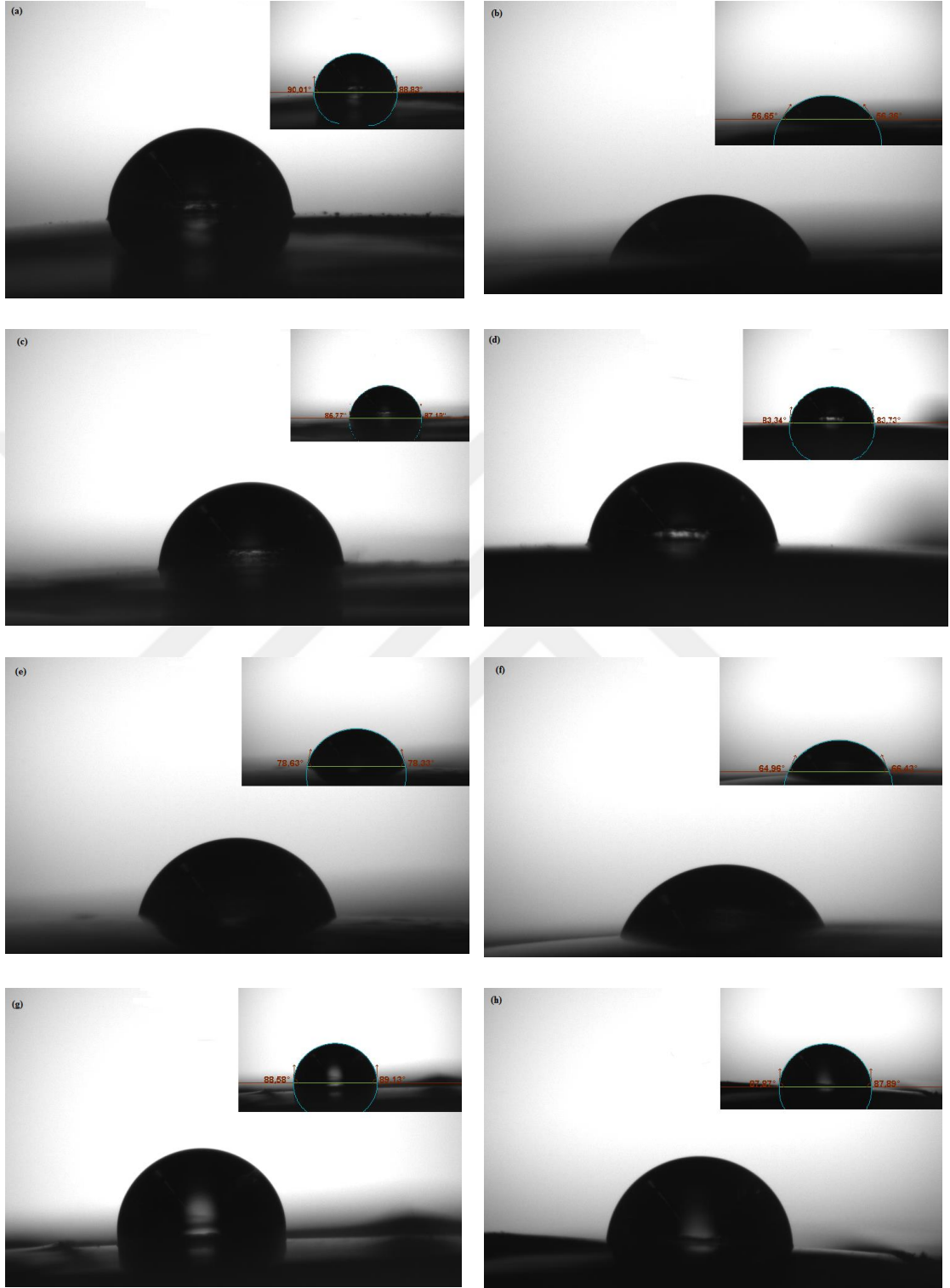


Şekil B.10 : Kalsine üleksit kullanılarak 1/10 B/CH₃OH oranında yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.

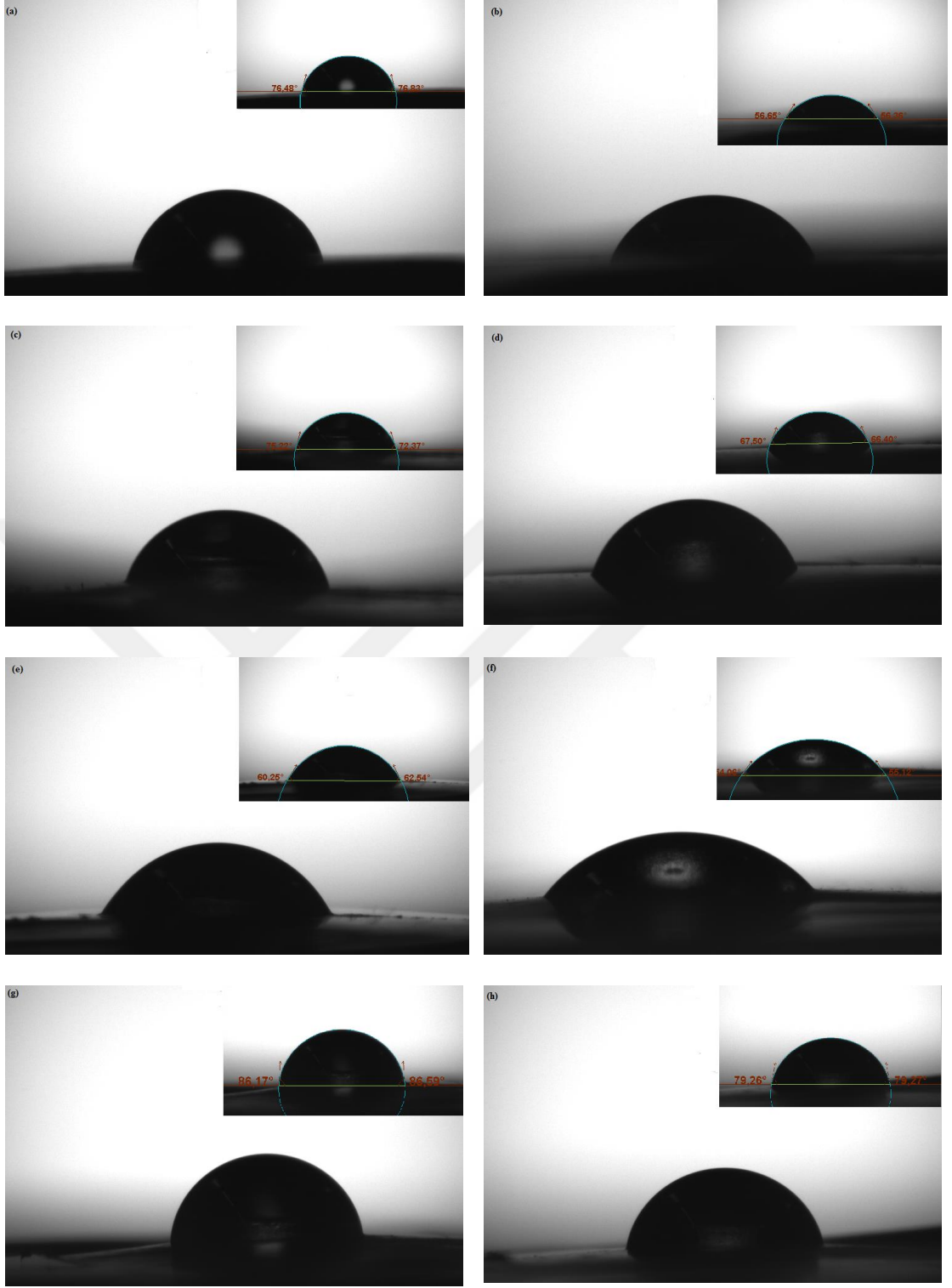


Şekil B.11 : Kalsine üleksit kullanılarak 1/12 B/CH₃OH oranında yapılan deneyde farklı sıcaklık aralıklarında elde edilen distilat numunelerine ait FTIR spektrumları.

EK C



Şekil C.1 : (a) Kitosan (b) PVP (c) PVP-Kitosan-1 (d) PVP- Kitosan-2 (e) PVP-Kitosan-3 (f) PVP- Kitosan-4 (g) PVP- Kitosan-1 (çapraz bağlı) (h) PVP- Kitosan-2 (çapraz bağlı) membranlarına ait temas açısı ölçümleri



Şekil C. 2 : (a) HEC (b) PVP (c) PVP-HEC-1 (d) PVP-HEC-2 (e) PVP-HEC-3 (f) PVP-HEC-4 (g) PVP-HEC-1 (çapraz bağlı) (h) PVP-HEC-2 (çapraz bağlı) membranlarına ait temas açısı ölçümleri

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Mehtap ÖZEKMEKÇİ

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, Ege Üniversite, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2015, Bursa Teknik Üniversite, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Makaleler

- Ozekmekci, M., & Copur, M. (2020). Synthesis of CaCO₃ and trimethyl borate by reaction of ulexite and methanol in the presence of CO₂. Journal of CO₂ Utilization,42,101321.

Kongre/Sempozyum Sunumları

- Ozekmekci, M., & Copur, M. (2019). Determination of optimum condition on dissolution of mixture of colemanite and ulexite mineral in methyl alcohol using Taguchi method. 4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam/Ankara (IMSTEC 2019)

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Makaleler

- Ozekmekci, M., Unlu, D., & Copur, M. (2021). Removal of boron from industrial wastewater using PVP/PVDF blend membrane and GO/PVP/PVDF hybrid membrane by pervaporation. Korean Journal of Chemical Engineering, 38(9), 1859-1869.

- Gecim, G., & Ozekmekci, M. (2021). A density functional theory study of molecular H₂S adsorption on (4, 0) SWCNT doped with Ge, Ga and B. *Surface Science*, 711, 121876.
- Özekmekci, M., Ünlü, D., & Çopur M. (2021) PVA/Amberlit IRA 743 hibrit membran ile endüstriyel atık sudan bor giderimi, *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9,4, 981-994.
- Gecim, G., Ozekmekci, M., & Fellah, M. F. (2020). Ga and Ge-doped graphene structures: A DFT study of sensor applications for methanol. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1180, 112828.
- Ozekmekci, M., Salkic, G., & Fellah, M. F. (2015). Use of zeolites for the removal of H₂S: a mini-review. *Fuel Processing Technology*, 139, 49-60.

Kitap Bölümleri

- Modern Physical Chemistry Engineering Models, Materials, and Methods with Applications. Bölüm Adı: Review on Anti-Infective Activity of Boric Acid: A Promising Therapeutic Approach, Kaur Bhullar Sukwinder, Ozekmekci Mehtap, Çopur Mehmet, Yayın Yeri: Apple Academic Press, Editör: Reza Haghi, PhD Emili Besalú, PhD Maciej Jaroszewski, PhD Sabu Thomas, PhD Praveen K. M., Basım sayısı: 1, ISBN: 9781315143118.

Kongre/Sempozyum Sunumları

- Çopur, M., Ozekmekci, M., & Kocakerim M. M. (2016). Optimization of boric acid production process from colemanite. *International Conference on Natural Science and Engineering (ICNASE 16)*, Kilis, Türkiye.
- Ozekmekci, M. & Çopur, M. (2016). Optimization of boric acid production process from calcined colemanite in the presence of propionic acid. *2nd International Congress on Natural and Engineering Sciences*, Üsküp, Makedonya.
- Ozekmekci, M. & Çopur, M. (2016). Hisarcık kolemanitten borik asit üretim prosesinin optimizasyonu. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İzmir, Türkiye.
- Çopur, M., Ozekmekci M., Yetkin, H., & Kocakerim, M.M. (2017). Removal of sulfate anions from borax solution by Purolite A 400 MB. *International Conference on Applications in Chemistry and Chemical Engineering*, Saraybosna, Bosna Herkes.