

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZEOLİT KATKILI POLİMERİK GAZ AYIRMA
MEMBRANLARINDA TAŞINIM MEKANİZMALARININ
İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Çiğdem ATALAY-ORAL
506952001**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Aralık 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Haziran 2003**

Tez Danışmanı :

Prof.Dr. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Hasancan OKUTAN (İ.T.Ü)

Prof.Dr. Nuran DEVECİ (İ.T.Ü)

Prof.Dr. Salih DİNÇER (Y.T.Ü)

Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR (M.Ü.)

HAZİRAN 2003

ÖNSÖZ

Günümüzde distilasyon, evaporasyon gibi klasik ayırma yöntemlerinin yanında membran gaz ayırma prosesleri giderek önem kazanmaktadır. Ancak mevcut polimerik gaz ayırma membranlarının diğer membran ayırma proseslerine göre endüstriyel boyutta bir çok alanda yaygınlaşamamasının sebebi mevcut polimerik membranların seçicilik ve geçirgenliklerinin düşük olmasıdır. Polimerik membran matrisi içerisine şekil seçici zeolitlerin adsorban katkı maddesi olarak katılması ile yüksek taşınım hızlarına yüksek bir seçicilikle ulaşılabilirdiği bilinmektedir. Bu tezde farklı özelliklerdeki zeolitlerin kauçuksu ve oda sıcaklığında camsı olmak üzere iki farklı yapıdaki polimerlere katılmasının polimerik gaz ayırma membranlarının ayırma özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Tez çalışmam boyunca her türlü desteğini esirgemedi bana böylesine heyecan verici ve geleceği olan bir konuda çalışma olanağı veren, danışmanlığının yanı sıra dostluğuyla da her zaman yanımda olan, araştırmalarımda iyimserliği, yenilikçiliği ve yoğun bilgisi ile beni her zaman motive eden değerli hocam Prof. Dr. Birgül Tantekin-Ersolmaz' a, içimdeki araştırmacı ruhu ve bilim sevgisinin ilk tohumlarını atan, inanılmaz yaratıcı ve bilimsel yetenekleri ile her türlü çıkmazı yapıcı hale getirebilen, değerli fikir ve tartışmalarıyla bu tezin gerçekleşmesinde en büyük katkısı olan değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Erdem-Şenatalar' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zeolit katkılı polimerik membranlarda moleküler elek mekanizmasının etkinliğinin incelenmesi konusunun ortaya atılmasındaki önderliği ve tartışılmaz emeği olan değerli hocam Prof. Dr. Levent Yılmaz' a yaptığımız bilimsel toplantılara katılarak verdiği değerli fikir ve bilgileri için teşekkür ederim.

Laboratuvarımızda kurduğu gaz geçirgenlik ölçüm cihazı ile bu tezin ortaya çıkmasını sağlayan ve diğer teknik fikir ve yardımlarıyla her zaman yanımda olan dostum, meslektaşım Kim. Yük. Müh. İsmail Bülbül' e teşekkürü borç bilirim.

Zeolit katkılı polimerik membranların taşınımı üzerine geliştirdiği teoriyle, çalışmamın daha da orjinal ve sürekli olmasını sağlayan, bana bir ekip olma duygusunu kazandıran değerli arkadaşım Yard. Doç. Dr. Melkon Tatlier' e, tezimin AFM karakterizasyonları ile bilimselliğini kuvvetlendiren, AFM uzmanlığını kullanarak değerli vaktini benim için harcayan asistan arkadaşım Met. Yük. Müh. Arzu Altay' a, deneylerimin geceleri bile devam etmesini sağlayan, her türlü sorunlarımda bana yardımcı olan arkadaşım Jeo. Yük. Müh. Erkan Bozkurtoglu' na ayrı ayrı teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her yönden bana destek olan Kimya ve Proses Mühendisliği ABD' daki değerli hocalarıma ve özveri gösteren tüm asistan arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu çalışma finansal olarak İTÜ Araştırma Fonu (Proje No:794) tarafından desteklenmiştir.

En derin teşekkürüm, hayatımı her yönüyle değiştiren ve bana hissettirdiği sonsuz sevgisi ile, mutluluk ve motivasyon kaynağım olan biricik oğlum, Ege için, sen olmasaydın bu tezi asla tamamlayamazdım. Doktora çalışmalarına verdiği emek, sarfettiği zaman, gösterdiği sabır ve ilgi için hayat arkadaşım Mete Oral' a ne kadar teşekkür etsem azdır. Ayrıca bugünlere gelmemde katkıları anlatılamayacak kadar çok olan biricik aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2002

Çiğdem Atalay-Oral

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA LİTERATÜRÜ	8
2.1. Kapsam	8
2.2. Membranlarla Ayırmaya Genel Bakış	8
2.3. Klasik Endüstriyel Yöntemlerle Gazların Ayrılması	12
2.4. Membran Esaslı Gaz Ayırma	15
2.5. Membran Yapımında Kullanılan Polimerler	21
2.6. Membran Esaslı Gaz Ayırma Proseslerinin Ayırma Prensipleri	28
2.7. Çözünme-Difüzyon Mekanizması	30
2.8. Gazların ve Sıvıların Polimerler İçinde Çözünme ve Difüzyonları	33
2.9. Membran Gaz Ayırma Teknolojisinin Karşılaştığı Sorunlar ve Geliştirilen Stratejiler	36
2.10. Adsorban Katkılı Membranlar	39
2.10.1. Karbon Esaslı Adsorbanlar: Aktif Karbonlar ve Karbon Moleküler Elekler	40
2.10.2. Karbon Esaslı Adsorban Katkılı Polimerik Gaz Ayırma Membranları	41
2.10.3. Zeolitler	43
2.11. Zeolit Katkılı Polimerik Membranlarla Yapılmış Çalışmalar	46
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	60
3.1. Kapsam	60
3.2. Gaz Geçirgenliği Ölçümü	61
3.2.1. Geçirgenlik Ölçüm Yöntemi	61
3.2.2. Gaz Geçirgenlik Düzeneği	63
3.2.3. Gaz Geçirgenlik Katsayısının Hesaplanması	64
3.3. Yapı Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	65
3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM)	65
3.3.2. Atomik Güç Mikroskopisi (Atomic Force Microscopy, AFM)	67
3.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	70

3.3.4. Gaz Adsorpsiyon-Difüzyon Yöntemi (BET)	71
4. HİDROFİLİK ZEOLİTLERDE ZEOLİT AKTİVASYON KOŞULLARININ AYIRMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ	76
4.1. Kapsam	76
4.2. Deneysel Çalışmalar	77
4.2.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	77
4.2.2. Zeolitlerin İyon Değişimi ile Modifikasyonları	78
4.2.3. Zeolitlerin Aktivasyon Koşulları	78
4.2.4. Zeolit Katkılı PDMS Membranların Hazırlanması	78
4.3. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi	79
5. MOLEKÜLER ELEK MEKANİZMASININ ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ	83
5.1. Kapsam	83
5.2. Deneysel Çalışma	84
5.2.1. Deneylerde Kullanılan Polimerin Seçimi	84
5.2.2. Geçirgenlik Deneylerinde Kullanılan Gazlar	85
5.2.3. Deneylerde Kullanılan Zeolitlerin Karakteristik Özellikleri	86
5.2.4. Membranların Hazırlanışı ve Karakterizasyonları	88
5.3. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi	88
6. ZEOLİT TANECİK BÜYÜKLÜĞÜNÜN GAZ AYIRMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ	95
6.1. Kapsam	95
6.2. Deneysel Çalışma	95
6.2.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler	95
6.2.2. Silikalit-1 Numunelerinin Sentezlenmesi	96
6.2.3. Geçirgenlik Ölçümleri	96
6.3. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi	97
7. ZEOLİT KATKILI POLİMERİK MEMBRANLARDA ZEOLİT/ POLİMER ARAYÜZEY VARLIĞININ ARAŞTIRILMASI	101
7.1. Kapsam	101
7.2. Teori	102
7.3. Modifiye Edilmiş Etkin Ortam Teorisi (EMT) ile Arayüzey Tanımı	105
7.4. Teorinin Deneysel Verilerle Kıyaslanması	107
7.5. Arayüzeyin Belirlenmesine Yönelik Çalışmalar	111
7.6. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi	111
7.6.1. Atomik Güç Mikroskopisi (AFM)	111
7.6.2. Gözenek Boyutu Dağılım Ölçümleri (BET)	112
7.6.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	115
8. ZEOLİT/POLİMER ARAYÜZEYİNDE BAĞLANMA PROBLEMİNİN GİDERİLMESİ YÖNÜNDE ÇALIŞMALAR	119
8.1. Kapsam	119
8.2. Deneysel Çalışmalar	120

8.2.1. Polimer Seçimi	120
8.2.2. Zeolit Seçimi	121
8.2.3. Membran Hazırlama	121
8.2.4. Zeolitlerin Yüzey Modifikasyonu	123
8.2.5. Geçirgenlik Ölçümleri	123
8.3. CO ₂ Gazının PVAc Membranını Plastize Ettiği Basıncın Bulunması	123
8.4. Sonuçlar ve Değerlendirilmesi	125
9. VARGILAR VE ÖNERİLER	138
KAYNAKLAR	145
EKLER	157
ÖZGEÇMİŞ	159



KISALTMALAR

AFM	: Atomic Force Microscopy
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
CA	: Celulose Acetate
CMS	: Carbon Molecular Sieve
DAY	: Dealuminated Y
DMF	: Dimetil Formamid
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
DTA	: Diferential Thermal Analysis
EMT	: Effective Medium Teory
EPDM	: Eten-Propen Kauçuk
EVA	: Polietilen Vinil Asetat
GAO	: Geçirgenlik Artış Oranı
HC	: Hydrocarbons
HDPE	: High Density Polyethylene
LPG	: Liquid Petroleum Gas
LTA	: Zeolit A (Linde Type A)
MFI	: ZSM-5 ve silikalit-1
MMC	: Mixed Matrix Composite Membranes
MMM _{PEG}	: Polietilen Glikol ile Hazırlanmış Karışık Matris Membranı
NBR	: Nitril Bütadien Kauçuk
NR	: Natural Rubber
PC	: Polycarbonate
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PEI	: Polieterimid
PES	: Polieter Sülfon
PET	: Polietilenteraftalat
PI	: Poliimid
PPO	: Polifenilenoksit
PSA	: Pressure Swing Adsorption
PS	: Polisülfon
PSFD	: Position-Sensitive Photo-Detector
PTMSP	: Poly-Trimethylsilyl Propyne
PVAc	: Polivinilasetat
PVC	: Polivinilklörür
PVTMS	: Polivinil trimetil silan
RO	: Reverse Osmosis
SP	: Separation Power
SEM	: Scanning Electron Microscopy
STM	: Scanning Tunneling Microscopy
STP	: Standart Temperature and Pressure
TAP	: Triaminopirimidin
TEM	: Transmission Electron Microscopy
TPX	: Poly-4-Methyl-1-Penten
TSA	: Termal Swing Adsorption
UF	: Ultrafiltrasyon
VSA	: Vacuum Swing Adsorption

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Membranların yapılarına göre sınıflandırılması.....	10
Tablo 2.2. Membran ayırma proseslerinin itici güçlere göre sınıflandırılması.....	11
Tablo 2.3. Bir katalitik dönüştürücüden çıkan gaz akımlarının değerlendirilmesinde ürün saflık derecesine, kazanım verimine ve relatif ekonomisine göre ayırma prosesinin seçimi.....	15
Tablo 2.4. Membran esaslı gaz ayırma uygulamaları	18
Tablo 2.5. PTMSP ve PDMS polimerleri için N ₂ , O ₂ , CO ₂ ve CH ₄ difüzyon, çözünürlük ve geçirgenlik katsayıları	25
Tablo 2.6. PTMSP ve PDMS polimerlerinde O ₂ /N ₂ ve CO ₂ /CH ₄ gaz çiftleri için difüzyon ve çözünürlük seçicilikleri ile tüm seçicilikler.....	25
Tablo 5.1. Kullanılan gazların kinetik çapları.....	86
Tablo 5.2. Zeolitlerin karakteristik özellikleri	87
Tablo 5.3. % 40 Zeolit katkılı PDMS membranlarda He, Ne, Ar, Xe, gazlarının geçirgenlik değerleri	89
Tablo 5.4. Zeolit 4A ve 5A için Maxwell modeli geçirgenlik tahminleri	91
Tablo 5.5. Kullanılan asal gazların zeolit 3A, 4A, 5A ve 13X, NaZSM-5, silikalit-1, NaY içerisindeki difüzyon katsayısı değerleri	92
Tablo 5.6. % 40 Zeolit katkılı PDMS membranlarda CO ₂ , O ₂ ve N ₂ gazlarının geçirgenlik ve seçicilik değerleri	93
Tablo 6.1. Silikalit katkılı ve katkısız PDMS membranlarda basit gazlar için geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri	100
Tablo 7.1. Zeolit tanecik boyutu 8 µm olan silikalitin farklı modellerle hesaplanmış CO ₂ , O ₂ , N ₂ geçirgenlik tahminleri	104
Tablo 7.2. Farklı zeolit tanecik boyutu kullanıldığında, klasik EMT modeli ile silikalit geçirgenlik tahminleri	105
Tablo 7.3. % 20 Silikalit katkılı ve katkısız PDMS membranların adsorpsiyon kapasiteleri	115
Tablo 8.1. Zeolit katkılı PVAc membranlarda CO ₂ , O ₂ ve N ₂ gazlarının geçirgenlik ve seçicilik değerleri	126
Tablo 8.2. Zeolit 4A katkılı PVAc membranların Maxwell modeli tahminleri	132
Tablo 8.3. Silikalit katkılı PVAc membranların Maxwell modeli tahminleri	132
Tablo 8.4. Silikalit ve 4A katkılı PVAc membranlarda Modifiye EMT modeline göre etkin geçirgenliklerin hesaplanması ve deneysel verilerle kıyaslanması	133
Tablo 8.5. O ₂ -N ₂ gaz sistemi için farklı zeolitlerin PVAc polimerine katılmasının O ₂ ayırma gücüne etkisi	135

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1.	Bir membranla ayrılmış ikili faz sisteminin gösterilişi 9
Şekil 2.2.	Simetrik ve asimetrik yapıda membranların şematik olarak gösterilmesi 10
Şekil 2.3.	Membran ayırma proseslerinin partikül veya molekül büyüklüğüne göre sınıflandırılması 11
Şekil 2.4.	Membran esaslı gaz ayırma proseslerinin tarihçesi 17
Şekil 2.5.	Amorf bir polimer için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gerilim modülü (E) 22
Şekil 2.6.	Amorf bir polimer için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak spesifik hacmi 23
Şekil 2.7.	O ₂ /N ₂ ayırma faktörünün O ₂ geçirgenliğine göre değişimi 26
Şekil 2.8.	Şematik olarak gaz ayırmada kullanılan asimetrik membran tipleri 27
Şekil 2.9.	Seçici membran esaslı gaz ve buhar ayırımı için dört genel mekanizma 29
Şekil 2.10.	Çözülme difüzyon mekanizmasına göre gazların membrandan geçişi 30
Şekil 2.11.	İdeal ve ideal olmayan sistemlerin adsorpsiyon İzotermi 35
Şekil 2.12.	Dual-mode adsorpsiyon modelini oluşturan iki bileşeni: Henry Kanunu ve Langmuir Adsorpsiyonu 35
Şekil 2.13.	Çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış iki polimerin agresif besleme akımlarına karşı performansı 38
Şekil 2.14.	Şematik olarak "Karışık Matris Membran (MMC) " yapısı 39
Şekil 2.15.	Uygun bir silikon kauçuk kullanımı ile CMS katkılı membran performansının Maxwel modeli kullanılarak hesaplanması 43
Şekil 2.16.	Sentetik zeolitlerin kristal yapıları 46
Şekil 2.17.	Katkılı membranlarda taşınımın şematik olarak gösterilmesi 48
Şekil 2.18.	Zeolit 4A katkılı PI membranlarının zeolit katkı oranına bağlı olarak deneysel ve teorik ayırma özellikleri 56
Şekil 2.19.	Silan kullanılarak zeolitin yüzeyinin modifiye edilmesi 57
Şekil 3.1.	Yatışkın hale ulaşılması için gereken zamanın (time-lag) bulunması için gereken basınç-zaman ilişkisi 62
Şekil 3.2.	Yatışkın hale ulaşıldıktan sonra basınç-zaman ilişkisi 63
Şekil 3.3.	Gaz geçirgenliği ölçüm sistemi 64
Şekil 3.4.	Foton fırlatma-dedektör düzeneğinin şematik gösterimi 68
Şekil 3.5.	Farklı AFM işletim modlarının numune-tip ayırımını gösteren kuvvet-mesafe ilişkisi 69
Şekil 3.6.	Bir DSC cihazının şematik görüntüsü: R, r, referans; S, s, numune 71
Şekil 3.7.	İdeal DSC veya DTA termogramları a) T _g ve T _m belirlenmesi b) Kristalizasyon egzotermi gösteren ısıtma-soğutma eğrileri 71

Şekil 4.1.	150 °C ve 400 °C' da aktive edilen zeolit 4A ve 5A katkılı PDMS membranlarda (a) O ₂ , N ₂ ve CO ₂	82
Şekil 5.1.	%17 (ağ.) zeolit 4A katkılı selüloz asetat membranın kesiti (x3500)	85
Şekil 5.2.	Ağırlıkça %40 silikalit-1 katkılı silikon kauçuk membranın kesit görüntüsü (a) 1000 büyütme (b) 3500 büyütme	89
Şekil 5.3.	Zeolit katkılı PDMS membranlarda asal gazlar için geçirgenlik artış oranlarının kinetik çapla değişimi	91
Şekil 5.4.	Zeolit katkılı PDMS membranlarda geçirgenlik artış oranlarının kullanılan bütün gazların kinetik çapları ile değişimi	94
Şekil 6.1.	%20 ve %40 silikalit katkılı membranlarda zeolit tane büyüklüğünün gaz geçirgenliğine olan etkisi	98
Şekil 6.2.	%20 ve %40 silikalit katkılı membranlarda zeolit tane büyüklüğünün ideal seçiciliklere olan etkisi	99
Şekil 7.1.	Zeolit katkılı polimerik membranların içerdiği üç faz;zeolit fazı, polimer fazı ve arafaz	107
Şekil 7.2.	Silikalit katkılı PDMS membranlarda, farklı zeolit tane yarıçapları için arafaz kalınlığı ve arafaz geçirgenliği arasındaki ilişki	109
Şekil 7.3.	Silikalit katkılı PDMS membranlarda zeolit tane yarıçapının bir fonksiyonu olarak deneysel ve hesaplanan etkin geçirgenlikler	110
Şekil 7.4.	% 20 katkı oranında 0.1 µ tane büyüklüğünde silikalit içeren PDMS membranın AFM faz görüntüsü	113
Şekil 7.5.	% 20 katkı oranında 0.4 µ tane büyüklüğünde silikalit içeren PDMS membranın AFM faz görüntüsü	114
Şekil 7.6.	% 20 Silikalit katkılı ve katkısız PDMS membranların gözenek dağılım eğrileri	115
Şekil 7.7.	Silikalit katkılı ve katkısız PDMS membranların DSC termogramları	118
Şekil 8.1.	Camsı polimerlerin genel CO ₂ geçirgenliği davranımı	124
Şekil 8.2.	PVAc membranın CO ₂ geçirgenliğinin besleme basıncına göre değişimi	125
Şekil 8.3.	Ağırlıkça %20 (a) silikalit (b) zeolit A katkılı polivinilasetat membranların kesit görüntüsü (2000 büyütme)	129
Şekil 8.4.	Ağırlıkça %40 "prime" edilmiş zeolit A katkılı polivinilasetat membranın kesit görüntüsü (a) 1700 büyütme (b) 7500 (c) 15000 büyütme	129
Şekil 8.5	Ağırlıkça %40 silikalit katkılı polivinilasetat membranın kesit görüntüsü (a) 1700 büyütme (b) 7500 büyütme	130
Şekil 8.6.	Ağırlıkça %40 "prime" edilmiş silikalit katkılı polivinilasetat membranın kesit görüntüsü (a) 1700 büyütme (b) 7500 büyütme	130
Şekil 8.7.	Zeolit katkılı PVAc membranlarda CO ₂ , O ₂ ve N ₂ gazları için geçirgenlik artış oranlarının kinetik çapla değişimi	135
Şekil 8.8.	Zeolit katkılı polimerik membranların ayırma özelliklerinin Robeson grafiği üzerinde değerlendirilmesi	136
Şekil A.1.	Zeolit 4A numunelerinin (a) aktive edilmemiş (b) 400 °C sıcaklıkta aktive edilmiş X-ışını kırınım difraksiyonları	157
Şekil A.2.	Zeolit 5A numunelerinin (a) aktive edilmemiş (b) 400 °C sıcaklıkta aktive edilmiş X-ışını kırınım difraksiyonları	158

SEMBOLLER

T_g	: Polimerlerin camısı geçiş sıcaklığı
T_m	: Polimerlerin erime sıcaklığı
T_c	: Polimerlerin kristalizasyon sıcaklığı
E	: Gerilim Modülü
V_F	: Polimerlerin serbest hacmi
V_s	: Polimerlerin spesifik hacmi
P_A	: Daha yüksek geçiş hızına sahip gaza (A gazı) ait geçirgenlik katsayısı
P_B	: Daha düşük geçiş hızına sahip gaza (B gazı) ait geçirgenlik katsayısı
$\alpha_{A/B}$	: A gazının B gazına göre seçiciliği (P_A/P_B)
N_i	: Gaz molekülleri için yatışkın halde molar akı
J	: Molar akı
c_i	: Çözünmüş gaz moleküllerinin membran içindeki konsantrasyonu
$\partial c_i / \partial x$	: Gaz moleküllerinin membran kesiti boyunca konsantrasyon gradyeni
D_i	: Çözünmüş gaz moleküllerinin membran içindeki difüzyon katsayısı
p_i	: Çözünmüş gaz moleküllerinin membran matrisi içindeki kısmi basıncı
S	: Gazların çözünürlük katsayısı
ℓ	: Membran kalınlığı (cm)
p_1	: Membran hücresinin besleme tarafındaki ($x=0$) gazın kısmi basıncı
p_2	: Membran hücresinin ürün tarafındaki ($x=\ell$) gazın basıncı
p	: Geçirgenlik katsayısı
a	: Aktivite
k_D	: Henry sabiti ($\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{bar}^{-1}$)
P_i	: i bileşenin buhar basıncı
P^o	: Doygun buhar basıncı
ϕ_i	: i bileşenin hacimsel oranı
V_i	: i bileşenin molar hacmi (m^3/kmol)
χ	: Flory- Huggins etkileşim parametresi
c_D	: Langmuir adsorpsiyon izotermi ile hesaplanan konsantrasyon
c_H	: Henry Kanunu ile hesaplanan konsantrasyon
b	: Boşluk afinite sabiti (bar^{-1})
c_H'	: Doygunluk (saturation) sabiti ($\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}$)
Z	: Sıkıştırılabilirlik faktörü
f	: Fugasite katsayısı
w_P	: Kauçuksu polimerin ağırlık fraksiyonu
w_A	: Adsorbanın ağırlık fraksiyonu
θ	: Membran kesiti boyunca bir gazın yatışkın hale ulaşma zamanı (s)
D	: Difüzyon katsayısı
A	: Membranın etkin geçiş alanı
V	: Membran hücresinin ürün tarafı hacmi
T	: Membran hücresinin bulunduğu banyo sıcaklığı (K)
R	: Gaz sabiti
p_f	: Membran hücresinin besleme tarafı basıncı
p_o	: Membran hücresinin ürün tarafı başlangıç basıncı
p	: Membran hücresinin ürün tarafındaki basınç değişimi
t	: Membran kesiti boyunca gaz akışının gerçekleştiği deney süresi

Eğim (E)	: Membran hücresinin ürün tarafındaki basınç artışının zamana göre değişim doğrusunun eğimi (dak^{-1})
P_0	: Adsorpsiyon sisteminde verilen sıcaklıkta doygunluk basıncı
P_r	: Adsorpsiyon izotermelerinde relatif basınç (P/P_0)
W	: P_0 relatif basınçta adsorplanan gazın ağırlığı
W_m	: Yüzeyi tek tabaka olarak kaplayan adsorbatın ağırlığı
C	: İlk adsorplanan tabakanın adsorpsiyon enerjisi ve buna bağlı olan adsorbant/adsorbat etkileşim büyüklüğünü belirten BET sabiti
S_t	: Gazın adsorban üzerine adsorlandığı toplam yüzey alanı
N	: Avagadro sayısı (6.023×10^{23}),
A_{cs}	: Azotun moleküler büyüklüğü ($16.2 \text{ \AA}$)
M	: Adsorplanan gazın (azotun) molekül ağırlığı
t	: t -plot modelinde kaplanmış tabakanın ortalama film kalınlığı
E_c	: Adsorpsiyon sisteminde karakteristik enerji
n	: Adsorpsiyon sisteminde 1-2 arasında bir sabit
r_{off}	: Adsorpsiyon sisteminde adsorbanın etkin gözenek yarıçapı,
K	: Adsorpsiyon sisteminde adsorban/adsorbat etkileşim sabiti (azot için $2.96 \text{ kJ.nm}^3.\text{mol}^{-1}$)
P_{Z+P}	: Zeolit katkılı polimerik membran geçirgenlik değeri (Barrer)
P_p	: Saf polimerin geçirgenlik değeri (Barrer)
P_e	: Zeolit katkılı kompozit membranların etkin geçirgenliği
P_z	: Dağılmış halde bulunan zeolit fazın geçirgenliği
Φ_z	: Dağılmış halde bulunan zeolit fazın hacim fraksiyonu
Φ_p	: Polimer fazın hacim fraksiyonu
R_1	: Daha büyük zeolit tanecik boyutu
R_2	: Daha küçük zeolit tanecik boyutu
P_{zl}	: Zeolit-arafaz kompozit ortamın geçirgenliği
Φ_{zl}	: Zeolit-arafaz kompozit ortamın hacim fraksiyonu
P_l	: Zeolit tanesinin etrafını çevreleyen arafazın geçirgenliği
Φ_l	: Zeolit tanesinin etrafını çevreleyen arafazın hacim fraksiyonu
r	: Zeolit tanesinin yarıçapı
d	: Polimer fazı içinde komşu iki arafaz arasındaki en kısa mesafe
t_l	: Zeolit tanesinin etrafını çevreleyen arafazın kalınlığı
P_{pt}	: CO_2 gazın camsı polimeri plastize ettiği basınç

ZEOLİT KATKILI POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARINDA TAŞINIM MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Şekil ve boyut seçici zeolitlerin çözünme-difüzyon tipi polimerik membran matrisine katılarak hazırlanan kompozit membranlar içinde, zeolitlerin üstün ayırma özellikleri ile polimerlerin kolayca işlenebilme/şekillendirilme özellikleri birleştirilebilir. Zeolit katkılı polimerik membranlar, doğru zeolit/polimer çifti kullanılması durumunda polimerik malzemenin birçok ticari ayırma uygulamaları için sınırlı olan gaz ayırma özelliklerini geliştirebildiği bilinmektedir. Uygun zeolit/polimer çiftinin seçilebilmesi için zeolit katkısının taşınım esnasındaki rolünün iyi bilinmesi gerekmektedir.

Bu tezin amacı özellikleri belirli zeolitlerin polimer matrisine katılmasının çözünme-difüzyon tipi polimerik membranlarda seçici adsorpsiyon ve difüzyon hızına etkilerini araştırmak, zeolit katkılı polimerik membranlarda gazların taşınım mekanizmaları hakkında bilgi edinmek ve bu bilgiler doğrultusunda Robeson üst sınır doğrusunu yakalayabilecek yüksek ayırma performansına sahip membran malzemesi hazırlayabilmektir. Bu amaçla deneylerde adsorban katkı malzemesi olarak gözenek boyutları, gözenek geometrileri, Si/Al oranları ve hidrofilik özellikleri farklı zeolitler, polimer faz olarak polidimetilsiloksan kauçuksu polimeri ile polivinilasetat camsı polimeri kullanılmıştır. Hazırlanan membranların 28 °C' deki gaz taşınım özellikleri (geçirgenlik ve ideal seçicilikleri) sabit hacim-değişken basınç yöntemine göre çalışan geçirgenlik cihazında yatışkın hal saf gaz ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Zeolit katkılı PDMS membranların geçirgenlik karakterizasyonları yanısıra zeolit taneciklerinin polimer matrisi içindeki dağılımı ve polimer/zeolit arayüzeyinin durumunun incelenmesi gibi membranların morfolojik yapı karakterizasyonu, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada önce hidrofilik özelliği olan zeolit A katkılı PDMS membranların gaz geçirgenlikleri üzerinde etkili olması beklenen zeolit aktivasyon koşullarının ve kation etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla zeolit 4A ve 5A örnekleri 150°C ve 400°C' da aktive edilerek farklı katkı oranlarında PDMS içine katılmıştır. Membranlar döküm-evaporasyon-çapraz bağlanma yöntemine göre hazırlanmış ve daha sonra belirtilen gaz geçirgenlik ölçme cihazında O₂, N₂ ve CO₂ geçirgenlikleri ölçülmüş ve ideal seçicilikler hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklıkta aktivasyonun geçirgenlikler üzerindeki etkisinin zeolit 4A ve 5A katkılı membranlar için beklenen boyutlarda olmadığı görülmüştür. Zeolit 5A katkısı ile, 4A' ya kıyasla, geçirgenlikler artmış, ancak O₂/N₂, CO₂/N₂ ve CO₂/O₂ seçiciliklerinde özellikle yüksek zeolit katkısında düşüşler gözlenmiştir. Gerek 150 °C ve gerekse 400 °C' da aktive edilen zeolit 5A ile hazırlanan katkılı membranlarda %20 zeolit katkısıyla katkısız PDMS membranın geçirgenliklerinin üzerine çıkmış, ancak artan zeolit içeriğiyle birlikte geçirgenlikler tekrar düşmüştür. Gözlenen bu optimum zeolit içeriği, adsorpsiyon seçiciliği ve difüzyon etkilerinin yarışıyor olmasıyla açıklanmaktadır.

Zeolit katkılı polimerik membranlarla ilgili bugüne kadar yapılmış çalışmalarda iki farklı teori ortaya atılmıştır. Bunlardan birincisi zeolitın moleküler elek davranımı gösterdiği diğeri ise zeolitın adsorpsiyon seçiciliğinin ön planda olduğunu iddia etmektedir. Literatürde söz konusu bu iki etkiyi birbirinden ayırabilen veya bir tanesinin etkin olduğunu gösterebilen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada zeolit ile etkileşime girmeyecek, zeolit tarafından adsorplanmayan ve polar olmayan değişik kinetik çaplardaki asal gazların (He, Ne, Ar, Xe) PDMS membranlardaki geçirgenliklerine, etkin gözenek çapları farklı olan ve kanal yapıları bilinen 3A, 4A, 5A, 13X, ZSM-5, silikalit-1 ve DAY zeolitlerinin katılmasının etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ağırlıkça % 40 zeolit oranı içeren katkılı membranlar ve kıyaslama amacıyla bir de katkısız PDMS membran döküm-evaporasyon-çapraz bağlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Zeolitler 300 °C'de 6 saat aktive edildikten sonra polimere katılmıştır. Saf gaz geçirgenlik ölçümleri geçirgenlik ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Asal gazlar için elde edilen geçirgenlik değerleri basit gazlar (O₂, N₂ ve CO₂) için bulunan değerlerle kıyaslanmış ve böylece moleküler elek mekanizmasının etkin olup olmadığı araştırılmıştır.

3A, 4A ve 5A zeolitleri ile hazırlanan katkılı membranlar kullanılan bütün asal gazların geçirgenliklerini katıldıkları oranda (%40-50) düşürerek inert bir dolgu maddesi gibi davranmıştır. Bu zeolitlerde sözkonusu gazların difüzyon hızları PDMS içerisindeki difüzyon hızlarına kıyasla çok düşük olduğundan zeolit kanalları içerisine giren moleküllerin desorplanmadığı düşünülmektedir. Bu durum Maxwell modeli tahminleriyle aydınlatılmış ve geçirgenliklerin azalmasının, seçiciliklerin ise değişmemesinin taşınım hızlarına bağlı olduğu sonucunu doğrulamıştır. Silikalit-1, ZSM-5 ve DAY katkılı membranların geçirgenlikleri daha küçük inert gaz molekülleri (He, Ne) için artış gösterirken, daha büyük inert gaz molekülleri (Ar, Xe) için katkısız membrana kıyasla azalma göstermiştir. Bu durum zeolit ile etkileşime girmeyen asal gazlar için moleküler elek mekanizmasının varlığına işaret etmektedir.

Silikalit-1, ZSM-5 ve DAY katkılı membranlarda asal gazlar yerine CO₂, O₂ ve N₂ gazları kullanıldığında geçirgenliklerdeki artış (%20-85) asal gazların aksine söz konusu gaz molekülleri ile zeolitler arasında kuvvetli bir etkileşimin olduğunu düşündürmektedir. Geçirgenlik artış oranları kinetik çapın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde, inert gazlar ile etkileşime giren gazların farklı bölgede olması şekil seçici zeolitlerle kuvvetli etkileşime giren gaz moleküllerin geçirgenliklerindeki artışları sadece kinetik seçiciliğe dayandırmanın doğru olmadığını göstermektedir. Daha küçük inert gaz molekülleri ile elde edilen geçirgenliklerdeki artışın, daha büyük etkileşime giren gaz molekülleri ile elde edilen artıştan daha az olması gaz-zeolit etkileşimin pozitif bir etkisi olduğunu göstermektedir. Zeolit katkılı polimerik membranların performansını belirlemede zeolitın moleküler elek özelliğinin yanısıra adsorpsiyon seçiciliğinin de önemli bir unsur olduğu, geliştirilebilmesi için gazların polimer ve zeolit içindeki difüzyon hızlarının uyumlu olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Zeolit katkılı polimerik membranlarda bir gazın geçirgenliğinin hem zeolit hem de polimere ait karakteristik özelliklere, zeolit-polimer arasındaki etkileşime ve zeolitın katkı miktarına bağlı olduğu bilinmektedir. Ancak zeolit katkılı membranlarda zeolitlerin tane büyüklüğünün gaz geçirgenliğini nasıl etkilediğini gösteren bir çalışma henüz mevcut değildir. Bu çalışmada, zeolit katkı miktarına bağlı olarak zeolit tane büyüklüğünün katkılı membranların gaz ayırma özelliklerine etkisi incelenmiştir. Polimer olarak polidimetilsiloksan (PDMS), zeolit olarak silikalit kullanılmıştır. Bu amaçla 0.1-8 µ aralığında altı farklı tanecik büyüklüğündeki silikalit örnekleri önce aktive edilmiş, sonra %20 ve %40 oranlarda PDMS içerisine

katılmıştır. Silikalit katkılı membranlar daha sonra O₂, N₂ ve CO₂ gazları için geçirgenlik ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir.

Silikalit katkılı PDMS membranlarda tane büyüklüğünün artması ile geçirgenlik değerlerinin de arttığı görülmüştür. Bu davranış küçük tanecik büyüklüğünde zeolit kullanıldığında zeolit/polimer arayüzeyi sayısının ve arayüzey alanının artmasına bağlanabilir. Geçirgenlik değerlerindeki bu artış yüksek zeolit katkılarındaki daha da belirginleşmiştir. Bu davranış zeolit katkılı membranlarda muhtemel bir zeolit/polimer arayüzey varlığını işaret etmektedir. Öte yandan katkılı membranların ideal seçiciliklerinin daha az etkilendiği gözlenmiştir. Bu durum kullanılan gazların geçirgenlik değerlerinin, zeolit katkı miktarı ve tanecik büyüklüğü değiştirildiğinde, benzer değişimler gösterdiğine işaret etmektedir. Silikalit katkılı membranların geçirgenlikleri katkısız polimerin geçirgenliğini ancak yüksek katkı oranlarında ve büyük tane boyutlu zeolit kullanılması durumunda geçebilmiştir.

Zeolit katkılı da dahil olmak üzere polimerik kompozit membranların ayırma özelliklerini tahmin edebilen çeşitli modeller mevcuttur. Ancak bütün bu modeller etkin geçirgenliğin, polimer ve katkı malzemesinin ayrı ayrı geçirgenliklerinin ve hacim fraksiyonlarının bir fonksiyonu olduğunu kabul eder ve polimer ve katkı malzemesi arasındaki muhtemel faz etkileri bu modellerin hiçbirisi ile açıklanamaz. Silikalit katkılı PDMS membranlarla O₂, CO₂, N₂ gazları için elde sonuçlardan yararlanılarak polimer ve zeolit fazları arasında var olduğu düşünülen arayüzey etkisinin özellikleri literatürde Modifiye Etkin Ortam Teorisi (EMT) modeli ile hesaplanarak belirlenmiştir. Önerilen modelde etkin geçirgenlik tahminlerinin yanı sıra zeolit/polimer arayüzeyinin hacim fraksiyonu, kalınlığı ve geçirgenliği de hesaplanabilmiştir. Zeolit tane büyüklüğü etkisine ait çalışmanın devamı olarak tezin bu aşamasında zeolit katkılı polimerik membranlarda, geliştirilen bu model ile olduğu kabul edilen arafazın özellikleri hakkında daha fazla araştırma yapmak ve önerilen bu modelin geçerliliğini deneysel olarak da göstermek amaçlanmıştır. Bu amaçla geçirgenlik ölçümleriyle karakterize edilen katkısız ve tane büyüklüğü 0.1 ile 8 µ aralığında değişen silikalit katkılı PDMS membranlar, zeolit etrafındaki arafaz kalınlığının görüntülenmesi için Atomik Güç Mikroskopisi (AFM), termal özelliklerinin belirlenmesi için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), gözenek dağılımı (gözenek boyutu > 20 Å) belirlenmesi için azot adsorpsiyonu (BET) analizleri ile karakterize edilmiştir.

AFM analizi faz görüntüleri, zeolit tanesini çevreleyen ve polimer ile zeolit fazlarından farklı üçüncü bir faz olduğunu açıkça göstermektedir. Bu arafazın kalınlığı 0.1 µ tane büyüklüğü için ~0.025 µ olarak belirlenmiş olup modifiye EMT modeli ile tahmin edilen değerlerle uyumludur. Silikalit katkılı PDMS membranların gözenek dağılım ölçümleri, polimerik matrisin N₂ adsorpsiyon kapasitesine kıyasla katkılı membranların N₂ adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu düşüş, silikalitin tanecik boyutu azaldıkça belirginleşmektedir. DCS analizleri ise polimer fazın özelliklerinden farklı, üçüncü bir fazın varlığını doğrulamaktadır.

Yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip camsı polimerler gaz ayırma uygulamalarında kauçuksu polimerden daha yüksek ayırma performansı göstermektedir. Robeson yoğun bir literatür çalışması sonucunda endüstriyel olarak ayrılması önemli olan gaz karışımlarının geçirgenlik verilerini grafiğe geçirerek bu gaz çiftlerinin geçirgenlik/seçicilik ilişkisini ortaya koyan grafikler elde etmiştir. Çeşitli camsı ve kauçuksu polimerlere ait veriler ile hazırlanan bu grafiklerde her gaz çifti için bir üst sınır doğrusu olduğunu ve mevcut polimerik membranların bu üst sınır doğrusunun altında seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu grafiklere göre bir polimerik membranın seçiciliği yüksekse geçirgenliği düşük, geçirgenliği

yükseğe seçiciliği düşük olmaktadır. Robeson tarafından önerilen bu üst sınır doğrusunu ancak camsı polimerler yakalayabilmektedir. Camsı polimerlerle daha önce yapılan zeolit katkılı membran çalışmalarında zeolit/polimer arayüzeylerinde seçici olmayan boşluklar olduğu ve zeolitlerle iyi bir yapışma elde edilemediği görülmüştür. Camsı geçiş sıcaklığının (T_g) artmasıyla polimer zincirlerinin elastikiyeti azalır ve böyle hareketi sınırlı zincir sistemi içine inorganik tanelerin katılması polimer/zeolit arayüzeyinde yapışma zorluğunu daha da arttırarak seçici olmayan boşlukların oluşumuyla sonuçlanır. Daha önceki çalışmalarda, membran içindeki zeolit katkı miktarının artmasına bağlı olarak geçirgenlik değerlerinde astronomik artışlar elde edilirken, seçicilik değerlerinde ise büyük düşüşler gözlenmesi hazırlanan membranların seçici olmayan boşluklar içerdiğini işaret etmiştir. Camsı polimerlerle hazırlanan zeolit katkılı polimerik membranlarda zeolit/polimer arayüzeylerinde bağlanamama problemi ile karşılaşıldığı başka araştırmacılar tarafından da literatürde belirtilmektedir. Zeolit katkılı camsı polimerlerle ayırma özelliklerinin arttırılması için öncelikle uygun polimer-zeolit çiftinin seçimi ve zeolit/polimer arayüzeyindeki seçici olmayan bu boşlukların giderilmesiyle gereklidir.

Zeolit katkılı membranlarda hem ayırma özelliklerinin geliştirilmesi, hem de arayüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesi için bu çalışmada son olarak camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olan (35 °C) ve aynı zamanda geçirgenliklerin PDMS' e kıyasla daha düşük olduğu polivinilasetat (PVAc) polimeri kullanılarak membranlar hazırlanmıştır. PVAc, Robeson üst sınır doğrusunu yakalayabilen bir polimer olmadığı halde esnek zincir yapısıyla zeolit yüzeyine daha iyi tutunacağı düşünülmüştür. Zeolit olarak O_2 , CO_2 ve N_2 geçişi için farklı gözenek açıklıklarına sahip, farklı difüzyon ve adsorpsiyon özelliğindeki silikalit, 4A ve 5A zeolitleri seçilmiştir. Zeolitler 300 °C'de 6 saat aktive edildikten sonra zeolit/polimer arayüzeyinde tutunma sorununun giderilmesi için zeolitlerin yüzeyi "priming" işlemi ile modifiye edilmiş ve daha sonra polimer matrisine katılmıştır. Katkısız ve ağırlıkça %20 ve %40 zeolit katkılı PVAc membranlar döküm-evaporasyon yöntemine göre hazırlanmış ve O_2 , CO_2 , N_2 geçirgenlik ölçümleri ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca çözünme-difüzyon tipi camsı polimerlerde, CO_2 gibi kolayca polarize olabilen gazların geçişinde ortaya çıkan plastizasyon etkisi de incelenerek, PVAc- CO_2 sistemi için çalışılan basınç aralığının polimerin plastize olduğu basıncın altında olduğu belirlenmiştir.

Zeolit A katkılı PVAc membranlar %20 katkı oranına kadar kusur içermeyen hazırlanabilmiş, %40 katkı oranında ise "priming" işlemi uygulanması gerekmiştir. Silikalit katkılı membranlar "priming" uygulanmadan %40 katkı oranına kadar hazırlanabilmiş ve seçici olmayan kusurlar içermedikleri SEM görüntüleriyle doğrulanmıştır. "Priming" uygulanan membranlarda ilave bir direnç yaratılarak geçirgenlik değerlerinin, "prime" edilmemiş zeolitlerle hazırlanan membranlara kıyasla azaldığı düşünülürse bu durum silikalit katkılı membranlar açısından bir avantaj getirmektedir. Zeolit 4A katkılı membranların CO_2 , O_2 ve N_2 gazları için kinetik çapın azalmasıyla orantılı olarak geçirgenlik katsayılarının azaldığı ve hatta katkısız membranın altında kaldığı, seçicilik oranlarının ise arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar, zeolit 4A' nın membran içerisinde moleküler elek gibi davrandığını göstermektedir. Özellikle O_2/N_2 seçicilik oranları ticari kullanım için uygun değerlere yaklaşmıştır. Kullanılan tüm gazların kinetik çaplarından daha büyük kanal boyutuna sahip zeolit 5A katkısında moleküler elek davranışı azalmış, geçirgenliklerde beklenen artış gözlenmemiştir. Silikalit katkılı membranların bütün seçicilik değerleri katkısız membrana kıyasla önemli oranda artış göstermiştir. Geçirgenliklerde en fazla artışı CO_2 vermiş, O_2 geçirgenliği fazla değişmemiş, N_2 geçirgenliği azalmıştır. %40 silikalit katkılı membranın O_2/N_2 seçiciliği (8.14), %40 "prime" edilmiş 4A katkılı PVAc membran için bulunan seçicilik değerinden düşük olmasına rağmen silikalit katkısı ile elde edilen O_2 geçirgenliği, %40 katkılı zeolit 4A ile elde edilen

geçirgenliğin hemen hemen iki katıdır. %50 silikalit katkısıyla en yüksek ayırma gücüne (geçirgenlik*seçicilik) erişilmiştir. Silikalit ile elde edilen yüksek geçirgenlik artış oranları, ayırma özelliklerinde difüzyon etkisi kadar adsorpsiyon etkisinin de etkin olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak bu çalışma, hedeflenen uygulamalar için istenilen ayırma özellikleriyle zeolit katkılı membran tasarımı, sadece zeolit katkısının moleküler elek özelliğini değil, aynı zamanda kinetik ayırma olanaklarını da değerlendirmek gerekliliğini ortaya koymaktadır. Ayrıca bu çalışma ticari uygulamalarda, zeolit katkılı polimerik membranların oldukça önemli bir potansiyele sahip olduğunu, ancak katkılı membranların performansını belirlemede üst sınır doğrusuna daha yakın bir polimerin seçimi ile zeolit ve polimer arasında yer alan arayüzey tasarımının önemli bir unsur olduğunu göstermektedir.



INVESTIGATION OF THE TRANSPORT MECHANISMS THROUGH ZEOLITE FILLED POLYMERIC GAS SEPARATION MEMBRANES

SUMMARY

Zeolite-polymer mixed matrix composite (MMC) membranes, prepared by incorporating size and shape selective zeolites into solution-diffusion type polymeric membranes, combine the advantage of easy processability of polymers with the superior separation properties of zeolites. MMC membranes are known to have the potential to overcome the limitations of polymeric membranes for many important separation applications in case the correct zeolite-polymer combination is utilized. However, proper zeolite/polymer selection for a specific application requires detailed knowledge of the transport and separation mechanisms through MMC membranes.

The goal of this work is to investigate the effect of specific zeolite fillings on the selective adsorption and diffusion rates of solution-diffusion type gas separation polymeric membranes, to get better understanding of the transport mechanism and to develop membrane materials with high separation performance for a desired application through this knowledge. For this purpose, synthetic zeolites with different pore openings and geometries, Si/Al ratio, and hence surface polarity and hydrophilicity were chosen as adsorbent fillers and polydimethylsiloxane, a rubbery polymer, and poly(vinyl acetate), a glassy polymer were chosen as polymeric phases. The separation properties of zeolite filled membranes prepared were characterized by steady-state gas permeability measurements for O₂, N₂, CO₂ gases using a constant volume/variable pressure gas permeability cell. All experimental runs were made at a temperature of 28 °C. Ideal selectivities were determined by calculating the ratio of pure gas permeability coefficients. Besides the permeability experiments, MMC membranes were also morphologically characterized by scanning electron microscopy (SEM) studies to determine the distribution of zeolite in the polymeric matrix and to examine the structure of the zeolite/polymer interface.

The effect of zeolite activation conditions and cation type on the separation characteristics of zeolite A filled membranes were investigated to clarify conflicting results reported for hydrophilic zeolites in the literature. For this purpose, zeolite 4A and 5A, activated at two different activation temperatures as 150 °C and 400 °C, were incorporated into PDMS continuous phase with different filling ratios. MMC membranes were prepared by casting-evaporation-cross linking technique. The crosslinking reaction were carried out at 50 °C for 6 hours. Unfilled membranes were also prepared for comparison by employing the above procedures omitting the addition step. Prepared membranes were tested to obtain O₂, N₂, CO₂ permeability coefficients and ideal selectivity. The gas separation properties of MMC membranes prepared with zeolite 4A and 5A did not seem to be influenced by activation at higher temperature in contrast with the expectations. Zeolite 4A filled PDMS membranes exhibited considerable decreases in permeabilities and almost constant selectivities behaving like an inert filler. All permeabilities obtained with 5A filled membranes were higher than those obtained with 4A filled membranes at respective zeolite loadings but O₂/N₂, CO₂/N₂ and CO₂/O₂ selectivities were rather decreased at

especially higher zeolite loadings. Gas permeabilities of membranes prepared with zeolite 5A activated at both 150 °C and 400 °C showed an increase at 20% zeolite loading compared to the unfilled membrane but decreased as the zeolite content increased further. Maxima observed at 20% zeolite 5A filling in gas permeabilities could be related to a competition between the adsorption selectivity and diffusion hinderance imposed by the zeolite.

Studies on the MMC membranes, reported in the literature so far, indicate two separate mechanisms for the role of the zeolite; one emphasizing the molecular sieving behavior of the zeolite and the other emphasizing the importance of its adsorptive properties. There are no studies in the literature showing one is more favorable than the other or investigating one independent of the other. This work involves the investigation of the transport of inert gases of various kinetic diameters (He, Ne, Ar, Xe) in mixed matrix composite membranes prepared from PDMS as the polymeric matrix and zeolites 3A, 4A, 5A, 13X, silicalite, ZSM-5 and DAY as the fillers. It is expected that there will be minimal, if not no, interaction between the zeolites and the non-polar inert gases, allowing us to investigate the molecular sieving behavior of the zeolite. MMC membranes containing 40 (wt)% zeolite are prepared by casting-evaporation-cross linking technique mentioned above. Zeolites, at this time, are activated at 300 °C for 6 hours before incorporation into the polymer. Single gas permeability measurements have been conducted in the same apparatus. In addition to non-polar gases, permeabilities of simple polar gases (O₂, N₂, CO₂) through MMC membranes were measured to compare and to determine if the molecular sieving mechanism is effective on transport.

MMC membranes prepared with 3A, 4A and 5A zeolites exhibited permeabilities 40-50 % lower than unfilled PDMS membranes for all inert gases tested indicating that these zeolites behave as inert fillers. This behavior was attributed to the fact that the transport rate in the zeolite channels is much slower than the transport rate in the highly permeable PDMS. Application of Maxwell model confirms that this indeed is the reason for the reduced permeabilities resulting in MMC membrane selectivities equal to the selectivity of PDMS. MMC membranes prepared with silicalite, ZSM-5 and DAY exhibited increased permeabilities for smaller molecules (He, Ne) but reduced permeabilities for larger molecules (Ar, Xe) indicating molecular sieving mechanism in the absence of interaction between the zeolite and the gas molecules.

MMC membranes prepared with silicalite, ZSM-5 and DAY zeolites exhibited increased (20-85%) permeabilities over unfilled PDMS membranes for CO₂, O₂ and N₂ gases where there is considerable interaction between the gas molecules and the zeolite depending on the polarity of the gases and shape selectivity of the zeolite. When the increase rate is plotted as a function of kinetic diameter, it can be seen that the inert gases and the interacting gases do not line on the same curve indicating that the increased permeabilities can not be attributed solely to the molecular sieving mechanisms for the gases highly interacting with shape selective zeolites. In fact, the increase in permeabilities obtained for smaller inert gas molecules was less than those obtained for larger interacting gas molecules indicating a positive effect of the interaction. It can be concluded that the zeolite does not have to be a molecular sieve for obtaining improved performance but the respective transport rates of the gases in the zeolite and in the polymeric matrix should be compatible for enhanced MMC membrane performance.

It is known that the permeability of a gas through a zeolite filled polymeric membrane depends on the intrinsic properties of the zeolite and the polymer, the interaction between the two and the percentage of zeolite loading in the mixed matrix membrane. However, the possible effect of the zeolite particle size on the

permeation characteristics of the zeolite filled polymeric membranes has not yet been investigated. In this thesis, the effect of particle size on the performance of zeolite-polymer mixed matrix membranes is also investigated as a function of the zeolite loading. For this purpose, the silicalite samples of six different particle size changing between 0.1 μm and 8 μm were first activated and then incorporated into PDMS matrix at 20% and 40% zeolite loadings. The separation properties of the membranes prepared were characterized by permeability measurements for O_2 , N_2 and CO_2 gases.

The permeabilities of the silicalite-PDMS mixed matrix membranes are determined to increase with increasing particle size. This behavior may originate from difficulties in permeation due to the enhanced area and number of the zeolite-polymer interfaces in the cases employing relatively smaller particle sizes. The variations occurring in the permeability values with changes made in the particle size are much more pronounced at the higher zeolite loading. This behavior most probably indicates the existence of an interfacial effect in the zeolite-polymer mixed matrix membranes. Smaller zeolite particles result in higher total external area values and thus larger interface area. Enhanced number of zeolite particles result in higher number of interface crossing. Both factors leading to an increase in the severity of the mass transfer resistance at the zeolite-polymer interfaces. The ideal selectivity values corresponding to the mixed matrix membranes, on the other hand, generally seem to be less affected by the changes made in the particle size. This signifies that the permeability values vary in a quite similar way for the different gas molecules employed when the magnitudes of the zeolite loading and the particle size are changed. The permeability values corresponding to the mixed matrix membranes exceed those pertaining to the original polymer membrane only at relatively higher zeolite loadings and/or for relatively larger particle sizes.

Different theoretical models exist for predicting the performances of polymeric composite membranes, including the zeolite-polymer mixed matrix membranes. In all these models, the effective permeabilities are estimated as a function of the permeabilities and volume fractions of the continuous and dispersed phases. The interfacial effects can not be explained by these models. A modified form of the Effective Medium Theory (EMT) model for the estimation of effective permeability, which takes the zeolite particle size and the interfacial effects into consideration, has recently been proposed in the literature. In this approach, the presence of an interphase between the zeolite and the polymer phase has been assumed. Two additional parameters, namely the permeability and volume fraction of the interphase have been also taken into consideration to determine the extent and nature of the interfacial effect between the zeolite and polymer phases. The experimental permeability data for O_2 , N_2 and CO_2 in the silicalite-PDMS mixed matrix membranes carried out in this thesis as a function of the zeolite particle radius have been employed in the calculations. The zeolite permeabilities were estimated by using the effective permeabilities corresponding to a zeolite particle size of 8 μm , for which the interfacial effect was neglected, in relatively low zeolite loading (20%). In this study, the object is to further investigate the interphase between zeolite and polymer in silicalite-PDMS MMC membranes and experimentally verify the presence of an interphase region between zeolite and polymer as proposed by the modified EMT model. For this purpose characterization of silicalite filled PDMS membranes was carried out to obtain phase imaging by Tapping ModeTM Atomic Force Microscopy analyses, pore size distribution (BET) analyses by N_2 adsorption (for pore sizes > 20 Å) and thermal analyses by Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Phase images of atomic force microscopy analysis of silicalite-PDMS membranes indicate that an interphase region exists around the zeolite particles. The thickness of the interphase around 0.1 μm silicalite particles is in accordance with the model predictions. Pore size distribution measurements of the silicalite-PDMS MMC membranes indicate that the N_2 adsorption capacity of the polymeric matrix is reduced compared to the unfilled PDMS membrane. The reduction in the adsorption capacity of the MMC membranes increases as the silicalite particle size decreases. DCS studies also confirm the existence of a third phase with properties different from the bulk of the polymer.

Glassy polymers exhibit a significant advantage over rubbery polymers. On the basis of an exhaustive literature survey Robeson suggested that a linear upper bound exist in the inverse relationship between selectivity and permeability for commercially important binary gas mixtures that is, as the gas permeability increases, its selectivity decreases and vice versa. The slope of the upper bound is a natural consequence of the strong size-sieving nature of the stiff chain glassy polymeric materials whose properties generally define the upper bound. On the other hand our prior work shows that glassy polymers with high T_g , indicating more chain stiffness, interact weakly with the zeolite framework and can result in a series of non-selective voids surrounding zeolite domains as similar observations reported by many researchers. While void between the zeolite and the polymer reduce the selectivity, an interfacial region with separation properties different than the bulk of the polymer matrix may cause an additional resistance and hence lowered permeabilities. Ultimately, proper selection of the polymer and the zeolite is essential for the preparation of zeolite filled membranes with desirable separation performance if defects at the zeolite/polymer interface can be eliminated.

This thesis investigates the gas separation performance of zeolite 4A, 5A and silicalite filled poly(vinyl acetate) (PVAc) membranes for the separation of small gases. Although PVAc is not an "upper bound" polymer, it is extremely flexible at room temperature, has a low glass transition temperature (35 $^{\circ}\text{C}$) and has reasonable gas transport properties. Silicalite, 4A and 5A are selected as the zeolite phases due to their different pore openings for O_2 , N_2 , CO_2 permeation and also owing to their different adsorption and surface characteristics. After activation of zeolites at 300 $^{\circ}\text{C}$ for 6 hours, to ensure good adhesion between the sieve and polymer, priming protocol is conducted to zeolites as described in the literature when necessary. MMC membranes containing 20 and 40 (wt.) % primed and unprimed zeolite are prepared by casting-evaporation technique and characterized with the single gas permeability measurements. Since PVAc is a glassy polymer at room temperature, to determine the CO_2 plasticization induced-pressure, experiments are conducted at a series of different feed pressures changing between 1 and 8 atm and it is concluded that the feed pressure (4atm) used in this thesis was under the critical pressure.

Zeolite A filled membranes at 20% loading could be prepared without formation of non-selective voids but at 40% loading, it was not possible to avoid void formation unless the priming protocol is applied. It was possible to prepare void-free silicalite-1 filled PVAc membranes up to 40% loading without priming that was confirmed with SEM images. This is desirable since priming seems to decrease the permeabilities with respect to the unprimed membranes. MMC membranes prepared with zeolite 5A and silicalite-1 exhibited permeability coefficients lower than those of unfilled PVAc membrane for the gases tested. Lower observed permeabilities compared to the Maxwell model predictions may be due to the presence of an interphase between the zeolite and the polymer with separation properties different than the bulk of the polymer matrix. O_2/N_2 and CO_2/N_2 selectivities can be increased by the

addition of zeolite 4A, 5A and silicalite-1 into PVAc membrane matrices. The increase in selectivities is generally obtained at the expense of a decrease in permeabilities. The O_2 permeability of 40% silicalite-1 filled membrane giving an O_2/N_2 selectivity of 8.14 in this study is about twice the corresponding value for zeolite 4A-PVAc membranes. The highest separation power value is obtained with silicalite compared to the other fillers. Facilitation ratio results also agree with the conclusion that adsorption selectivity of the zeolite (in addition to kinetic selectivity) is important in determining the MMC performance.

The results indicate that zeolite-polymer MMC membranes are a viable option for gas separation applications in case the correct polymer-zeolite pair is chosen. It is possible to make use of not only the sieving properties, but also the kinetic separation properties of the zeolite additives in order to design MMC gas separation membranes with desired selectivity and permeability levels for target applications. The key issue in the design of successful MMC gas separation membranes is the design of the interfacial region between the zeolite and the polymer.



1. GİRİŞ ve AMAÇ

Kimya endüstrisinde proseslerden elde edilen ürünler genellikle bir karışım halinde olduğundan ayırma prosesleri kimya mühendisliği açısından çok önemlidir. 1970' lerde meydana gelen enerji krizi neticesinde ayırma proseslerine ait araştırmaların çoğu "etkin enerji kullanımı" politikasına yönelmiştir. Bunun doğal sonucu olarak da membran teknolojisi son yıllarda hızlı bir ilerleme göstermiştir.

Membran ayırma sistemleri gerek faz değişimi gerektirmeden ayırmayı sağlamaları ve enerjiyi daha etkin kullanmaları, gerekse daha ucuz olmaları nedeniyle krayojenik destilasyon, adsorpsiyon ve absorpsiyon gibi geleneksel ayırma proseslerine kıyasla daha fazla ilgi çekmektedir. Ayrıca, membran sistemleri kontrolü kolay, modüler ve güvenilir olduğu için varolan endüstriyel proses ve ekipmanlara kolayca uyarlanabilirler [1,2].

Membran, genel olarak bazı bileşenlerin diğerlerine göre daha hızlı geçtiği, iki fazı ayıran seçici geçirgen bir bariyer olarak tanımlanabilir. Membranları, morfolojilerine, ayırma prensiplerine, itici güçlere göre sınıflandırmak mümkündür. Membranlarla ilgili ilk difüzyon çalışmaları, 1748 yılında su ve şarabı hayvan barsağı kullanarak ozmos ile ayırmayı başaran Fransız Abbe Nollet'e aittir [3]. İlk modern membran ise Loeb ve Sourirajan' ın [4] aynı zamanda kendi adları ile de anılan bir teknikle hazırladıkları asimetrik polimerik membranların keşfedilmesiyle ortaya çıktı. Daha sonra elde edilen bu asimetrik selüloz asetat membran ters ozmoz prosesinde kullanılarak tuzlu suyun tuzundan arındırılmasıyla ilk endüstriyel uygulaması yapıldı. 1977' de ilk büyük ölçekli ticari gaz ayırma uygulaması endüstriyel gaz akımlarından hidrojenin geri kazanılmasıyla Monsanto firması tarafından gerçekleştirilmiştir. Günümüzde endüstriyel membran uygulamaları, organik çözücülerden su giderme veya organik karışımların ayrılması, havadan oksijen veya azot eldesi, hidrojenin karbon monoksit, metan veya azottan, karbondioksitin doğal gazdan ayrılması gibi endüstriyel gaz karışımlarının ayrılması, molekül büyüklüğüne bağlı olarak çözünmüş iyon veya moleküllerin ayrılması v.b. olarak sayılabilir.

Membranlarla sıvı-sıvı veya katı-sıvı karışımlarının ayrılması gelişimini tamamlamış ve endüstriyel olarak yaygınlaşmış prosesler olduğu halde gaz ayırma membranları ticari olarak istenilen düzeyde uygulama alanı bulamamıştır. Geleneksel sistemlere olan üstünlüklerine rağmen membran gaz ayırma proseslerinin endüstriyel boyutta birçok alanda yaygınlaşamamasının nedeni günümüzde mevcut polimerik membranların gazlara karşı seçici geçirgenliklerinin düşük olmasıdır.

Yoğun polimerik membranlarda gaz taşınımı membran kalınlığı boyunca kimyasal potansiyel farkına dayanan çözünme-difüzyon prensibine göre gerçekleşir. Bu tür membranlarda gaz önce membran malzemesinde çözünür yani membran malzemesi tarafından adsorplanır. Daha sonra adsorplanan gaz bir konsantrasyon gradyeni boyunca membrandan difüze olur ve membranın ürün tarafından desorplanır. Dolayısıyla çözünme-difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanır; a) çözünme veya adsorpsiyon, b) hareketlilik veya difüzivite. Bir membranın ayırma özellikleri geçirgenlik katsayısı (P) ve seçicilik (α) ile tanımlanır. İdeal bir ikili karışım için seçicilik ise karışımdaki bileşenlerin saf gaz geçirgenlik katsayılarının oranı olarak tanımlanır. Difüzivite (D) küçük moleküllü gazlar için yüksektir, çünkü moleküllerin mobilitesi fazladır. Çözünürlük (S) ise en çok yoğunlaşabilen molekülden yanadır. Membran içinde hareket edebilecek molekül sayısı çözünen molekül sayısına bağlı olduğundan geçirgenlik bu iki faktörün toplam etkisi tarafından belirlenir. Bu iki faktörün toplam etkisinin iki gaz için de birbirine yakın olması ayırmayı zorlaştırır.

Çözünme-difüzyon membranları gaz ve organik buharların ayrılması ile pervaporasyon proseslerinde kullanılır. Ancak çözünme-difüzyon tipi membranlarda hem yüksek seçicilik, hem de yüksek geçirgenlik gösteren polimerler mevcut değildir. Genellikle yüksek geçirgenlik gösteren polimerler düşük seçicilik gösterirken, yüksek seçicilik gösteren polimerler düşük geçirgenlik gösterirler. Yoğun polimerik membranların gaz geçirgenlikleri polimerin kauçuksu veya camsı oluşuna göre değişir. Polimerin hangi fazda olduğu, polimer malzemesinin camsı geçiş sıcaklığına (T_g) bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, polimer kauçuksu davranış gösterirken bu sıcaklığının altında camsı davranış gösterir. Camsı polimerler gaz ayırmada kauçuksu polimerden daha yüksek bir seçicilik gösterirken düşük geçirgenlik özelliğine sahiptirler.

25 yıldan daha fazla bir zamanda, birçok polimerlerin gaz ayırma özellikleri ölçülmüş ve araştırmaların büyük bir kısmı ilk jenerasyon polimerlerden daha yüksek

geçirgenlik ve seçiciliğe sahip polimerlere yönelmiştir. Robeson [5] yoğun bir literatür çalışması sonucunda endüstriyel olarak ayrılması önemli olan O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/N_2 v.b. gaz karışımlarının geçirgenlik verilerini grafiğe geçirerek bu gaz çiftlerinin geçirgenlik/seçicilik ilişkisini ortaya koyan grafikler elde etmiştir. Çeşitli camsı ve kauçuksu polimerlere ait veriler ile hazırlanan bu grafiklerde her gaz çifti için bir üst sınır doğrusu olduğunu ve mevcut polimerik membranların bu üst sınır doğrusunun altında seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu grafiklere göre bir polimerik membranın seçiciliği yüksekse geçirgenliği düşük, geçirgenliği yüksekse seçiciliği düşük olmaktadır. Freeman [6], genellikle üst sınır doğrusunun eğimini camsı polimerlerin belirlediğini empirik parametreler kullanarak göstermiştir. Ayrıca üst sınır doğrusunun üzerinde kalan ve ticari uygulamalarda istenilen özellikleri kapsayan alana bugüne dek ancak karbon adsorbanların ve zeolitlerin çıktığı bilinmektedir. Fakat ne yazık ki bu malzemeler kullanılarak kusursuz olarak, tek parça halinde ve geniş yüzey alanına sahip membranlar hazırlanamadığı için henüz kullanım alanı bulamamışlardır.

Çeşitli yöntemlerle polimerlerin ayırma performansını arttırmak mümkündür. Araştırmaların bir kısmı membran malzemesi olarak yeni polimerlerin sentezlenmesine yönelmiştir. Diğer bir yöntem de membran malzemesinin ayırma özelliklerini seçimli olarak kontrol edebilecek polimer karışımlarının kullanılmasıdır. Ayrıca membran malzemesi olarak kullanılan polimerin modifikasyonu, membranın yüzey alanının kusursuzlaştırılması ve geniş yüzey alanına sahip olması için yürütülen çalışmaların yanı sıra, membran matrisi içerisine zeolit ve karbon moleküler elek gibi adsorban dolgu maddeleri veya silika ve metal oksitler gibi inert dolgu maddeleri katarak seçiciliği ve geçirgenliği artırma yolunda çalışmalar da yapılmaktadır.

Çözünme-difüzyon membranlarında polimer matrisi içine karbon veya zeolit katılarak, polimerlerin işlenebilme özelliği ile adsorbanların moleküler elek ve/veya adsorpsiyon özelliğinin birleştirilmesiyle, yüksek taşınım hızlarına, aynı zamanda yeterince yüksek bir seçicilikle ulaşılabilir. Karbon adsorbanlar için kesin bir gözenek büyüklüğü verilemez, moleküler boyutta aralıklardan bahsedilebilir. Ayrıca kapalı gözenek yapıları nedeniyle katkı malzemesi olarak kullanımları uygun değildir [7]. Adsorbanlar arasında moleküler boyuttaki kanallarıyla şekil seçici zeolitlerin özel bir yeri vardır. Doğal veya sentetik olarak elde edilebilen zeolitler düzenli gözenek yapıları, geniş iç yüzey alanları, değişebilen katyonları ve moleküler düzeydeki şekil ve boyut seçici özellikleri ile son yılların en fazla araştırılan malzeme gruplarından

biri haline gelmiştir. Petrol ve kimya endüstrisinde zeolitler, iyon değıştirici, adsorban ve katalizör olarak çeşitli uygulama alanları bulmuşlardır.

Polimer matrisine zeolit katarak, doğru zeolit/polimer kombinasyonu sağlandığı takdirde, yüksek ayırma performansına sahip gaz ayırma membranları üretilebileceği bilinmektedir. Ancak bu tip membranlar polimer/zeolit arayüzeylerinde seçici olmayan kusurlar içermemeli, ve polimer ve zeolit aynı bileşene karşı seçici olmalıdır. Zeolit katkılı polimerik membranlar üzerine yapılan çalışmalar 25 yıllık bir geçmişe dayanmasına rağmen zeolit katkılı polimerik membranlarda taşınım mekanizmalarının henüz iyi anlaşılamayan tarafları mevcuttur.

Belirli bir gaz ayırma problemi için uygun zeolit/polimer çiftinin seçilebilmesi zeolit katkısının taşınım esnasındaki rolünün iyi bilinmesini gerektirir. Bu konuda bugüne kadar yapılmış çalışmalarda iki farklı teori ortaya atılmıştır. Bunlardan birincisi zeolitın moleküler elek davranımı gösterdiği [8] diğeri ise zeolitın adsorpsiyon seçiciliğinin ön planda olduğunu [9] iddia etmektedir. Literatürde söz konusu bu iki etkiyi birbirinden ayırabilen veya bir tanesinin etkin olduğunu gösterebilen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu tezin genel amacı özellikleri belirli zeolitlerin polimer matrisine katılmasının çözünme-difüzyon tipi polimerik membranlarda seçici adsorpsiyon ve difüzyon hızına etkilerini araştırmak, zeolit katkılı polimerik membranlarda gazların taşınım mekanizmaları hakkında bilgi edinmek ve bu bilgiler doğrultusunda Robeson üst sınır doğrusunu yakalayabilecek yüksek ayırma performansına sahip membran malzemesi hazırlayabilmektir.

Bu amaç doğrultusunda önce zeolit katkı miktarına bağlı olarak hidrofilik zeolitlerde aktivasyon koşullarının ve katyon formunun, katkılı membranların gaz ayırma özelliklerine etkisi incelenecektir. Böylece uygun aktivasyon koşulu belirlenerek çalışmanın devamına uygulanacaktır.

Daha sonra bu çalışmada zeolit ile etkileşime girmeyecek, zeolit tarafından adsorplanmayan ve polar olmayan değışik kinetik çaplardaki asal gazların (He, Ne, Ar ve Xe) PDMS membranlardaki geçirgenliklerine, etkin gözenek çapları farklı olan ve kanal yapıları bilinen 3A, 4A, 5A, 13X, ZSM-5, silikalit-1 ve DAY zeolitlerinin katılmasının etkilerinin incelenmesi, elde edilen geçirgenlik değerlerinin söz konusu membranlar kullanılarak basit gazlar (O_2 , N_2 ve CO_2) için bulunan değerlerle

kiyaslanması ve böylece moleküler elek mekanizmasının etkin olup olmadığının araştırılması amaçlanmıştır.

Zeolit katkılı polimerik membranlarda gaz geçirgenliğinin, hem zeolit hem de polimerin karakteristik özelliklerine, zeolit-polimer arasındaki etkileşime ve zeolit katkı miktarına bağlı olduğu bilinmektedir [7,10]. Endüstriyel gaz ayırma uygulamalarında, ayırıcı membran tabakasının yeterince ince olarak hazırlanması ve daha fazla oranda zeolit katılmasını kolaylaştıracağı için mikron altı tanecik büyüklüğünde zeolitlerin polimerlere katılması söz konusu olacaktır. Ancak zeolit katkılı membranlarda zeolitlerin tane büyüklüğünün gaz geçirgenliğini nasıl etkilediğini gösteren bir çalışma henüz mevcut değildir. Bu çalışmada, ayrıca zeolit katkı miktarına bağlı olarak zeolit tane büyüklüğünün katkılı membranların gaz ayırma özelliklerine etkisi incelenmiştir. Buna bağlı olarak da zeolit/polimer arayüzeyindeki etkilerin önemi sorgulanmıştır.

Literatürde zeolit katkılı membranlar da dahil olmak üzere polimerik kompozit membranların ayırma özelliklerini tahmin edebilen çeşitli modeller mevcuttur [11-14]. Bu modeller etkin geçirgenliğin, polimer ve katkı malzemesinin ayrı ayrı geçirgenliklerinin ve hacim fraksiyonlarının bir fonksiyonu olduğu varsayımına dayanır ve polimer ile katkı malzemesi arasındaki faz etkileri bu modellerin hiçbirisi ile açıklanamaz. Katkı polimerik membranlarda zeolit ve polimer fazları arasında var olduğu düşünülen arayüzey etkisi üzerine bu tezde elde edilen deneysel veriler kullanılarak literatürde bir model geliştirilmiştir [15]. Etkin Ortam Teorisi (EMT) modeline dayanan bu yeni yaklaşımda zeolit/polimer arayüzey varlığının yanı sıra bu arayüzeyin hacim fraksiyonu ve geçirgenliği de hesaplamalara katılmıştır. Bu çalışmanın amacı önce zeolit katkılı PDMS membranlarında, var olduğu kabul edilen arafazın özellikleri hakkında daha fazla araştırma yapmak ve önerilen bu modelin geçerliliğini deneysel olarak araştırmaktır. Bu amaçla zeolit katkılı PDMS membranlar, zeolit etrafındaki arafazın görüntülenmesi için AFM, termal özelliklerinin belirlenmesi için DSC, azot adsorpsiyonu ile gözenek dağılımı (gözenek boyutu > 20 Å) belirlenmesi için BET analizleri ile karakterize edilecektir.

Zeolit katkılı polimerik membranlarda zeolit ve polimerin kendi özellikleri yanı sıra zeolit/polimer arafazının özelliklerinin de taşınımı etkileyen ve gaz ayırma özelliklerini belirleyen bir faktör olduğu düşünülmektedir. Daha önceki yaptığımız çalışmalarda [10,16] camsı bir polimer olan selüloz asetat içerisine zeolit 4A katıldığında geçirgenlik ölçümlerinde tutarsız sonuçlar elde edilmiştir. Membran

içerisindeki katkı miktarı arttıkça geçirgenlik değerlerinde astronomik artışlar elde edilirken, seçicilik değerlerinde ise büyük düşüşler gözlenmesi hazırlanan membranların seçici olmayan boşluklar içerdiğini işaret etmiştir. Camsı polimerlerle hazırlanan zeolit katkılı membranlarda zeolit/polimer arayüzeylerinde bağlanamama problemi ile karşılaşıldığı başka araştırmacılar tarafından da literatürde belirtilmektedir [7,17,18]. Zeolit katkılı camsı polimerlerle ayırma özelliklerinin artırılması için öncelikle zeolit/polimer arayüzeyindeki seçici olmayan bu boşlukların giderilmesi ve bağlanma probleminin çözülmesi gereklidir.

Belirli bir uygulamaya yönelik başarılı bir zeolit katkılı membran tasarımı için, ayırma özelliklerinin bulunmasında belirtilen arafazın ilave kütle taşınım direnci de göz önüne alınmalıdır. Dolayısıyla bu çalışmada son olarak, camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığına yakın ve aynı zamanda geçirgenliklerin PDMS' e kıyasla daha düşük olan polivinilasetat (PVAc) kullanılarak zeolit katkılı polimerik membranlar hazırlanacaktır. PVAc' nin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının çok üstünde olan diğer polimerlere kıyasla polimer zincirleri daha esnek olduğundan zeolite daha iyi tutunacağı beklenmektedir.

Bu tezin organizasyonu şu şekilde yapılacaktır. Bölüm 2' de membran esaslı gaz ayırma prosesleri hakkında genel bir bilgi verildikten sonra polimerik membranlarda gaz taşınım mekanizmaları anlatılacaktır. Daha sonra polimerik gaz ayırma membranlarında karşılaşılan zorluklar ve üstesinden gelebilecek stratejilere değinilecek ve bu stratejiler arasından özellikle tezin konusu olan adsorban katkılı membranlar üzerine gerçekleştirilen literatür çalışması sunulacaktır. Deneysel çalışmaların özetlendiği Bölüm 3' de, sadece hazırlanan membranların ayırma özelliklerini ve yapılarını belirlemede kullanılan yöntemlerden bahsedilerek, zeolit ve katkılı membran hazırlama ile karakterizasyon şartlarını içeren deneysel çalışmalar takibeden bölümlerin kendi içerisinde ayrıntılı olarak verilecektir. Farklı malzemeler kullanılarak hazırlanan tüm membranların ayırma özelliklerini belirlemede ortak olarak kullanılan gaz geçirgenlik ölçüm yöntemleri, geçirgenlik ölçüm cihazı ve geçirgenlik katsayısının hesaplanması ile morfolojik yapılarının ve özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan karakterizasyon yöntemleri hakkında ayrıntılı bilgi Bölüm 3' de sunulacaktır.

Zeolit katkılı polimerik membranlar üzerine yapılan bu çalışmada bulunan Bölüm 4, Bölüm 5, Bölüm 6, Bölüm 7 ve Bölüm 8, birbirinin üzerine inşa edilen ve dolayısıyla birbiriyle ilişkili, ancak kendi içerisinde birbirinden bağımsız bölümleri içermektedir.

Bölüm 4' de hidrofilik zeolitlerde aktivasyon koşullarının ayırma özelliklerine etkisi, Bölüm 5' de moleküler elek mekanizmasının etkinliğinin belirlenmesi, Bölüm 6' da zeolit tane büyüklüğünün gaz ayırma özelliklerine etkisi, Bölüm 7' de zeolit/polimer arayüzey varlığının araştırılması ve Bölüm 8' de ise camsı polimerlerle hazırlanan katkılı membranlarda zeolit/polimer arayüzeyinde bağlanma probleminin giderilmesi incelenmiştir. Son olarak Bölüm 9' da genel bir değerlendirme yapılarak, vargılarla birlikte çalışmanın devamı için öneriler sunulacaktır.



2. MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA LİTERATÜRÜ

2.1 Kapsam

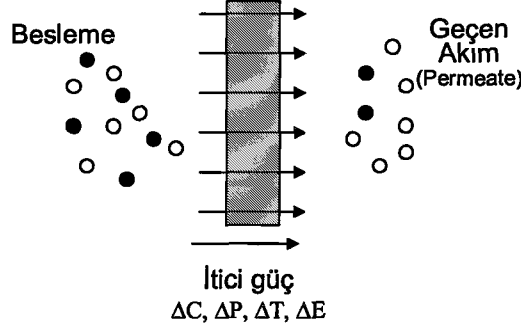
Membran ayırma prosesleri, doğal kaynakların geri kazanılması, çevre kirliliğinin önlenmesi ve enerji kazanımı bakımından destilasyon, adsorpsiyon, ekstraksiyon gibi klasik ayırma yöntemlerinin yanı sıra giderek önem kazanan temel işlemlerdendir. Membranlarla sıvı karışımlarının ayrılması oldukça eski olmasına rağmen membran esaslı gaz ayırma uygulamaları ancak 1980'lerden itibaren ticari olarak yaygınlaşabilmiştir. Çünkü bu tarihten sonra daha ekonomik olarak gaz karışımlarının ayrılmasını sağlayan yüksek seçiciliğe ve yüksek geçirgenliğe sahip ince membranların üretilme yöntemleri keşfedilmiştir. Yeni polimerlerin sentezlenmesi veya mevcut polimerlerin karışımlar haline getirilmesi, membran modüllerin daha iyi tasarlanması membran esaslı gaz ayırma yöntemlerinin son 20 yılda ilerleme göstermesini desteklemiştir. Bu tezde genel membran teknolojisi hakkında ayrıntılı bilgi verilmeyecektir. Literatürde bu konuda başvurulabilecek çok sayıda kaynak mevcuttur [19-29]. Bu bölümde sadece gaz ayırma prosesleri ile membran esaslı gaz ayırma konusu üzerinde yapılmış literatür çalışmaları ve tezin anlaşılabilmesini sağlayacak temel bilgiler sunulacaktır.

Bu bölümde önce gaz karışımlarının gerek klasik gerekse membran esaslı ayırma yöntemleri ile ayrılması hakkında kıyaslamalı bilgiler verildikten sonra bu karışımların ayrılmasında kullanılan polimerik membranlara değinilecektir. Daha sonra polimerik membranlarda gaz taşınımına ait teorik kavramlar üzerinde durulacaktır. Son olarak ta membran gaz ayırma teknolojisinde karşılaşılan sorunlar ve geliştirilen stratejiler tartışılacaktır.

2. 2 Membranlarla Ayırmaya Genel Bakış

Genel olarak membran, iki fazın arasında bulunan, bir sürücü kuvvet etkisi ile partiküllerin, moleküllerin veya iyonların büyüklük, şekil, kimyasal bileşim, elektriksel yük v.b. özelliklerine bağlı olarak seçimli geçişini sağlayan çok ince bir tabakadır.

Şematik olarak bir membran ayırma prensibi Şekil 2.1 de gösterilmiştir [21]. Şekilde de görüldüğü gibi birinci faz besleme veya üst akım fazı olarak nitelendirilirken ikinci faz permeat veya alt akım fazı olarak nitelendirilir. Ayırma, membranın besleme karışımında bir bileşenin diğer bileşenden (veya bileşenlerden) membran kesiti boyunca daha hızlı geçirme özelliğiyle gerçekleşir.



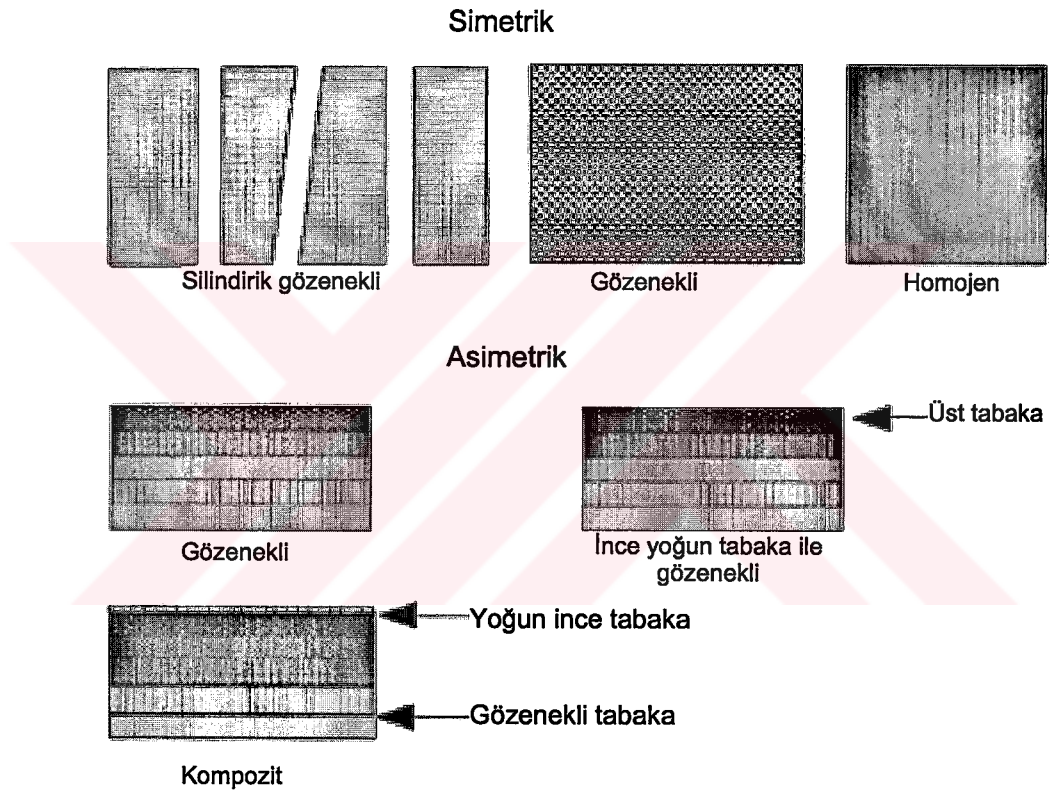
Şekil 2.1 Bir membranla ayrılmış ikili faz sistemi [21].

Membranlar ince veya kalın, doğal veya sentetik, organik veya inorganik, gözenekli veya gözeneksiz, yapıları homojen veya heterojen, membranlarda taşınım aktif veya pasif olabilirler. Pratikte kullanılan membranların yapılarına veya morfolojilerine göre sınıflandırılması Tablo 2.1 de sunulmuştur. Yapılarına göre membranlar genel olarak Şekil 2.2' de gösterildiği gibi simetrik veya asimetrik olabilirler. Yoğun simetrik membranlar, kalınlıkları 10 ile 200 μ arasında değişen ve kesit içerisinde geçirgenliğin sabit olduğu membranlardır. Yapılarındaki yoğunluktan dolayı yüksek ürün hızlarına sahip değildirler. [21,26]. Bu nedenle ticari olarak kullanım alanları sınırlıdır. Bu tip membranlar membran malzemesinin özelliklerini tespit etmek amacıyla daha çok laboratuvar çalışmalarında kullanılır. Asimetrik membranlar ise yüksek akış hızlarına ve yüksek seçicilik özelliklerine sahip olduklarından ticari olarak daha yaygındır. Bu membranlar, kalınlığı 0.1 ile 2 μ arasında değişen ince yoğun bir tabaka ile bu tabakayı destekleyen 50 ile 150 μ kalınlığında daha gözenekli taşıyıcı tabakadan meydana gelmektedir. Membranın ayırma özelliğini yoğun, gözeneksiz üst tabaka belirler [21]. Genellikle araştırma çabaları ayırıcı tabakanın daha ince ve kusur içermeyen üretilmesine harcanmaktadır. Kompozit membranlar ise asimetrik membranda olduğu gibi gözenekli bir taşıyıcı katman ile daha yoğun bir polimer tabakadan oluşur. Asimetrik membrandan farkı ise ayırıcı tabaka ile destek tabakası farklı polimerlerden üretilmesidir. Seçicilik ve geçirgenlikle kimyasal ve ısı kararlılık göz önüne alındığında, kompozit membranların avantajı optimum bir membran performansı elde etmek için her bir tabakanın diğerlerinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir [27]. Ancak bu tezde kompozit membran

terimi bundan farklı olarak, yoğun bir polimer faz içerisinde dağıtılmış adsorban fazını içeren membranlar için kullanılacaktır.

Tablo 2.1 Membranların yapılarına göre sınıflandırılması [7].

Simetrik	Asimetrik
Homojen (yoğun)	Yoğun üst ayırıcı tabaka, gözenekli destek tabakası
Gözenekli	Gözenekli
Silindirik gözenekli	Kompozit (gözenekli bir alt tabakanın üstünde ikinci bir malzemeden yoğun bir ayırıcı tabaka)



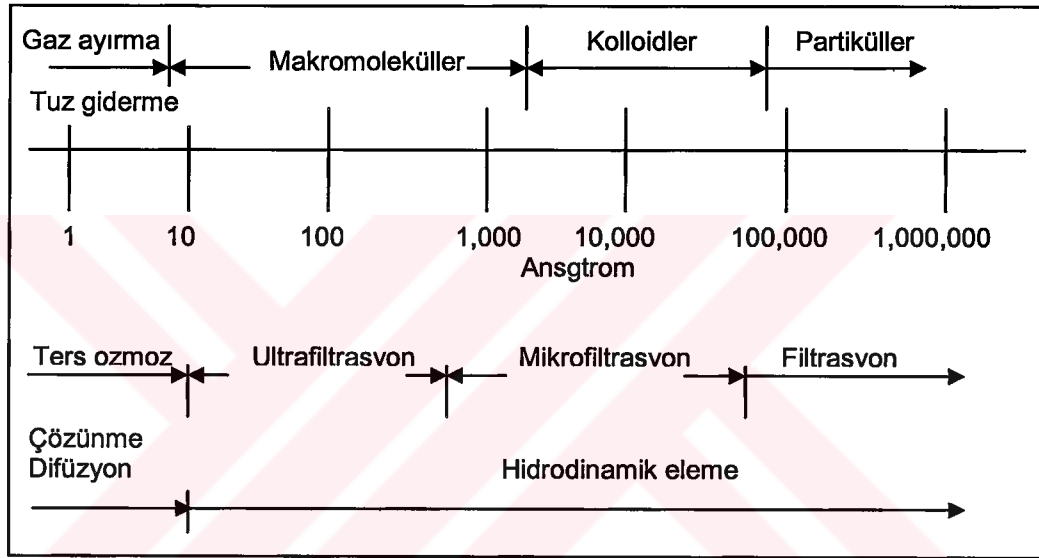
Şekil 2.2 Simetrik ve asimetrik yapıda membranların şematik olarak gösterilmesi [21]

Bir membranın içinden geçiş olabilmesi için membranın alt tarafı ile üst tarafı arasında bir kütle akışı olması gerekir. Bu kütle akışı bir itici güç ile sağlanır. Membran proseslerinde genel olarak üç tip itici güç söz konusudur: konsantrasyon farkı, basınç farkı, elektriksel potansiyel farkı. Membran ayırma proseslerinin itici güçlere göre sınıflandırılması Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2 Membran ayırma proseslerinin itici güçlere göre sınıflandırılması [21].

Basınç farkı	Konsantrasyon farkı	Elektriksel potansiyel farkı
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Eletrodiyaliz
Ultrafiltrasyon	Gaz ayırma	Elektro ozmoz
Ters ozmoz	Diyaliz	
	Sıvı membranlar	

Membranlar daha basit olarak moleküler düzeyde birer filtre sayılabilirler. Membran proseslerinin ayrılacak olan partiküllerin veya moleküllerin büyüklüklerine göre sınıflandırılması Şekil 2.3 de sunulmuştur [1].



Şekil 2.3 Membran ayırma proseslerinin partikül veya molekül büyüklüğüne göre sınıflandırılması [1]

Membranlar, ayırma prensiplerine göre de sınıflandırılabilirler: gözenekli membranlar, yoğun veya gözeneksiz membranlar, sıvı veya taşıyıcı membranlar. Birinci grupta membranın gözenek boyutları, ayrılacak moleküllerin büyüklüğüne göre belirlenir. Eğer molekül büyüklüğü membranın gözenek boyutundan yeterince büyükse yüksek seçicilikler elde etmek mümkündür. Bu tip membranlar büyük moleküllerin (emülsiyon damlacıkları ve proteinler gibi) bir çözücünden ayrılması gereken proseslerde (ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon) kullanılır. Bu membranlarda taşınım mekanizması bir çeşit eleme prensibine dayanır. İkinci grup membranlar aynı veya benzer büyüklükteki gaz veya sıvı moleküllerinin ayrılmasını sağlarlar. Ayırma özellikleri, ayrılacak madde ve membran malzemesi arasındaki affinite farkına ve membran içindeki taşınım hızları arasındaki farka göre (çözünme-

difüzyon modeli) belirlenir. Pervaporasyon veya gaz ayırma prosesleri bu prensibe göre çalışır. Son grupta ise gözenekli bir destek (genellikle bir mikrofiltrasyon membranı) içinde molekülleri ayırmadan sorumlu bir taşıyıcı sıvı faz içeren membranlar bulunur. Bu membranlarla yüksek seçiciliklere ulaşılabilir, ancak bu membranların stabilite problemi bulunmaktadır [7].

Membran proseslerinin daha verimli olarak çalışması için polimer uygunluğu, kirlenme, çalışma sıcaklığı, besleme basıncı, akış şekilleri gibi etkilerin yanısıra daha geniş yüzey alanlarını içeren uygun modül tasarımlarına da ihtiyaç vardır. Modül tasarımları genelde düz tabaka (flat sheet) ve borsal (tubular) olmak üzere iki tip membran konfigürasyonuna dayanmaktadır. Membran teknolojisindeki gelişmeler 1960' larda ticari olarak yaygınlaşmayı sağlayan düşük maliyetli yeni membran modüllerinin keşfedilmesiyle gerçekleşmiştir. En eski tasarım, basit bir filtrasyon teknolojisine dayanan düz çerçeve şeklinde levhalardır. Aynı zamanda membran alanını büyütme amacıyla çok sayıda ince tüp şeklinde membranlar içeren sistemler geliştirildi. Bu modüllerden levha-çerçeve modülü (plate and frame) küçük ölçekli veya laboratuvar uygulamalarında, borsal (tubular) sistemler de membran kirliliğinin önemli olduğu birkaç ultrafiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Ticari ölçekte maliyetleri oldukça fazla olan bu sistemler yerini spiral-sargı (spiral-wound) veya içiboş lif (hollow fiber) modüllerine bırakmıştır [21,26].

Levha-çerçeve ve spiral-sargı modülleri düz membran; borsal, kapiler, içiboş lif modülleri ise borsal membran konfigürasyonuna dayanılarak yapılmaktadır. Bir sistem tek bir modül içerdiği gibi birden fazla modül de içerebilir [1].

2. 3 Klasik Endüstriyel Yöntemlerle Gazların Ayrılması

Kimya endüstrisinde özellikle oksijen, azot, amonyak, klor, etilen ve propilen gibi gazların önemi büyüktür. Endüstriyel gazların üretim oranları ülkelerin gelişme durumuna göre değişmektedir. 1994 yılında bütün dünyadaki market hacmi endüstrileşmiş ülkelerde % 4, Asya' da %14 oranlarında beklenen yıllık büyüme hızı ile 26 milyon US dolardı [30].

Endüstriyel gazların çelik millerinden helium balonlarına kadar birçok kullanım alanı vardır. Taşıma maliyetleri gazların satış maliyetini önemli derecede etkileyeceği için üretileceği bölge ve taşıma şekli (sıvılaştırılarak veya gaz tüpleri olarak) çok

önemlidir. Esas olarak gaz karışımları bilinen dört teknolojik yöntemle ayrılırlar: distilasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, membran esaslı prosesler [31]. Bir gaz karışımını bileşenlerine ayırmanın çeşitli sebepleri olabileceği gibi genellikle gaz karışımlarından bir veya daha fazla atık gazların giderilmesi veya daha değerli komponentlerin ayrılması olarak iki grupta toplanabilir. Gazların saflaştırılması ünitelerinde atık gazların gaz akımlarındaki fraksiyonları az miktarlarda olduğunda tamamen veya kısmen bu gazların distilasyon veya krayojenik yöntemlerle kondanse edilmesi pahalı bir uygulamadır. Bu tip ayırmalar genellikle adsorpsiyon, absorpsiyon veya membran uygulamalarıyla gerçekleştirilir. Öte yandan değerli gazların geri kazanılarak zenginleştirilmesi için kondensasyon-distilasyon yöntemleri daha uygundur. Gazların istenilen saflık oranlarında üretilmesi, uygulanması gereken saflaştırma metodunu belirler. Örneğin gıda paketlenmesinde inert gaz olarak gerekli azot saflığı %99 oranındadır. Tıbbi amaçlı oksijen için havanın oksijence zenginleştirilmesi için %40 saflık yeterlidir. Eğer azot saflaştırılmasında %99.95 maksimum saflık yeterliyse membran prosesleri zenginleştirme için en ekonomik uygulamadır [32].

Kimya ve petrol endüstrilerinde distilasyon, sıvı karışımlarının ayrılmasında en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Eğer distilasyon işlemi ile gazların ayrılması isteniyorsa, çalışma sıcaklığı soğutucular yardımıyla ayrılması istenen gazın kaynama noktasının altına düşürülmelidir. Çok düşük sıcaklık (maksimum -93 °C) gerektiren bu proseslere krayojenik distilasyon denir. Havanın krayojenik distilasyon ile fraksiyonlarına ayrılması ve yüksek saflıkta oksijen, azot ve argon eldesi en yaygın kullanım alanıdır [33].

Kimya mühendisliğinde absorpsiyon, gaz-sıvı proseslerini, adsorpsiyon ise gaz-katı proseslerini içerir. Gaz absorpsiyonu, en eski gaz saflaştırma yöntemlerinden biridir. Bir gaz karışımında bulunan komponentlerden birini, bu gaz karışımını bir sıvı faz ile temas ettirerek gaz karışımından uzaklaştırma operasyonudur. Kütle akışı genellikle tek yönlüdür.

Kimya endüstrisinde absorplanması istenen gazlar genellikle azot oksitleri, klor, klorlu hidrojen ve diğer asidik komponentler olduğu için, absorpsiyon kulleri aside dayanıklı malzemelerden yapılmalıdır. Üstelik bu gazlar düşük basınçta olduklarından, gazın dolgu maddelerini geçişte karşılaştıkları direnç oldukça önemlidir. Basınç düşüşünün önemli derecede olmadığı durumda absorpsiyon, kampana raflı kulede yapılır. En yaygın olarak kullanılan ürün geri kazanım

uygulaması, su veya seyreltik sülfürik asit içinde SO_2 absorpsiyonu ile derişik sülfürik asit eldesidir. Saflaştırma işlemlerinden yakıt ve sentez gaz akımlarından H_2S ve CO_2 gibi asidik gazların giderilmesi en önemli uygulamalarından biridir [33].

Adsorpsiyon, gaz, buhar veya sıvının gözenekli bir katının dış yüzeyi ya da iç yüzeyi tarafından tutulmasıdır. Yüzeyde tutulan maddeye adsorbat, yüzeyde tutan maddeye ise adsorban denmektedir. İyi bir adsorbanın, adsorbat moleküllerinin girişine izin verecek yeterli genişlikte gözenekliğe sahip olması gereklidir [34]. Adsorpsiyon, diğer ayırma proseslerine göre daha az ekonomik olmasına rağmen yüksek ayırma yüzdesi sebebiyle daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Relatif uçuculuğu düşük ve birbirine yakın komponentleri içeren karışımları ayırmak önemli bir adsorpsiyon uygulamasıdır. Bir ekonomik ayırma prosesi için temel kriterler yüksek seçicilik, kapasite ve ömürdür [35].

Adsorpsiyon ile ayırmada üç mekanizma etkilidir. Bunlar sterik etkiler (moleküler elek), kinetik etkiler ve dengedir. Sterik etki mikro gözenekli yapılarda ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma farklı büyüklükteki moleküllerin ayrılmasında etkindir. Adsorban gözenekleri belirli moleküllerin gözeneklerine girmesine izin verip diğerlerine izin vermeyerek karışımların ayrılmasında moleküler elek rolü oynamaktadır. Sterik etki mikrogözenekli zeolitlerin ve anoloğu olan diğer moleküler elek malzemelerinin adsorban olarak kullanılmalarının en başta gelen nedenlerinden biridir. Örneğin zeolit 4A ve 5A moleküler elek özellikleriyle hidrokarbonların ayrılmasında yaygın olarak kullanılırlar.

Kinetik etki adsorplanan gazın gözeneklere girebilmesine fakat gözeneklerdeki adsorpsiyon merkezlerine farklı hızlarda ulaşabilmelerine dayanmaktadır. Ayırma sırasında farklı hızlardaki gazların adsorbanla kısa bir zaman periyodunda temas ettirilir. Bu kısa zaman süresince hızlı olan gaz adsorban üzerinde yavaş olan gaza oranla daha fazla birikir. Kinetik mekanizma ile ayırma sağlanan proseslerde fizibilite, daha hızlı gazın kütle transfer hızının yavaş olan gazinkine oranı olarak tanımlanan kinetik seçiciliğe dayanılarak yapılır.

Karışımların ayrılmasında etkin olan bir diğer faktör de denge seçiciliğidir. Her gazın yüzeyle farklı etkileşime girdiği düşünülürse ikili gaz karışımı adsorbanla dengeye geldiğinde yüzeyde farklı miktarlarda birikeceklerdir. Denge mekanizmasına dayanarak yapılan ayırma en çok kullanılan adsorpsiyon uygulamasıdır. İkili gaz karışımı için fizibilite termodinamik seçiciliklerin hesaplanması ile yapılır [31,36].

Bu etkiler gözönüne alındığında iyi bir adsorpsiyon uygulaması için adsorban seçimi çok önemlidir. Genelde tüm mikrogözenekli malzemeler (ticari kullanım alanı bulan odun kömürü, kalsine edilmiş kil demir oksit vb.) gaz ayırmada ve saflaştırmada kullanılabilir. Buna karşın günümüzde sayılı malzeme iyi kontrol edilmiş yüksek mikrogözenekleri ve büyük miktarlarda üretilibilmeleri ile adsorpsiyon uygulamalarında önemli yere sahiptirler [37]. Ticari olarak kullanılan adsorbanlar genellikle aktif karbonlar, silika jeller, aktif alumina ve sentetik zeolitler ve karbon moleküler elekler (CMS) olarak gruplandırılabilir.

Adsorpsiyon prosesleri adsorpsiyon ve desorpsiyon aşamalarının farklılıklarına bağlı olarak basınç salınımlı (PSA), vakum salınımlı (VSA) veya termal salınımlı (TSA) olmak üzere üç methodla gerçekleştirilir. Adsorpsiyon proseslerinin ekonomikliğini desorpsiyon adımı belirler.

Genel olarak gelişimini tamamlamış ve oturmuş klasik prosesler pahalı ve fazla enerji tüketen proseslerdir. Ancak bu prosesler de istenilen ürünleri yüksek saflık oranlarında elde etmek mümkündür. Tablo 2.3 bir katalitik dönüştürücüden çıkan gaz akımlarının değerlendirilmesinde kullanılan proseslerinin ürün saflık derecesine, kazanım verimine ve relatif ekonomisine göre kıyaslanması sunulmuştur [1]. Gaz ayırma uygulamalarında, spesifik bir ayırma için en uygun prosesin, en ekonomik şekliyle seçilmesi iyi bir mühendislik hesabı gerektirmektedir.

Tablo 2.3 Bir katalitik dönüştürücüden çıkan gaz akımlarının değerlendirilmesinde ürün saflık derecesine, kazanım verimine ve relatif ekonomisine göre ayırma prosesinin seçimi [1,38]

Proses	Ürün Saflılığı %	Ürün Kazanımı %	Relatif Yatırım Maliyeti	Relatif İşletme Maliyeti	Relatif Ürün Maliyeti
Krayojenik	97.5	96.0	1.44	1.22	1.06
Membran	96.9	89.4	1.00	1.17	1.09
PSA	99.9	86.0	1.40	1.00	1.00

* Besleme akımı 1.72 M Pa (250 psig) basınçta %75-85 hidrojen içerir.

2. 4 Membran Esaslı Gaz Ayırma

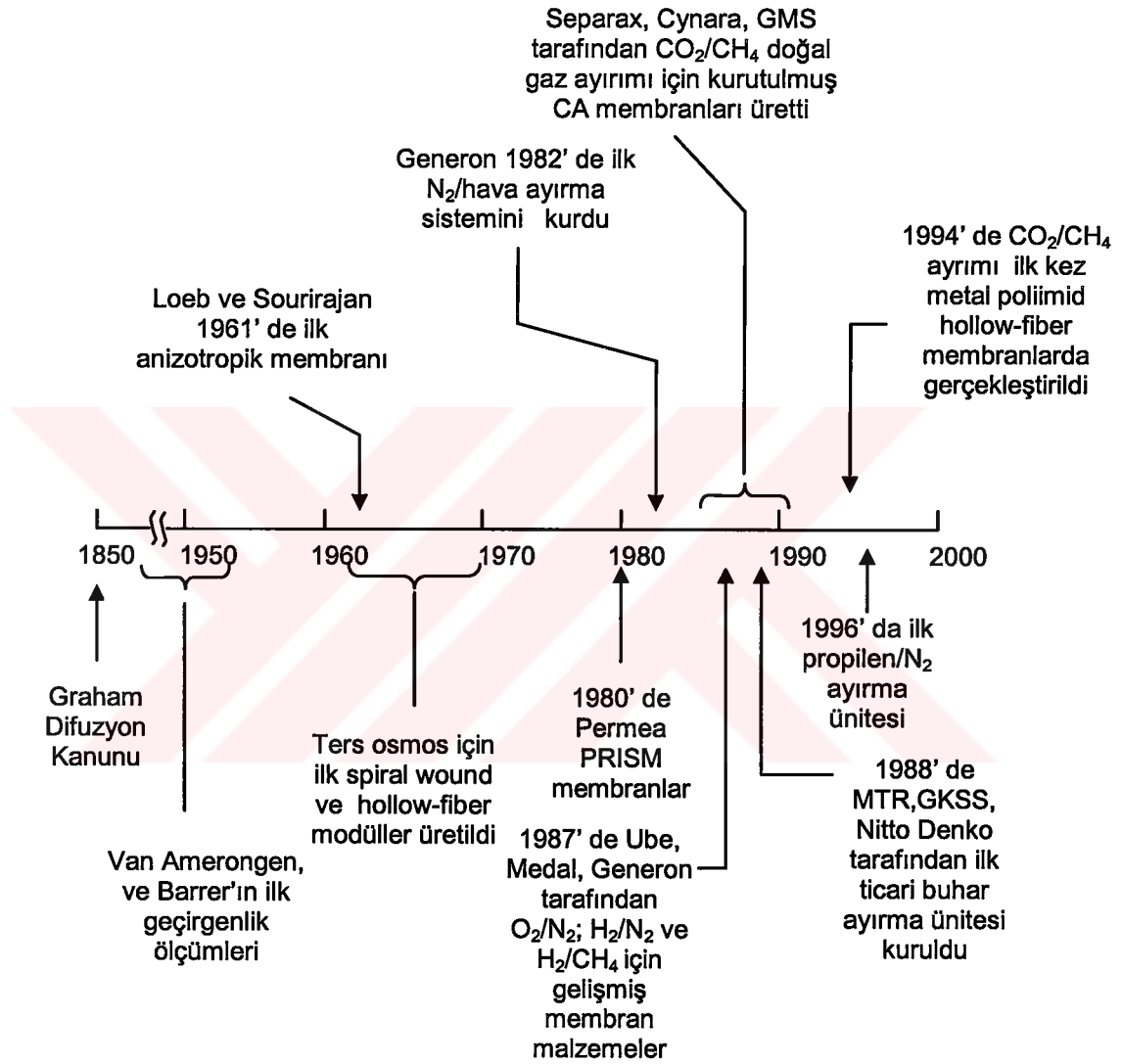
Membran esaslı gaz ayırma ile ilgili ilk çalışmalar 1830' da Mitchell tarafından rapor edilmiştir. Mitchel doğal kauçuk membranlardan gazların geçtiklerini ve her gaz için

akının farklı olduğunu ispatlamıştır [39]. 1866’ da Graham geçirgenlik prosesini anlamada ikinci önemli adımı atarak yoğun polimerik membranlarda geçişin çözünme-difüzyon mekanizmasına dayandığını ortaya koymuştur [40]. Graham doğal kauçuksu membranların kullanılmasıyla atmosferik havanın %21’ den %41 oranında oksijence zenginleştirilebileceğini göstermiştir. Ancak bu gelişmeler yeteri kadar ince membranların hazırlanamaması sebebi ile laboratuvar çalışmalarıyla sınırlı kalmış, ilk gerçek ticari uygulama atılımları 1960’ larda gerçekleşmiştir. 1960 yılında Loeb-Sourirajan [41] ters ozmoz prosesi için hazırladıkları asimetrik selüloz asetat membranlarını 1970 yılında gaz ayırma uygulamalarında kullanmışlardır [42]. Bu membranlar teknik olarak başarılı olmalarına karşılık küçük çaplı, tıp amaçlı oksijence zenginleştirilmiş hava üniteleri dışında kullanılmamışlardır.

1980’ lerin başında Monsanto membran esaslı gaz uygulama alanında bir devrim yaparak “yüzey kusurları kapatılmış” membran kavramını ortaya atmış, bu kavramı da ilk olarak silikon kauçuk ile kaplanmış polisulfon lifler üzerinde uygulayarak amonyak akımından H_2 gazını ayırmaya çalışmıştır [43,44]. Monsanto membran teknolojisine farklı bir yönden yaklaşmış ve membranın üzerini ince bir film tabakayla kaplama yoluna gitmiştir. Böylece asimetrik membranların yüzey kusurları giderilmiş ve kendine özgü çözünme-difüzyon seçiciliğine sahip yüzeyin altında gerçekleşen Knudsen difüzyonu ve viskoz akış elimine edilmiştir.

1988 yılında Monsanto havadan azotça zengin akımlar elde etmeyi başararak, yeni bir membran piyasaya sürmüştür. Bu membranlarda önceki sistemlere oranla verimlilik üç katına çıkarılmış, bu durum seçici tabaka kalınlığının azaltılması ile sağlanmıştır [19]. Günümüze kadar gaz ayırma proseslerinde genellikle polimerik membranlar kullanılmasına rağmen palladyum ve gümüş alaşımlarından yapılan membranlar da yüksek seçicilikleri ve mekanik dayanıklılıkları nedeniyle birçok araştırmaya konu olmuşlardır. Ancak şu ana kadar her iki membran türü de büyük ölçekli proseslerde ticari bir başarı elde edememişlerdir [45]. Membranların çoğunlukla yüksek seçiciliğe ve yüksek geçirgenliğe, kimyasal ve ısıl dayanıklılığa sahip olmaları ve uzun ömürlü olmaları istenir. Bu sebeple araştırmaların çoğu varolan polimerlerin modifikasyonlarına, yeni polimerik malzemelerin üretilmesine veya karbon veya zeolit gibi moleküler elek özelliği gösteren malzemelerin membran malzemesi olarak kullanılmasına yönelmiştir. Membranlarla gaz ayrılması teknolojisinin günümüze kadar süregelen gelişimi Şekil 2.4’ te gösterilmiştir.

Membranlarla gazların ayrılması, basit, kontrolü kolay, çevrim gerektirmeden sürekli olarak çalışabilmesi ve düşük yatırım ihtiyacı ile klasik geleneksel sistemlere kıyasla birçok uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca membranlar adsorpsiyon, krayojenik ve diğer gaz işleme teknolojileri ile birlikte kullanıldığında optimum ekonomikliğe erişmek mümkündür. Membran esaslı gaz ayırma proseslerinin başlıca kullanım alanları Tablo 2.4' de özetlenmiştir.



Şekil 2.4 Membran esaslı gaz ayırma proseslerinin tarihçesi [45].

İlk membran gaz ayırma sistemleri amonyak gazı akımlarından hidrojen ayrılmasında ve sentez gazlarında gerekli H₂/CO stokiometrik oranı ayarlama amacıyla kullanılmıştır. Amonyak üretimi sırasında çıkış gazı, reaksiyona girmemiş H₂ gazı içerir ve prosese geri beslenmesi gerekir. Amonyak ünitesinde açığa çıkan gaz karışımından değerli H₂'i ayırmak ve sentez için N₂/H₂ oranını ayarlamak için

membran proseslerinin kullanılması geleneksel yöntemlere göre daha ekonomiktir [38,46].

Hidrojen geri kazanımı ilk geniş ölçekli ticari membran uygulamalarındandır. Membran teknolojisi bu alanda krayojenik, katalitik ve basınç salınımlı adsorpsiyon prosesleriyle rekabet içindedir [47]. Diğer polimerik membran uygulamaları içerisinde en gelişmiş ticari membranlar, rafinerilerden H_2 geri kazanımı ve doğal gazdan CO_2 ' in giderilmesi için kullanılan camsı polimerik membranlardır [48]. Hidrojen daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olduğu için polimerik membranların kullanılmasıyla, CH_4 , CO , N_2 gibi yüksek süperkritik gaz moleküllerinden kolaylıkla ayrılabilir. Ancak her ne kadar hidrojen ayrışması polimerik membranlarla başarılı bir şekilde yapılsa da, daha yüksek seçicilik ve üretkenliğe sahip ve organik bileşiklere daha dirençli membranların kullanılması bu uygulamayı daha cazip kılacaktır [49]. Geleneksel membranların bir başka kusuru ise hızlı bir gaz olan hidrojenin düşük basınçlarda da geçişe devam etmesi nedeniyle prosese hidrojenin tekrardan sıkıştırılma maliyetinin de eklenmesidir.

Tablo 2.4 Membran Esaslı Gaz Ayırma Uygulamaları [7, 19, 38]

Gaz Karışımı	Uygulama	Ürünler
H_2/N_2	Amonyak üretim tesislerinde H_2 kazanımı	H_2
H_2/HC (Hidrokarbon)	Hidrojenasyon proseslerinden H_2 kazanımı	H_2
H_2/CO	Sentez gazında H_2 oranı ayarlama	H_2
O_2/N_2	Azotça zenginleştirilmiş hava, inert hava Oksijence zenginleştirilmiş yanma gazı Tıbbi amaçlı oksijen eldesi	N_2 (%95-98) O_2 O_2 (%45-50)
Asit gaz (H_2S, CO_2) / HC	Biyo ve doğal gazların saflaştırılması Gaz akımlarından H_2S giderilmesi	CH_4 H_2S
H_2O/HC $H_2O/Hava$	Doğal gazların kurutulması Havanın kurutulması	HC Kuru hava
$HC/Hava$ $HC(CH_4)/ N_2$	Hidrokarbon kazanımı Kirlilik Kontrolü Hidrokarbon (CH_4) kazanımı	Kazanılmış HC Temiz hava CH_4
He/HC He/N_2	Doğal gaz kuyularından helyumu ayırma Dalış için gerekli hava karışımından helyum kazanımı	He He

Yeraltı gazları CH_4 , CO_2 , N_2O_2 , H_2 , H_2S , H_2O (buhar) ve ppm ve ppb seviyesinde çeşitli koku veren gazlardan oluşmaktadır. Bu biyogazlardan CH_4 gazı, yaklaşık %50 konsantrasyonla en önemli enerji kaynağıdır. Gelecek yıllarda dünya enerji tüketiminin daha da hızlı bir şekilde artması beklenmekte, buna karşın küresel doğal kaynakların kazanımı oldukça yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir. Değerli kaynakların tüketilmesi ve küresel çevre kirliliğinin artması, üzerinde durulması gereken en önemli konudur. Fosillerin yanması karbondioksit ve asit gazlarının üretilmesine, ve bunun doğal sonucu olarakta atmosferde sera etkisine (greenhouse effect) ve asit yağmurlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Membran prosesleri asit gazların (CO_2 , H_2S) giderilmesi, doğal gazların kurutulması (H_2O giderilmesi) ve hidrokarbonların ayrılmasında önemli bir uygulamadır. Çünkü yeraltı gazları doğada, membran geçişi için gerekli bir sürücü kuvvet olan yüksek basınçta (tipik olarak 30-80 bar) bulunurlar. Geçen akım olarak en hızlı geçen komponentler CO_2 , H_2O , ve H_2S dir. Böylece CH_4 yüksek basınç tarafında, basınç düşüşüne uğramadan kalan akım olarak zenginleştirilir. Bu tip ayırma için ticari olarak çeşitli modüllerde membranlar mevcuttur. En çok kullanılanı polimiddan üretilmiş içiboş fiberler ve spiral sargılı selüloz asetat membranlarıdır [29]. Burada en önemli konu ayırımı gerçekleştirecek olan malzemenin seçiliğidir. Son zamanlardaki bilimsel araştırmalar, bazı camsı polimerik membranların yoğunlaştırılabilen organik bileşiklerle etkileşerek seçicilik ve verimlilik oranlarında ciddi düşüşlere sebep olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca CO_2 ' nin sisteme yüksek basınçla verildiği bazı uygulamalarda sistemlerdeki seçici yüzey tabakanın plastizasyona uğradığı bilinmektedir. CO_2 ile polimerik malzemenin arasındaki kuvvetli etkileşimler sonucu, malzemenin karakteristik özelliklerinde değişimler gerçekleşir. Birçok membran malzemesi matrisi içinde CO_2 ' i çözerek şişer ve CH_4 ' nın daha hızlı geçmesini sağlar. Sonuç olarak doğal gazın yükseltgenmesi, petrol ürünlerinin geri kazanım işlemlerinin zenginleştirilmesi, yeraltı gazların temizlenmesi v.b. membran ayırma uygulamalarında membranları daha çekici hale getirilmesi için plastize etkisi azaltılmalıdır. Dolayısıyla yüksek basınç gerektiren CO_2/CH_4 ayırma uygulamalarında ayırma gücü yeterince iyi olan membranların geliştirilmesi gereklidir. Literatürde plastizasyonla ilgili birçok çalışma olmasına rağmen [50-58] temel olarak tanımlanması ve plastize olan bir malzemenin hassas olarak ölçülmesi hala gerçekleştirilememektedir. Bu tip problemler, gaz ayırma membranların ticari anlamda yayılması karşısında ciddi engeller oluşturmaktadır [47].

Ayrıca doğal gaz rezervuarlarında az miktarlarda da olsa (%5-15) azot safsızlığı bulunduğundan N₂-hidrokarbon ayrılması da önemli bir membran ayırma uygulamasıdır.

Büyük ölçekli uygulamalarda doğal gaz ve havadan su giderebilmek için geniş bir uygulama potansiyeli vardır. Fakat ticari uygulama konusunda sadece birkaç başarılı birim tanınmaktadır [29]. Membranlarla havadan su giderme işleminin geleneksel proseslere göre avantajları vardır. Bu proses işletimi daha kolay, düşük enerjili, daha çevreci ve su buharından daha yüksek verimde ayrılmış gaz üretmeye imkan sağlayan bir ayırma işlemidir [49]. Bununla birlikte rekabette olduğu diğer uygulamalarla karşılaştırıldığında membranlar dış etkilere, kirlenmelere ve çok karbon içeren organik bileşiklere karşı hassastırlar.

Olefin ve parafinlerin ayrılması petrokimya endüstrisi için önem taşıyan bir prosestir. Günümüzde bu işlem genellikle distilasyonla gerçekleştirilmektedir. Ancak distilasyon işlemi çok fazla sermaye ve enerji gerektiren bir proses olduğu için olefin ve parafinlerin membranlarla ayrılması enerji tasarrufu açısından önem taşımaktadır. Bu uygulamada kullanılan membranlar önemli taşıyım özellikleri gösterirler, fakat yeterince kararlı değildir ve plastizasyon burada da önemli bir sorundur [47].

Dünya çapında üretimi yapılan kimyasallar arasında oksijen üçüncü, azot ise beşinci sıradadır. Bu gazlar genellikle daha öncede belirtildiği gibi havanın krayojenik distilasyonu elde edilmektedir. Günümüzde oksijen gazı pazarına distilasyon (%99,99 saflık) ve vakum salınlı adsorpsiyon (%95 saflık) hakimdir [47]. Gaz ayırma membranlarıyla havanın azot veya oksijenle zenginleştirilmesi en eski uygulama olmasına rağmen ancak son birkaç yılda hızlı olarak gelişmektedir. Günümüzde Monsanto Prism modülleriyle havadan saf azot eldesi oturmuş bir prosestir ve ayırma işlemi genellikle hazır bulunabilir ve kolay işlenebilir olması nedeniyle standart bir polisülfon (PS) veya polifenilenoksit (PPO) malzemelerinden üretilmiş içi boş lif membranlar kullanılarak yapılmaktadır [21,22, 26,29].

İlk oksijen/azot ayırma sistemleri poly(4-metil-1-penten)(TPX) membranlarla O₂/N₂ seçiciliği yaklaşık olarak 4 olarak elde edilmekteydi. 1990' lara kadar %95 azot içeriği isteyen birkaç alan için bu seçicilik yeterliydi. Daha sonraları Generon, Praxair ve Medal firmaları 6-8 O₂/N₂ seçiciliği veren yeni ticari polimerler piyasaya sürdüler ve bu polimerlerle %99 azot saflığına erişilmesini sağlayarak özellikle birçok sıvı azot kullanıcıları için maliyeti düşük bir alternatif sundular. Bu uygulama günümüzde

azot üretim kapasitesinin üçe katlanmasına ve bütün dünyada 5000-10000 azot tesislerinin kurulmasına sebep oldu [45].

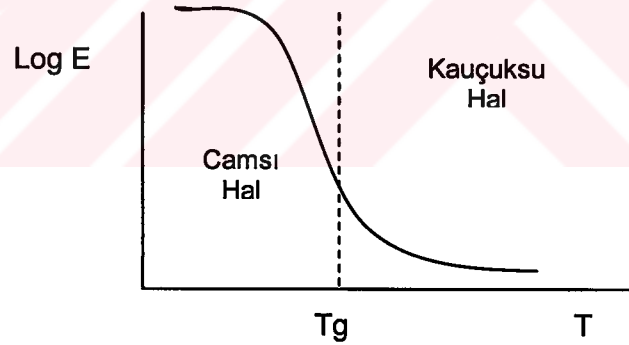
Bugünkü ticari membranlarla yaygın olarak kullanılan polimerlerle ancak 3.5-5.5 O_2/N_2 seçiciliklerine ulaşılabilen, azotça zengin hava akımı en fazla % 99.5 saflıkta elde edilirken, oksijen zengin hava akımı %30-45' lerde kalmaktadır [38]. Tahminlere göre azot üretiminin % 30' u membranlarla yapılmaktadır. Bu alana polimerik membranlar hakimdir ve bu alanda önemli açığı kapatmaya devam edeceklerdir [5]. Azot için çok yüksek saflık gerektirmeyen birçok endüstriyel ve ticari uygulamalar var olduğundan, membranlar bu uygulamalar için idealdir. Örneğin bozulan gıda maddelerinin depolanması ve nakliyesi esnasında inert atmosferde tutulması için % 99 saflıkta azot yeterlidir. Oksijen ayırımı için ise kullanılan membranların ayırma faktörleri yükseltilebilirse membranla oksijen ayırma prosesleri karlı bir duruma gelebilir. Günümüzde membranlarla düşük saflıkta oksijen üretimi daha çok küçük çaplı tıbbi oksijen üreticileriyle özellikle birkaç Japon firmasıyla sınırlıdır.

Tek aşamalı membran prosesleri yerine çok aşamalı sistemler kullanılarak saflıklar artırılabilir. Örneğin gaz ayırma membranlarında iki veya üç kademeli proseslerle %99.95 saflıkta azot elde etmek mümkündür. Ancak düşük seçicilikle yüksek saflıkta gaz üretimi, diğer gaz ayırma yöntemlerine göre enerji ihtiyacını ve üretim maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca yüksek saflıkta ürün kolaylaştırılmış taşıma membranlarıyla da elde edilebilir. Ancak bu yöntem yeni gelişen bir teknolojidir ve ticari olarak PSA ile rekabet edebilecek düzeyde değildir [2].

2.5 Membran Yapımında Kullanılan Polimerler

Belirli bir uygulama için membran malzemesi seçimi farklı kriterlerin gözönüne alınmasını gerektirir. Polimer seçimi gözenekli membranların (mikro/ultrafiltrasyon) ayırma performansı açısından o kadar önemli değildir, fakat bu seçim kesinlikle kimyasal ve ısı kararlılık, adsorpsiyon ve ıslanabilirlik gibi yüzey özelliklerini etkiler. Bunun tersine yoğun membranlar söz konusu olduğunda seçilen polimerik malzemeler, özellikle bu polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristalitesi membranların ayırma performansını etkileyen en önemli parametrelerdir. Bu parametreler, zincir elastikiyeti, zincir etkileşimi, ve molekül ağırlığı gibi yapısal faktörlerle belirlenir.

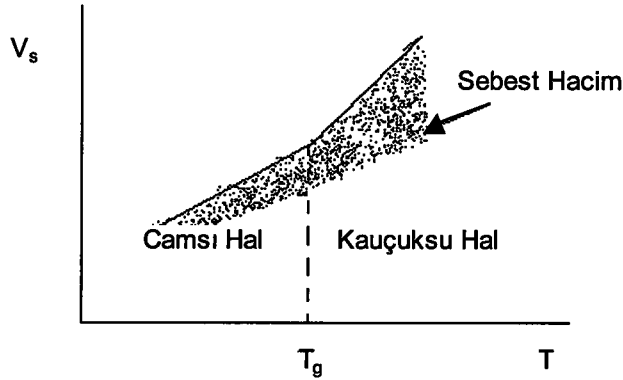
Gözenekli olmayan polimerik membranların gaz ve buhar geçirgenlikleri polimerin kauçuksu veya camsı oluşuna göre değişir. Bu hal sınırı camsı geçiş (T_g) sıcaklığıyla belirlenir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimerler kauçuksu davranış gösterirken bu sıcaklığın altında camsı özellik gösterirler. Kristalinite düzenli ve sert çarpaz bağ yapısını ifade eder ve arttıkça moleküllerin çözünürlüğü azalır ve taşınım hızları düşer. Çünkü moleküller geçiş için kristal yapı yerine amorf bölgeyi tercih ederler. Amorf bir polimer ısıtıldığında, polimerin camsı halden kauçuksu hale geçtiği bir sıcaklık görülür. Şekil 2.5 amorf bir polimerin gerilim modülündeki (E) değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak göstermektedir. E gerilim modülü için karakteristik bir parametredir. Camsı halde polimer zincirlerinin hareketi çok sınırlıdır, çünkü segmentler ana zincir etrafında dönemezler. Sıcaklık arttıkça yan zincirler veya ana zincir etrafındaki birkaç segment hareketlenebilir. Ancak polimer yoğunluğunun azalmasından dolayı bu hareketlenme sınırlı bir marjinal değişimdir. Ancak camsı geçiş sıcaklığında ısı enerjisi, zincirler arasındaki etkileşimin üstesinden gelebilecek kadar yüksektir. Bunun için camsı geçişi belirleyebilecek önemli parametreler zincir elastikiyeti ve zincir etkileşimidir. Camsı geçiş sıcaklığında polimerin yanında spesifik hacim, spesifik ısı, kırılma indisi ve geçirgenliği gibi bütün fiziksel özellikleri değişir [21].



Şekil 2.5 Amorf bir polimer için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gerilim modülü (E) [21].

Bir polimerin spesifik hacmi (V_s) ile serbest hacminin (V_F) sıcaklıkla ilişkisi Şekil 2.6 de gösterilmiştir. Spesifik hacim, başlangıçta 0 K' de içiçe geçmiş moleküllerin termal genleşme ile yarattıkları hacim veya daha basit olarak camsı polimerlerin yapısında bulunan zincirlerinin tam olarak hareket edemedikleri ve moleküllerin dolduramadığı mikroböşlukler olarak tanımlanır. Camsı bölge geçiş sıcaklığının üzerinde ise zincirlerin hareketliliği sıcaklıkla artar ve mikroböşlukler yok olur. Serbest hacim kavramı azot, helyum ve oksijen gibi etkileşime girmeyen küçük moleküllerin taşınımını anlamak için çok önemlidir. Organik buhar ve sıvılar gibi

etkileşime giren penetrantlarda ise segmentlerin hareketi penetrant konsantrasyonuna bağlıdır.



Şekil 2.6 Amorf bir polimer için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak spesifik hacmi [21].

Kauçuksu polimerler, yüksek derecede zincir mobilitesine sahiptirler ve içlerinde gazların çabuk çözünmesini sağlarlar. Bunun bir sonucu olarak, bir gaz ve bir kauçuksu polimerin arasında çözünürlük dengesinin kurulması için geçen süre difüzyon için geçen süreye kıyasla daha kısadır. Örneğin, O_2 'nin silikon kauçuk içinde geçirgenliği (610 Barrer), camsı bir polimer olan poliakrilonitrilin içindeki geçirgenliğinden (0.0002 Barrer) 1 milyon kat büyüktür [59].

Camsı polimerler gaz ayırmada kauçuksu polimerden daha yüksek bir seçicilik gösterirken düşük geçirgenlik özelliğine sahiptirler. Ancak, son 10 yıla kadar kabul edilen bu durum poliviniltrimetilsilan (PVTMS) ve homologları ile diğer bazı camsı polimerlerin sentezlenmesi ve gaz geçirgenliklerinin incelenmesi sonucu değişmiştir. Günümüzde ise hem en az geçirgen (poliakrilonitril) hem de en çok geçirgen (poli-1-trimetilsil-1-propin, PTMSP) polimerler camsı polimerlerdir. Camsı polimerlerin gaz taşınımındaki bu değişimler, serbest hacimlerin yapısal organizasyonuna, doğasına ve değerine bağlı olarak ifade edilebilir. Gerçekte camsı polimerin camsı geçiş sıcaklığı ne kadar yüksekse serbest hacmi de o kadar fazladır. Yeh modeline göre camsı polimerler düzenli ve düzensiz yapılarıyla heterojen bir yapı sergilerler. Çok yüksek geçirgenliğe sahip camsı polimerler çok geçirgen kauçuksu polimerlerin seviyesinde serbest hacim fraksiyonuna sahip olabilirler. Bu serbest hacim dengede olmayan (non-equilibrium) bir doğadadır ve camsı polimerde içiçe geçmiş mikrogözenekli bir ağ şeklindedir [60]. Özellikle yüksek camsı geçiş sıcaklığına (azot atmosferinde 335 °C) sahip PTMSP, ana zincir etrafında dönmeyen segmentlere, düşük çarpışma enerjisi yoğunluğu ve

şekillendirilme verimine (packing efficiency) ve dolayısıyla diğer hidrokarbon esaslı polimerler içerisinde en yüksek serbest hacme sahiptir. Ayrıca diğer camsı polimerler içinde PTMSP en yüksek geçirgenlik ve en düşük seçicilik (özellikle O_2/N_2 seçiciliği) gösteren bir polimerdir. Robeson ve arkadaşları [61] membran ayırma polimerleri olarak kullanılan PTMSP polimerinde dahil olduğu yüksek performanslı polimerler üzerine ayrıntılı bir çalışma yayınlamışlar ve yüzey modifikasyonlarıyla PTMSP polimerinin gaz geçirgenlik özelliklerini arttırılabileceğini göstermişlerdir.

Kauçuksu polimerlerden özellikle polidimetilsiloksan PDMS sentetik polimerler içerisinde gazlara ve buharlara karşı gösterdiği yüksek geçirgenlikten dolayı gaz ayırmada potansiyel membran malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Yüksek geçirgenlik, bu polimerin siloksan ($-SiO-$) bağlarının esnekliğinden dolayı geniş serbest hacme sahip olmasından kaynaklanmaktadır. PDMS' in seçiciliğinin düşük olmasına rağmen havanın ayrılması, özellikle oksijence zengin hava eldesinde uygulama alanına sahip olduğu bilinmektedir. Birçok araştırmacı tarafından PDMS' in çeşitli gaz ve buharlar için çözünürlüğü, difüzyonu, gaz taşınım mekanizmaları, zincir modifikasyonları incelenmiştir [62]. PTMSP ve PDMS, biri camsı diğeri kauçuksu polimer olmalarına rağmen gaz difüzivitesinde ve hareketlilik seçiciliğinde ilginç bir benzerlik gösterirler. PTMSP' nin yüksek geçirgenliği diğer camsı polimerlerle kıyaslandığında birkaç mertebe daha yüksek difüzyon katsayısından, PDMS' le kıyaslandığında yüksek gaz çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. Tablo 2.5' de PTMSP ve PDMS polimerleri için N_2 , O_2 , CO_2 ve CH_4 difüzyon, çözünürlük ve geçirgenlik katsayıları, Tablo 2.6' de ise O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri için difüzyon ve çözünürlük seçicilikleri ile toplam seçicilikler sunulmuştur. Tablolardan da görüldüğü üzere polimer matrisleri büyüklükleri birbirinden farklı moleküllerin difüzyonlarına göre ayırt edilemezler. Bu davranış iki polimerin de sahip olduğu yüksek serbest hacminin bir sonucudur [62].

Literatürde bulunan çok sayıdaki çalışma [63-66] polimerik membran malzemesinin özellikleri ile geçirgenlikleri arasındaki ilişkiyi çeşitli bağıntılarla açıklamaya çalışmıştır. Bu bağıntılar kullanılarak tahmini geçirgenliklerin hesaplanabilmesi yeni polimerlerin geliştirilmesinde oldukça önemlidir. Bu bağıntılar hem gazın hem de polimerin doğal yapısını, ve ikisi arasındaki etkileşim faktörünü göz önüne alan grup katkılarının kullanıldığı hesaplama yöntemlerini içermektedir.

Tablo 2.5 PTMSP ve PDMS polimerleri için N₂, O₂, CO₂ ve CH₄ difüzyon, çözünürlük ve geçirgenlik katsayıları [62].

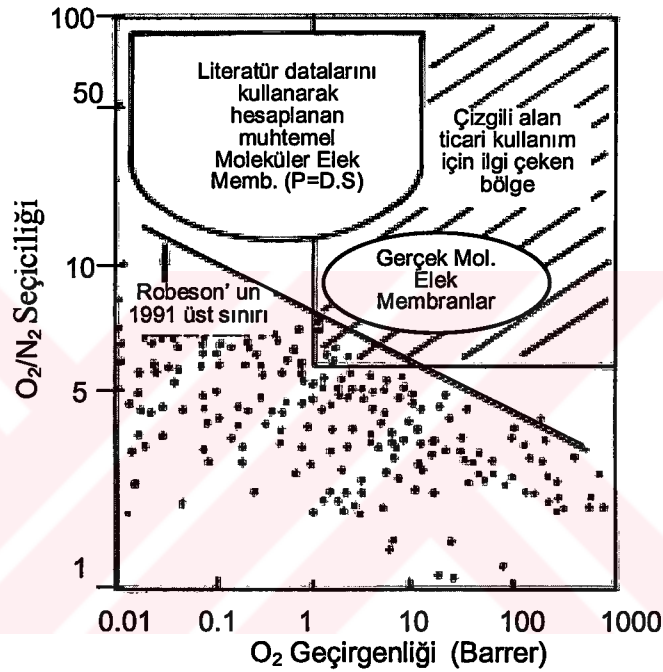
Penetrant Gaz	$P \times 10^8$ [cm ³ (STP).cm/s.cm ² .cmHg]	$D \times 10^5$ [cm ² /s]	$S \times 10^2$ [cm ³ (STP). cm ³ (polim.).cmHg]
Camsı polimer PTMSP, [-CH ₃ C=CSi(CH ₃) ₃ -], T=30 °C			
N ₂	49.7	3.50	1.42
O ₂	77.3	4.66	1.66
CH ₄	130	2.64	4.92
CO ₂	280	2.64	10.59
Kauçuksu polimer PDMS, [-(CH ₃) ₂ SiO-], T=35 °C			
N ₂	4.7	4	0.118
O ₂	9.6	3.97	0.242
CH ₄	14.3	2.45	0.591
CO ₂	45.5	2.63	1.74

Tablo 2.6. PTMSP ve PDMS polimerlerinde O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ gaz çiftleri için difüzyon ve çözünürlük seçicilikleri ile toplam seçicilikler [62].

Polimer	Sıcaklık T, °C	Seçicilik		
		Toplam	Difüzyon	Çözünürlük
PTMSP	30	P_{O_2}/P_{N_2} 1.56	D_{O_2}/D_{N_2} 1.33	S_{O_2}/S_{N_2} 1.17
PDMS	35	2.04	0.99	2.05
PTMSP	30	P_{CO_2}/P_{CH_4} 2.15	D_{CO_2}/D_{CH_4} 1.00	S_{CO_2}/S_{CH_4} 2.15
PDMS	35	3.18	1.07	2.94

25 yıldan daha fazla bir zamanda, birçok polimerlerin gaz ayırma özellikleri ölçülmüş bütün araştırma çabaları ilk jenerasyon polimerlerden daha yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahip polimerlere yönelmiştir. Robeson [5] yoğun bir literatür çalışması sonucunda endüstriyel olarak ayrılması önemli olan O₂/N₂, H₂/N₂, He/N₂, H₂/CH₄, CO₂/CH₄ v.b. gaz karışımlarının geçirgenlik verilerini grafiğe geçirerek bu gaz çiftlerinin geçirgenlik/seçicilik ilişkisini ortaya koyan grafikler elde etmiştir. Şekil 2.7 çeşitli polimerler için oksijen geçirgenlik katsayısına karşılık, O₂/N₂ seçiciliğini log-log grafik şeklinde göstermektedir. Genelde yüksek O₂ geçirgenliğine sahip polimerler düşük O₂/N₂ seçicilikleri gösterirken, düşük geçirgenliğe sahip polimerlerin yüksek seçiciliklere sahip olduğu görülmektedir. Şekil 2.7' de O₂/N₂ ayırımı için gösterilen grafik Robeson grafiği olarak bilinir ve CO₂/CH₄, H₂/N₂ ayırımı gibi çeşitli gaz ayırma uygulamaları için benzer grafikler hazırlanabilmektedir. Bütün bu grafiklerde lineer bir üst sınır doğrusu bulunmaktadır. Koros v.d. [67,68] Robeson' un rapor ettiği verileri kullanarak bu grafikleri modifiye etmiştir. Çapraz çizgili bölge oksijen-azot

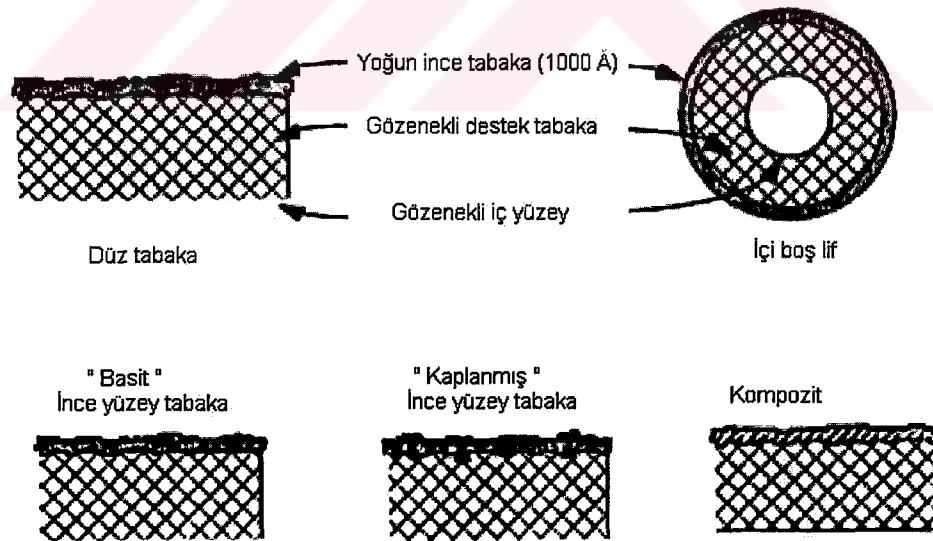
ayırımı için ticari açıdan önemli olan bölgeyi göstermektedir. Bu bölgenin oluşturulmasında günümüzde yaygın olarak kullanılan 1.2 Barrer O_2 geçirgenliği ve 6 O_2/N_2 seçiciliği gösteren polisülfon ince tabaka membranların ayırma özelliği baz alınmıştır. Ampirik olarak belirlenen bu üst sınır doğrusunun üzerindeki alana bugüne kadar ancak karbon adsorbanların ve zeolitlerin çıktığı bilinmektedir. Fakat ne yazık ki bu malzemeler de henüz kusursuz, tek parça halinde ve geniş yüzey alanına sahip membranlar olarak hazırlanamamaktadır. Günümüzde membran araştırmaların önemli bir kısmı üst sınır doğrusunu yakalayabilecek yüksek seçiciliğe ve yüksek geçirgenliğe sahip polimerler geliştirmeyi hedeflemektedir.



Şekil 2.7 O_2/N_2 seçiciliğinin O_2 geçirgenliğine göre değişimi [5,68].

Camsı polimerler daha iyi seçiciliğe sahip oldukları halde, düşük akış hızlarından dolayı endüstriyel uygulamalarda yoğun homojen (simetrik) filmler olarak üretilemezler. Membran üreticileri tarafından ticari membran malzemesinin hem geçirgenliğinin hem de seçiciliğinin yüksek olması istenir. Gaz ayırma endüstrisinde kullanılan çözünme-difüzyon membranları genellikle asimetrik yapıdadırlar. Asimetrik membranlar da genellikle 1960 yılında Loeb ve Sourirajan [4] tarafından tanıtılan yaş-faz dönüşüm yöntemleriyle hazırlanırlar [69-73]. Asimetrik membranlar, gözenekli bir taşıyıcı katman üzerinde daha yoğun bir polimer tabakasının oluşturulması ile elde edilirler. İnce olan yoğun tabaka ayırmayı sağlar. Gözenekli yapı ise membranın fiziksel dayanıklılığını artırır.

Optimum membran özellikleri ancak asimetrik bir membranın ayırıcı tabakasının inceltmesi ve bu tabakanın kalınlığı boyunca hiçbir kusur içermemesi ile elde edilebilir. Loeb-Sourirajan tipi asimetrik membranlar $0.1 \mu'$ dan daha ince kalınlığa sahiptir. Ancak hazırlanışları sırasında hava kabarcıkları, toz gibi elimine edilmesi zor sebeplerle bu ince tabaka küçük kusurlar içerebilir. Asimetrik membranlardaki bu tip seçici olmayan mikrogözenekler, ultrafiltrasyon (UF) ve ters ozmoz (RO) gibi sıvı ayırma operasyonlarını etkilemez, ancak gaz ayırma uygulamalarında oldukça önemlidir. 1980 yılında Monsanto firması tarafından Prism® membran sistemi ortaya atılarak gaz ayırma membranlarında önemli bir çıkış yapılmıştır. Monsanto-Prism® sistemi polisülfondan hazırlanmış, yüzey kusurlarını gidermek amacıyla silikon kauçuk gibi daha geçirgen çok ince bir polimerle kaplanmış, asimetrik yapıda içi boş lif membranlardan oluşmuştur. Bu kaplama yeterince inceltirilerek, seçici-g geçirgen tabakanın özelliklerini değiştirmeden, sadece mikrogözenekleri tıkar ve gaz moleküllerinin gözenekler arasından Knudsen akışına engel olurlar. Henis ve Tripodi [43,44] tarafından geliştirilen yüzey kusurları kapatılmış membran yöntemi Monsanto firması tarafından 1981 yılında piyasaya sürülmüştür. Şekil 2.8' de görüldüğü gibi bugün bir çok gaz ayırma membranlarında çeşitli şekillerde daha gözenekli bir destek tabakası üzerinde daha yoğun ve ince ayırıcı tabakadan oluşan asimetrik membranlar kullanılmaktadır.



Şekil 2.8 Şematik olarak gaz ayırmada kullanılan asimetrik membran tipleri [74].

2.6 Membran Esaslı Gaz Ayırma Proseslerinin Ayırma Prensipleri

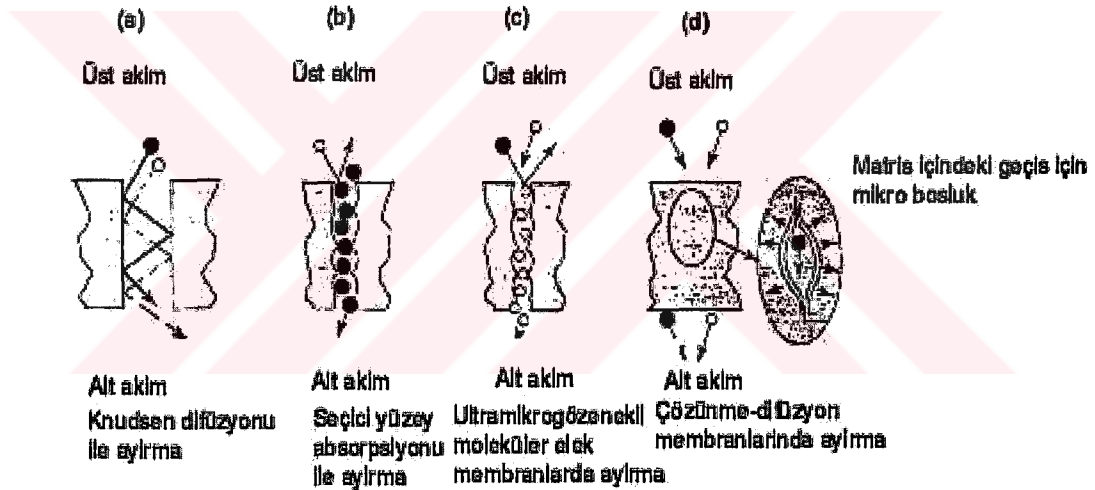
Membran esaslı gaz ayırma esas olarak konsantrasyon farkına dayanan bir prosestir. Belirli bir basınçta bir gaz karışımı belirli bir besleme debisinde membran içinden geçirildiğinde, geçirgenliği yüksek bileşen membranın daha düşük basınçlı tarafına geçerken (permeat veya geçen akım) diğer bileşen yüksek basınçlı tarafta kalacaktır (kalan akım). Genel olarak seçici membranlar içindeki gaz ve buhar taşınımı dört mekanizma ile gerçekleşir [48]:

- Knudsen difüzyonu
- Yüzey difüzyonu ile seçici yüzey adsorpsiyonu
- Ultramikrogözenekli moleküler elek mekanizması
- Çözünme-difüzyon mekanizması

Şekil 2.10' de bu mekanizmalar şematik olarak gösterilmiştir. Knudsen difüzyonu 50-100 Å büyüklüğünde gözenekleri olan membranlarla gerçekleşir. Bu mekanizmada daha hızlı hareket eden düşük molekül ağırlıklı gaz gözenek duvarlarına çarparak hız kazanır ve difüzyon gerçekleşir (Şekil 2.9.a). Gözenek duvarlarına çarpma oranı, penetran molekül ağırlığı oranının kareköküne eşittir ve bu durumda ayırma faktörü iki gaz bileşenin molekül ağırlıklarının oranının karekökü ile ters orantılıdır (F , ayırma faktörü= $1/(M_A/M_B)^{1/2}$). Bu mekanizma molekül ağırlığında küçük farklar olduğunda anlamlı bir ayırma yapamaz. Knudsen difüzyonu düşük seçiciliklerinden dolayı, izotop zenginleştirme dışında ticari olarak rağbet görmezler.

Seçici yüzey adsorpsiyonu membranında, daha çok yoğunlaşabilen gazlar özellikle hidrokarbon buharları için yüzey adsorpsiyonu, gözeneklerin iç yüzeyinde gerçekleşir. Bu tip ayırmalar özellikle buhar/gaz ayırımı için kullanılır. Çünkü daha çok yoğunlaşan polar moleküller (buharlar), önce yüzeyde adsorplanır ve membran boyunca düşük basınç tarafına doğru yüzey difüzyonu ile taşınır ve daha az yoğunlaşabilen, küçük moleküllerin (gazların) Knudsen difüzyonuna engel olarak yüksek basınç tarafında kalması sağlanır (Şekil 2.9.b). Böylelikle daha çok yoğunlaşabilen, daha büyük moleküle sahip bileşenlere karşı yüksek seçicilik elde edilebilir. Bu tip nanogözenekli seçici yüzey adsorpsiyon membranına ait çalışma Rao ve Sircar [75] tarafından rapor edilmiştir. Gözenek büyüklükleri 5-7 Å olan membranlar polivinilidenin karbonizasyonundan yapılmıştır. Seçici yüzey adsorpsiyon membran malzemesi olarak sıkıştırılmış karbon peletler, Vycor camı alumina, silika ve büyük gözenekli zeolitler de verilebilir.

Ultramikrogözenekli moleküler elek membranlarda ayırma 7 Å dan daha küçük gözenek büyüklüğüne sahip karbon moleküler elek (CMS) ve zeolit membranlarla yapılır. Bu tip membranda ayırma esas olarak en küçük molekülün yüksek difüzyon hızına sahip olmasına göre gerçekleşir (Şekil 2.9.c). Fakat adsorpsiyon özellikleri O₂ ve N₂ (3.46 ve 3.64) gibi birbirine çok yakın büyüklükteki moleküller için de kullanılabilir. Laboratuvar ölçekli uygulamalarda oldukça yüksek geçirgenlik değerlerine sahip bu membranlar, katı bir yapıdadırlar. Bu yapıları sayesinde, yüksek basınç veya sıcaklık gibi elverişsiz koşullardaki çalışmalarda polimerik membranlarda görülen plastikleşme moleküler elek membranlarında görülmez, membranın kararlı yapısı bozulmaz. Günümüzde etkin olarak kullanılan en ince moleküler elek membranının kalınlığı polimerik membranda olduğu gibi yaklaşık 0.1 µ' dir. Kırılgan yapıları ve üretim maliyetlerinin çok olması nedeniyle bu membranların henüz ticari olarak kullanılması gerçekleşmemiştir.

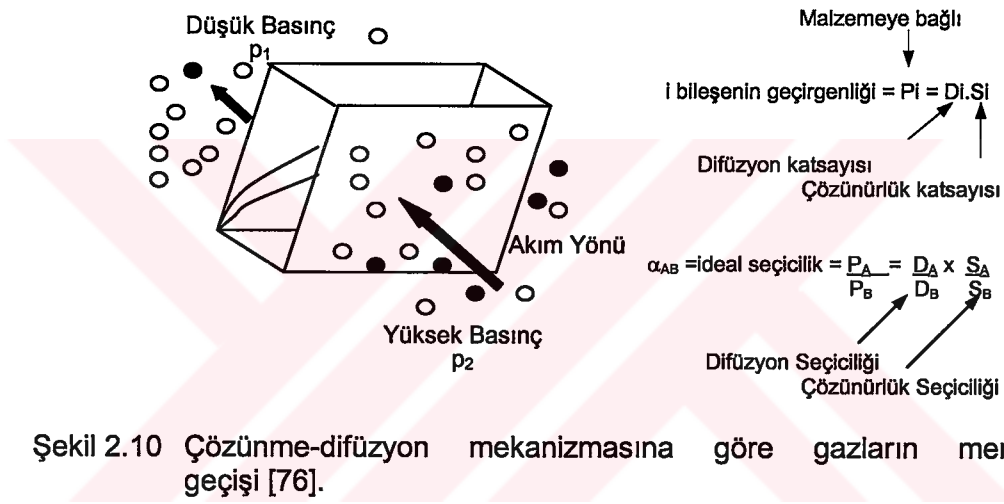


Şekil 2.9 Seçici membran esaslı gaz ve buhar ayırımı için dört genel mekanizma [48].

Yüksek performans gösteren polimerik membranlarla gaz ayrılması çözünme-difüzyon mekanizmasına dayanmaktadır. Değişik kimyasal yapıdaki polimerlerin sentezlenmesi (poliimid, PET, PVC, Naylon, PDMS, doğal kauçuk vb.) çeşitli gazların difüzyon katsayılarının ve çözünürlük oranlarının kontrol edilebilmesine izin vermektedir (Şekil 2.9.d). O₂ ve N₂ gazları veya hekzan ve heptan buharları gibi birbirine yakın büyüklükte moleküllere sahip karışımların daha yüksek verimle ayrılması ancak yoğun polimerik çözünme-difüzyon membranlarıyla sağlanabilir. Çözünme-difüzyon mekanizması bir sonraki bölümde geniş bir şekilde anlatılacaktır.

2.7 Çözünme-Difüzyon Mekanizması

Günümüzde kullanılan gaz ve buhar ayırma ile pervaporasyon membranlarının çoğu 1866 yılında Graham [40] tarafından önerilen çözünme-difüzyon prensibine göre ayrırırlar. Bu membranlarda gaz önce membran yüzeyi boyunca adsorplanır, yani malzeme içinde çözünür (Şekil 2.10). Daha sonra adsorplanan gaz bir konsantrasyon gradyenti boyunca membran kesitinde difüze olur ve en sonunda membranın ürün tarafından desorplanır. Dolayısıyla kütle transfer hızının, membranın iki tarafı arasındaki konsantrasyon farkına bağlı olduğu çözünme difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanır: (1) Gaz moleküllerinin polimer tarafından seçici adsorpsiyonu (çözünürlük) (2) Çözünmüş gaz moleküllerinin membran kesiti boyunca hareketliliği (difüzyon).



Bir membran boyunca gaz moleküllerinin taşınımı Fick Kanununa (eşitlik 2.1), göre gerçekleşir ve gaz molekülleri için yatışkın halde molar akı,

$$N_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.1)$$

olarak verilir. Burada $\partial c_i / \partial x$ konsantrasyon gradyenini, D_i ise difüzyon katsayısını gösterir.

Gazların membrana difüzyonu sırasında kütle transfer hızı, membrandaki konsantrasyon gradyenti ile değişir. Konsantrasyon, ideal durumlarda basınç farkı ile orantılı olarak arttığından çözünürlük (S) sabit kalır. Henry Kanunu'na uyan bu tip sistemlerde, beslenen gazın, membran matrisi içindeki kısmi basıncı (p_i) ile konsantrasyonu (c_i) arasındaki ilişki lineerdir:

$$c_i = S \cdot p_i \quad (2.2)$$

Difüzivite küçük moleküllü gazlar için yüksektir çünkü bu moleküllerin hareketliliği fazladır. Çözünürlük ise en kolay yoğunlaşabilen molekülden yanadır. Termodinamik bir parametre olan çözünürlük, denge koşullarında membran tarafından adsorplanan ve membrana nüfuz etmiş bileşen miktarıdır. Difüzivite, gazın membran içinden ne kadar hızlı geçtiğini gösteren bir kinetik parametredir. Membran içinde hareket edebilecek molekül sayısı çözünen molekül sayısına bağlı olduğundan geçirgenlik bu iki faktörün toplam etkisiyle belirlenir.

$$\text{Geçirgenlik (P)} = \text{Çözünürlük (S)} \times \text{Difüzyon (D)} \quad (2.3)$$

Böylece bir membranın geçirgenlik katsayısı, sabit sıcaklıkta birim zamanda, birim basınç farkında birim membran alanından geçen gazın miktarı olarak tanımlanabilir ve birimi Barrer' dır ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}$) [77].

Kararlı akış şartlarında bu iki kanun birleştirildiğinde geçirgenlik,

$$P = \frac{N \cdot \ell}{(p_1 - p_2)} \quad (2.4)$$

Burada besleme tarafındaki ($x=0$) gazın kısmi basıncı p_1 , ürün tarafındaki ($x=\ell$) basınç p_2 ve membran kalınlığı ℓ ile gösterilmiştir. Eşitlikten görüldüğü üzere gazın membran içindeki geçirgenliği P , membran kalınlığı ile ters, basınç farkı ile doğru orantılıdır .

Geçirgenlik moleküllerin polimer filmleri içinden geçişini tanımlar ve geçirgenlik katsayısı P ,

$$P = \frac{(\text{membrandan geçen madde miktarı}).(\text{film kalınlığı})}{(\text{membran alanı}). (\text{zaman}).(\text{film boyunca basınç düşüşü})} \quad (2.5)$$

ile tanımlanır. Geçirgenlik katsayısı polimerin hem kimyasal yapısı hemde morfolojisi ile değişir. Yoğunluk, polimer yapısındaki serbest hacmin bir ölçüsüdür. Yoğunluk ve kristalinite arttıkça geçirgenlik azalır.

Bir membranin ayırma özellikleri geçirgenliği ve seçiciliği ile ifade edilir. A ve B gibi ikili bir gaz karışımında membranin ideal seçiciliği, saf gaz geçirgenliklerinin birbirine oranıdır [76]. İdeallik durumunda ve permeat basıncı 0' a yakinken bir gaz karışımı için yapılan geçirgenlik deneyinde belirlenen ayırma faktörü ideal seçiciliğe eşittir.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.6)$$

veya

$$\alpha_{AB} = \frac{[D_A]}{[D_B]} \times \frac{[S_A]}{[S_B]} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte P_A ve P_B ikili bir karışımında A ve B nin geçirgenliklerini ifade eder. Hareketlilik seçiciliği ve çözünürlük seçiciliği birbirine yakın değerler aldıklarında ayırma zorlaşır. Gaz karışımlarının kullanılması durumunda ise gerçek seçicilikler elde edilecektir. Saf gazlarla ölçülen ideal seçicilik, gerçek seçicilikten her zaman büyüktür. Özellikle gaz karışımının camsı polimerlerdeki geçirgenliği, gaz-gaz, gaz-polimer etkileşimlerinden, karışımın beslemedeki oranlarından etkilenmektedir [78].

$$\alpha_{GERÇEK} < \alpha_{IDEAL} \quad (2.8)$$

Küçük molekül boyutuna ve yüksek kritik sıcaklığa sahip gaz molekülleri daha yüksek geçirgenliğe sahiptirler. Küçük molekül boyutuna sahip moleküller membran içinde daha büyük difüzyon katsayısı, yüksek kritik sıcaklıktaki moleküller ise daha yüksek çözünürlük verirler. Gazlar içinde en yüksek difüzyon katsayısına sahip H_2 ile yüksek çözünürlüklü CO_2 ' in ayrılması difüzyon seçiciliğinin baskın olmasından dolayı kolaydır. Diğer yandan kritik sıcaklığı ortam sıcaklığına yakın olan, yüksek çözünürlük ve düşük difüziviteye sahip CO_2 ile H_2 ' nin ayrılması difüzyon ve çözünürlük seçiciliklerinin yakın olmasından dolayı zordur [20].

Kritik sıcaklık, molekül boyutları birbirine yakın olan gazların ayırımında önem kazanır. O_2/N_2 ayırımında kritik sıcaklığı 154 K olan O_2 , N_2 ($T_c=126$ K) göre daha kolay yoğunlaşabilir ve çözünürlüğü azotunkinden fazladır. Böylece benzer hareket seçiciliğine sahip moleküllerin ayrılması, çözünürlük seçiciliğiyle sağlanabilir. Ancak süperkritik gazların ayrılması gerektiği bazı uygulamalarda yüksek çözünürlüğe sahip polimerler, özellikle polimer camsı halde ise, yapısını bozarak (plastize etkisi) hareket seçiciliğinin kaybına sebep olur ve çözünürlük esaslı ayırma uygun

olmayabilir [2]. Çözünürlük seçiciliği gaz ayırmada bir diğer kontrol eden faktör olmasına rağmen, selüloz asetat membranlarıyla CO₂ ayırımı hariç, birçok ayırmada membran malzemesinin seçici geçirgenlik özelliği hareketlilik seçiciliğine bağlıdır [48,79].

Basit gazların polimerler içindeki çözünürlükleri çok düşük olduğundan Henry Kanunu, difüzyon katsayıları sabit kabul edildiğinden Fick Kanunu ile idealize edilebilirler. Ancak organik buhar ve sıvıların polimer matrisiyle olan etkileşimleri, yüksek çözünürlük özelliklerinden dolayı ideal kabul edilemezler ve yukarıda bahsedilen iki kurala da uymazlar. Bu durumda hem çözünürlük hem de difüzyon katsayısı konsantrasyonun bir fonksiyonu haline gelir. Yüksek çözünürlük polimer zincirinin esnekliğini arttırdığından difüzyon katsayısını da etkileyerek geçirgenliğin artmasına, seçiciliğin azalmasına sebep olur. Birbirleriyle etkileşebilen polimer ve moleküllerde, difüzyon katsayıları genel olarak çok yüksektir. Bu şekilde difüzyon katsayısı, konsantrasyon artışıyla artar. Böylece molekül boyutu ayırmada önemini bir ölçüde yitirmiş olur [21].

2.8 Gazların ve Sıvıların Polimerler İçinde Çözünme ve Difüzyonları

Tek komponentli sistemlerde, bir gazın veya sıvının bir polimer içinde çözünmesi (adsorplanması) gaz ve sıvının basıncı, aktivitesi ve polimerle olan etkileşimine bağlıdır.

Düşük basınçlarda kauçuksu polimerde, polimer ile çok az etkileşen gazlar için çözünme Henry kanunu ile tanımlanır. Bu ilişki basınç yerine aktivite kullanılması halinde polimerle az etkileşime giren sıvı ve organik buharlar için de geçerlidir.

$$c_i = k_D \cdot p_i \text{ (gazlar için)} \quad (2.9.a)$$

$$c_i = k_D \cdot a_i \text{ (sıvılar ve organik buharlar için)} \quad (2.9.b)$$

Burada k_D , Henry sabitini ($\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{bar}^{-1}$) göstermektedir.

Daha yüksek basınçlarda ve aktivitelere komponentler polimerle güçlü bir şekilde etkileşime girerler. Organik buhar ve sıvıların, polimerdeki çözünürlükleri Flory-Huggins termodinamiği ile tanımlanabilir [21]. Bu teoriye göre, yapıya giren moleküllerin polimer matrisi içindeki aktiviteleri,

$$\ln a_i = \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) = \ln \phi_i + \left(1 - \frac{V_i}{V_p} \right) \cdot \phi_p + \chi \cdot \phi_p^2 \quad (2.10)$$

şeklindedir. Bu eşitlikte P_i , i bileşenin buhar basıncını, P^0 , doymuş buhar basıncını, ϕ_i , i bileşenin hacimsel oranını, V_i , i bileşenin molar hacmini (m^3/kmol), χ , Flory-Huggins etkileşim parametresini ifade eder.

Bu durumda çözünmeyi etkileşim parametresi belirler. Bu parametre büyük değerler aldığı ($\chi > 2$), polimer ve beslenen ürün molekülleri arasında etkileşim zayıftır. Buna karşın $0.5 < \chi < 2$ değerleri arasında olduğunda etkileşim güçlüdür ve bu nedenle geçirgenliğin yüksek olması beklenir [21].

Bir gaz karışımının polimerik membranlardaki geçirgenlik davranışı iki farklı modelle açıklanır:

- dual-mode adsorpsiyon modeli (the Dual-mode sorption model)
- serbest hacim modeli (the free-volume model)

Eğer geçiş sistemi camsı bölge içinde gerçekleşiyorsa, geçirgenlik davranışı dual adsorpsiyon modeli ile analiz edilebilir, eğer kauçuksu polimer söz konusu ise taşınım serbest hacim modeline göre açıklanır [80].

İdeal sistemlerde difüzyon ve çözünürlük katsayısı konsantrasyona bağlı olmadığından adsorpsiyon izotermi lineerdir. Polimerdeki gaz konsantrasyonu uygulanan basınçla doğru orantılı olarak artar (Şekil 2.11.a) Bu davranış genellikle kauçuksu polimerlerden basit gazların geçişi ile gözlenir. Camsı polimerde adsorpsiyon izotermi güçlü etkileşimlerden dolayı lineerlikten saparak bir eğri şeklini alır ve bu eğri dual-mode adsorpsiyon modeli ile açıklanır. (Şekil 2.11.b). Bu modelde normal Henry adsorpsiyonunun zincirler arasında yer aldığını ve mikroböşluklardaki adsorpsiyonun da Langmuir izotermi ile tanımlanabileceği kabul edilir [81]. Şekil 2.12 Henry Kanunu ve Langmuir adsorpsiyonu ile elde edilen izotermi göstermektedir. Kauçuksu polimerde polimerle organik buharlar arasındaki etkileşim çok kuvvetli olduğundan adsorpsiyon izotermi Şekil 2.11.c' deki halini alır. İdeal olmayan bu adsorpsiyon davranışı daha önce bahsedilen serbest hacim modeli ve Flory-Huggins termodinamiği ile açıklanır.

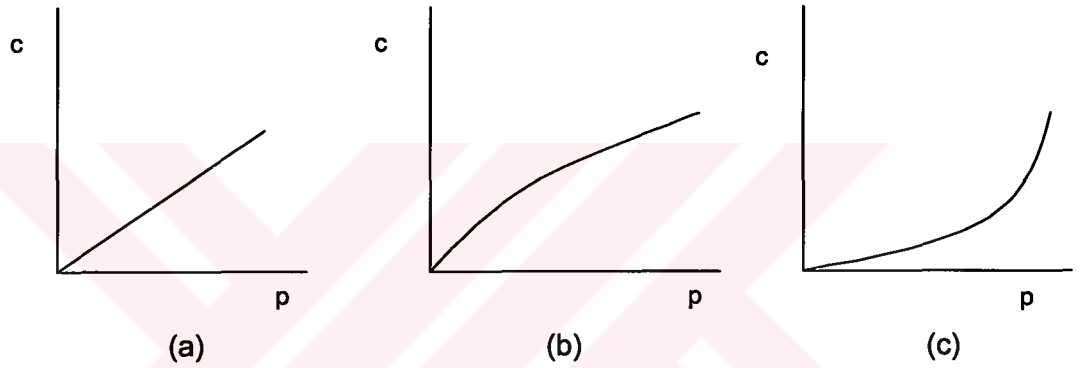
Dual-mode adsorpsiyon modelinde polimer içindeki gazın konsantrasyonu bu iki adsorplama şeklinin toplamı olarak aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$c = c_D + c_H \quad (2.11)$$

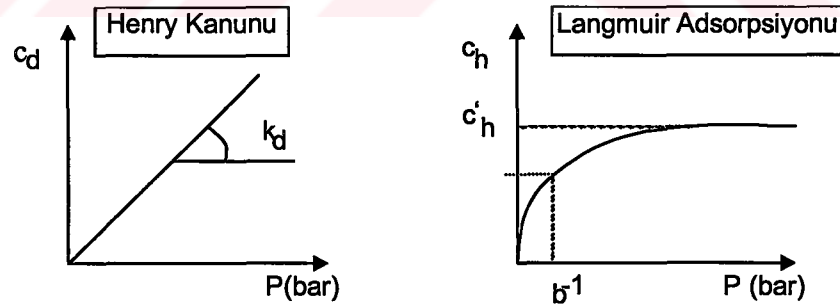
veya

$$c = k_D \cdot p + \frac{c_H' \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.12)$$

Burada b , boşluk afinite sabitini (bar^{-1}), c_H' , doygunluk (saturation) sabitini ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3}$) göstermektedir.



Şekil 2.11 İdeal ve ideal olmayan sistemlerin adsorpsiyon izotermi [21].



Şekil 2.12. Dual-mode adsorpsiyon modelini oluşturan iki bileşeni: Henry Kanunu ve Langmuir Adsorpsiyonu [21].

Birçok camsı polimer çözünürlüğü düşük, polar olmayan ve dolayısıyla polimerleri plastize etmeyen basit gazlar için dual-mode adsorpsiyon modeline uyan çözünürlük izotermi verirler [82]. Ancak yüksek çözünürlükteki penetrantın (CO_2 , H_2S , organik buharlar) camsı polimerik membrandan geçirilmesi durumunda penetrant-polimer arasındaki kuvvetli etkileşimler sonucu, polimer matrisi şişer ve segmentlerin hareketliliği artarak polimer plastize olur. Koros ve arkadaşlarının [50] polikarbonat

membranlarında CO₂' in taşınımı ve adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmada besleme basıncının artması ile geçirgenliğin azaldığını ve CO₂' in ideal olmayan bir gaz (sıkıştırılabilirlik faktörü, Z bire yani fûgasite, f gazın basıncına eşit olmadığı) olarak kabul edilebileceğini, geçirgenliği basınç yerine fûgasite ile değerlendirilmesi gerektiğini rapor etmişlerdir.

İkili sistem adsorpsiyon (dual-mode sorption) yaklaşımı, düşük basınçlarda kauçuksu polimerdeki adsorpsiyon Henry Kanununa, adsorbanlardaki adsorpsiyon Langmuir modeline (camsı polimerlerde olduğu gibi) uyduğuna göre, adsorban katkılı kauçuksu polimerlere de uygulanabilir. Bu durumda Eşitlik 2.13 ve 2.14 adsorban katkılı polimer için kullanılırsa,

$$C = W_P \cdot C_D + W_A \cdot C_H \quad (2.13)$$

veya

$$C = W_P \cdot k_D \cdot p + W_A \cdot \frac{C_H' \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.14)$$

w_P, kauçuksu polimerin ağırlık fraksiyonunu, w_A adsorbanın ağırlık fraksiyonunu belirterek eşitlik son halini alır.

2.9 Membran Gaz Ayırma Teknolojisinin Karşılaştığı Sorunlar ve Geliştirilen Stratejiler

Günümüzde membran teknolojinin gelişimi için ihtiyaçlara cevap verecek yeni malzemelerin geliştirilmesi bir zorunluluk halini almıştır. Membran teknolojisi alanında çalışan araştırmacıların üzerinde durması gereken üç önemli unsuru Koros ve Mahajan [47] aşağıdaki gibi sıralamıştır;

- ayırma veriminin en azından aynı kalması şartıyla geçirgenliğin artırılması
- kompleks ve agresif akımlarda (debisi yüksek akımlarda) dahi bu yüksek geçirgenliğin korunması
- hidrojenin geri kazanımı gibi uygulamalarda, ürünün tekrar sıkıştırılması ihtiyacına bir çözüm bulunması

Sayılan bu ihtiyaçları karşılayabilecek malzemeler olduğu halde, maliyet faktörü bu malzemeleri kullanarak gerçekleştirilecek membran proseslerinin büyük ölçeklerde kullanılmasına engel oluşturmaktadır. Bu nedenle, günümüzde membran prosesleri

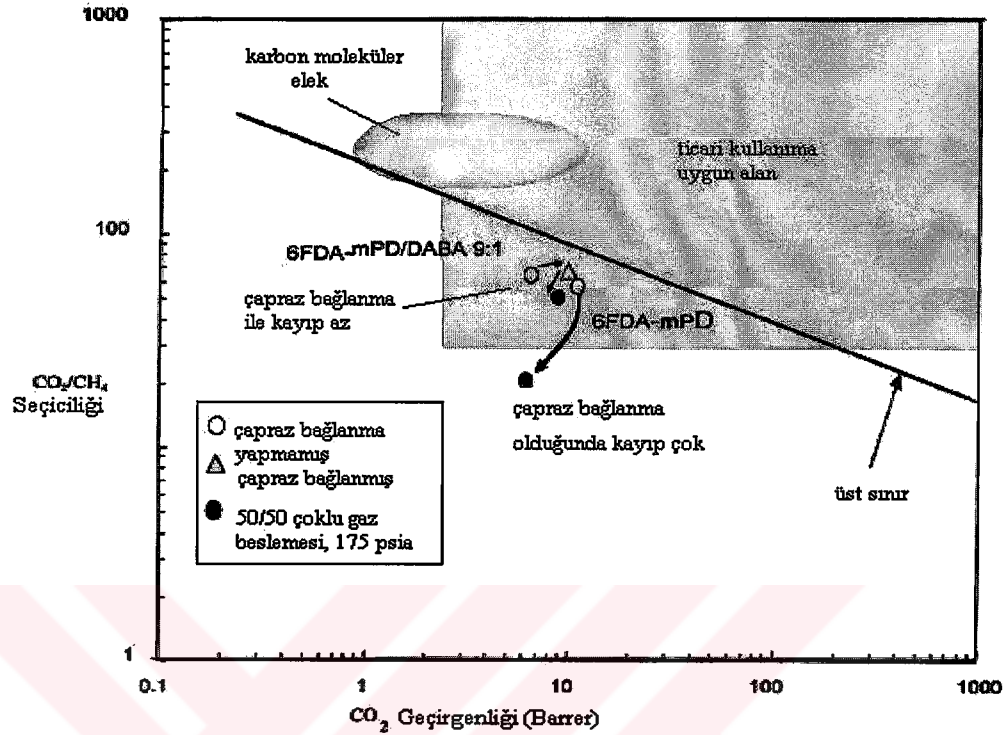
yerine daha düşük maliyetli olan klasik ayırma prosesleri tercih edilmektedir. Şu anda, küçük ölçekte oldukça başarılı sonuçlar veren bazı uygulamalar vardır. İnorganik membranların klasik polimerik membranlara göre 5-10 kat daha fazla seçici olması, yine bu membranların agresif akımlardan daha az etkilenmesi ve seçici yüzey akışı (adsorbsiyonu) membranlarının, ürünün tekrar sıkıştırılmasına ihtiyaç duymadan hidrojeni tekrar elde edebilmesi bu uygulamalara örnektir. Ancak büyük ölçeklerde uygulanabildikleri henüz belirtilmemiştir. Üretim tekniklerinin gelişmesi sayesinde membran maliyetleri düşmüş, ancak yine de yeterli derecede ucuzlanamamıştır. Membran veriminin önde tutulduğu, maliyetin ikinci planda olduğu alanlar, böylesine yüksek performans gösteren membranlar için ideal bir pazardır [47].

Membran teknolojisinin karşılaştığı zorlukların üstesinden gelebilecek iki önemli membran sınıfı bulunmaktadır. Üretilen membranlar gelişmişliklerine göre sıralandığında klasik polimerlerle yüksek performanslı malzemeler arasında yer alan çapraz bağlı polimerler ve "karışık matris" olarak bilinen katkı membranlar bu sınıfları oluşturur [47].

Membran teknolojisinin karşılaştığı zorluklardan biri olan, agresif besleme akımlarına karşı membranın özelliklerinin bozulmadan korunabilmesi, çapraz bağlı polimer yapısı ile üstesinden gelinebilir. Çünkü çapraz bağlar, bir yandan membranın, plastize edici ajanlar tarafından şişirilmesine engel olurken diğer yandan da membranın kimyasal ve ısısal dayanıklılığını artırır [83-85]. Seçici özelliğe sahip olan çapraz bağlanmanın oluşabilmesi için, polimer içine çapraz bağlanabilecek bir fonksiyonel grup konur. Çapraz bağlanma reaksiyonu sonucunda, ana yapısı tamamlanmış olan, eskisine göre çok daha yüksek dayanıklılığa sahip olan bir malzeme oluşmuş olur. Yapılan çalışmalar, çapraz bağlı membranların, çapraz bağlı olmayan membranlara göre bozulan ortam koşullarında bile süregelen özelliklerini neredeyse hiç değiştirmediklerini ortaya koymaktadır (Şekil 2.13) [83] .

Adsorban katkı membranlar ise, geçirgenliğin ve seçiciliğin artırılması konusunda önemli potansiyele sahiptirler. Bu tip membranlarda, yapılarına moleküler elek davranışı gösteren maddelerin katılması sayesinde, polimerlerin yüksek verimlilik özelliği ile moleküler elek maddelerinin seçicilik özelliği birleştirilip performansı yüksek malzemeler hazırlanabilir. Katkıli kompozit membranlarda (MMC), ince polimerik tabakanın yerini, zeolit veya karbon moleküler elekleriyle desteklenmiş,

uygun bir polimerik matris almıştır. Günümüzde mevcut asimetrik kompozit içi boş lif membranlar yüksek performanslı ayırıcı tabakayı destekleyen ekonomik polimerlerden oluşmaktadır.



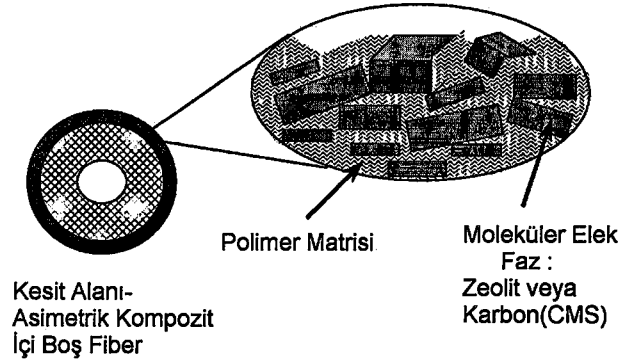
Şekil 2.13 Çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış iki polimerin agresif besleme akımlarına karşı performansı [47].

Asimetrik içi boş lif konfigürasyonunda üretilebilecek katkılı kompozit membranların üretim maliyetleri ise daha düşük verime sahip olan klasik membranlarla aynıdır. Yapılan deneysel çalışmalarda, moleküler elek maddesinin artan katkı oranıyla hazırlanan membranların seçicilik ve geçirgenlik değerlerinin saf polimere göre daha iyi olduğu görülmüştür (Şekil 2.14) [47,86,87].

Her iki tip membranın sağladığı iyileştirmeler göz önüne alındığında, bu iki membranın kombinasyonu ile elde edilebilecek olan "çapraz bağlı katkılı membranların" hem sağlamlık hemde seçicilik açısından iyi sonuçlar vermesi beklenmektedir. Bu membranlar, gelişmesini tamamlamamış pazarlardaki büyük ölçekli proseslere, maliyeti düşük olan bir seçenek olarak sunulabilir.

Moleküler elek maddelerin taklit eden polimerik membranların da teknolojinin gelişimi açısından önemli bir potansiyele sahip gibi gözükmemektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, polipirrolon kopolimerinin elastiki yapıları ve seçici olmayan

boşlukları ortadan kaldırıldığında moleküler elek gibi davranan bir polimerik malzemenin ortaya çıktığı ve bu malzemenin ayırma özelliklerinin üst sınırı yakalayabildiği



Şekil 2.14 Şematik olarak "Karışık Matris Membran (MMC) " yapısı [47,68].

Bütün bu yeni stratejiler çok cazip görünseler de membran teknolojisine yararlı olabilmeleri için aşılması gereken engeller vardır. Örneğin, çapraz bağlanma uygulaması sadece 'tabaka tipi' membranlar üzerinde yapılmış, içi boş lif tipi konfigürasyona sahip membranlarda denenmemiştir. Katkılı membranlar stratejisinin faydalı olabilmesi için ise, gaz ayırma proseslerinde kullanılan polimerler üzerinde uygulanabilir olması gerekir. Ancak bu polimerlerin sert-katı bir yapıya sahip olmaları ve polimerle moleküler elek maddeleri arasındaki yapışmanın zayıf olması nedeniyle, istenmeyen, seçici olmayan boşlukların oluşumu çözüm getirilmesi gereken önemli bir sorundur. Moleküler elek maddelerini taklit eden polimerik membranlar ise, büyük ölçekli ticari proseslerde uygulanabilirliği olmaması, çok yüksek sıcaklıklarda üretilmesi gibi önemli sorunlara sahiptir. Ancak bütün bu olumsuzluklara rağmen yine de araştırmaların yakın zaman içinde bu sorunların üstesinden geleceği düşünülmektedir.

2.10 Adsorban Katkılı Membranlar

Seçici geçirgen polimerik membranlarla gaz ayırma, ayırma operasyonlarının en hızlı gelişen dallarından biridir. Mevcut polimerik membranların yeterince seçicigeçirgenliğinin yüksek olmayışı nedeniyle son yıllarda bilim adamları farklı yöntemlerle membran hazırlamak ve hazırlanan bu membranların gaz ve sıvı karışımlarına uygulayabilmek için yeni yöntemler geliştirmeye yoğunlaşmışlardır. Membran malzemesinin mekanik özelliklerini ve ayırma performansını arttırabilmek

için birçok araştırma çalışmaları polimer matrisi içine zeolit ve karbon esaslı adsorbanların katılmasına yönelmiştir.

Zeolit ve moleküler elek karbonlar gibi adsorbanlar basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) yöntemiyle gaz karışımlarının ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu proses adsorpsiyon/desorpsiyon çevrimiyle yarı sürekli bir proses olması yanısıra çok yüksek basınç gerektirdiği için fazla enerji tüketimiyle ekonomik değildir. Buna karşılık adsorban katkılı membranlarla gaz ayırma sürekli bir adsorpsiyon/desorpsiyon çevrimi içeren bir prosestir. Adsorban katkılı membranlarda kullanılabilecek adsorbanlar karbon esaslı adsorbanlar (karbon moleküler elek ve aktif karbonlar) ve zeolitler olarak sınıflandırılabilir. Karbon esaslı adsorbanlar, zeolitlerin tersine kesin bir gözenek büyüklüğü ile ifade edilemezler, ancak moleküler boyutta ortalama bir gözenek dağılımından (özellikle CMS' ler aktif karbonlardan çok daha dar gözenek dağılımına sahiptirler) bahsedilebilir [89].

2.10.1 Karbon esaslı Adsorbanlar: Aktif Karbonlar ve Karbon Moleküler Elekler

Aktif karbon adsorbanlar çeşitli karbonlu bileşiklerin (bitümişist kömür veya antrasit gibi) kontrollü pirolizi ve oksidasyonu ile elde edilirler. Aktif karbonlar bazı bileşiklere karşı gösterdikleri kuvvetli adsorpsiyon seçiciliklerinden (örneğin su ile karışım halinde olan klorlu hidrokarbon bileşikler) dolayı adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle aktif karbonlar alkol çözeltisinde düşük konsantrasyonda bulunan hidrokarbonlara karşı tercihli adsorpsiyon seçiciliği gösterirler [90]. Ayrıca moleküler elek özellikleri basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) prosesleriyle O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gibi gaz karışımlarının ayrılmasına uygulanmaktadır.

Karbon moleküler elekler (CMS) erimeyen polimerik malzemenin kontrollü olarak termal bozunmasından veya karbonizasyonundan üretilir. Karbon moleküler eleklerde gözenek dağılımı dardır ve gözenek büyüklüğü 3-5 Å molekül boyutu aralığındadır. Zeolitlerin aksine CMS için kesin bir gözenek büyüklüğü tanımlanamaz. Ayrıca bu adsorbanların iç yüzeyleri asidik yüzey gruplarının çeşitliliğine bağlı olarak hidrofobik özelliktedir [91]. Karbon moleküler elek, zeolit A ile benzer boyut ve şekil seçici özellik gösterdikleri için özellikle havadan oksijen eldesi gibi ticari uygulamada zeolitik adsorbanlara alternatif bir adsorbandır [89,92].

2.10.2 Karbon Esaslı Adsorban Katkılı Polimerik Gaz Ayırma Membranları

Aktif karbonlar bazı bileşiklere karşı gösterdikleri yüksek adsorpsiyon seçiciliğinden dolayı endüstriyel adsorpsiyon proseslerinde (su içinden klorlanmış hidrokarbonların ayrılması gibi) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırımı için PSA proseslerinde moleküler elek özelliğinden yararlanılmaktadır. Yoğun polimerik membranların ayırma performansını arttırmak için karbon esaslı adsorbanların polimerik matrisine katılmasına ait ilk çalışmalardan birini Duval [7] gerçekleştirmiştir. Duval, aktif karbonların özellikle alkol çözeltileri içinde düşük konsantrasyonlarda bulunan aromatik bileşiklerin ayrılmasında etkili olduğunu düşündüğü çalışmada eten-propen kauçuk (EPDM), polietilen vinil asetat (%33 vinilasetat) (EVA), nitril bütadien kauçuk (NBR), polidimetil siloksan (PDMS) polimerlerini kullanarak farklı ticari aktif karbonlarla katkıli membranlar hazırlamış ve toluen/etanol ayırımı için pervaporasyon ve sorpsiyon deneyleriyle membranları karakterize etmiştir. Aktif karbon katkıli bütün polimerik membranların seçiciliklerinin değişmediği, ancak membran boyunca toplam akının karbon miktarının artmasına bağlı olarak giderek azaldığını gözlemiştir. Ayrıca karbon katkısının pervaporasyon performansına etki etmediğini belirtmiştir.

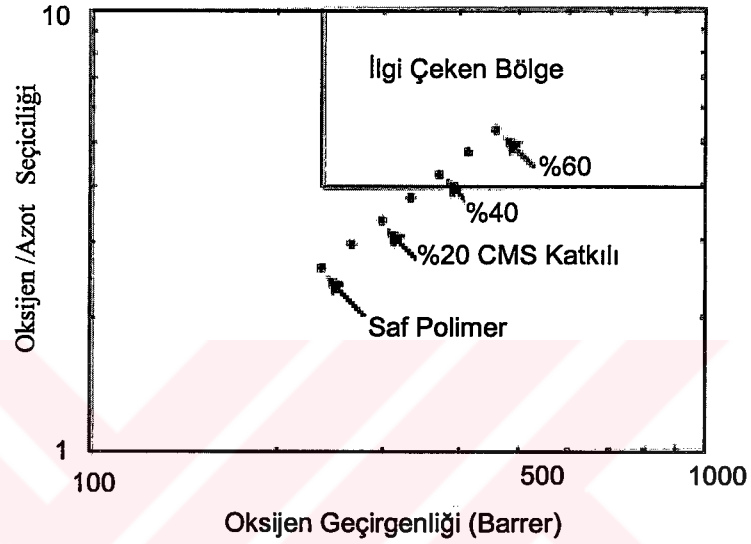
Karbon moleküler elekler aktif karbonlardan daha küçük gözenek boyutu dağılımı gösterirler. Ayrıca zeolitler gibi belirli bir gözenek boyutu yerine ortalama gözenek boyutu ile karakterize edilirler. Adsorpsiyon ile havadan O_2 ayrılması ve yeraltı gazlarından CO_2 eldesi için uygun bir adsorbandır. Duval' in [7] CO_2/CH_4 ayırımına ait diğer bir çalışmada karbon moleküler eleklerin kauçuksu polimerik membran matrisine katılması ile benzer sonuçlar elde etmiş ve gözenek yapısındaki çıkmaz sonların varlığından dolayı karbon moleküler eleklerin ayırma performansını çok değiştirmedeği gözlenmiştir.

Polimerik membranların özelliklerini üst sınır doğrusunun üzerine taşıyabilecek diğer bir CMS katkıli membran tasarımı Zimmerman v.d. [68] tarafından önerilmiştir. Moleküler elek ile polimer arasında kusursuz bir arayüzey bağlanması sağlandığı sürece yüksek ayırma gücüne sahip ve daha ekonomik karışık matrisli kompozit membranların hazırlanabileceği gösterilmiştir. Bu amaçla günümüzde O_2/N_2 ayırımı için ticari olarak ilgi çeken polüsülfon (Udel®) membranları seçilmiş ve zeolit 4A ve CMS katılmasıyla elde edilebilecek geçirgenlik değerleri Maxwell modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon proseslerinde zeolit 4A gibi, ticari CMS de ilgi çekici O_2/N_2 seçicilik ve geçirgenlikleri göstermektedir. Zeolit 4A ve ticari CMS yaklaşık

olarak benzer O_2/N_2 seçiciliği gösterdikleri (sırasıyla 37 ve 36) halde zeolit 4A' nın O_2 geçirgenliği hemen hemen CMS' den (sırasıyla 0.77 Barrer ve 0.02 Barrer) 40 kat daha fazladır. Membran matrisine CMS katılması ile hesaplanan ayırma performansı zeolit 4A katkılı membranın gösterdiğinden oldukça farklıdır. Aynı katkı oranlarında tasarlanmış membranlarda, CMS'in geçirgenliğinin daha düşük olmasının doğal bir sonucu olarak, CMS katkılı Udel membranın O_2 geçirgenliği zeolit 4A katkılı Udel membranından daha düşüktür. Buna karşın seçicilikler kıyaslandığında, CMS'in membran matrisinde sürekli geçiş kanallara sahip olduğu kabul edilirse 4A katkısına göre CMS katkısı ile belirgin bir seçicilik artış elde edilmektedir. Ayrıca bu çalışmada, adsorban katkı malzemesinin seçimi kadar polimerin de seçiminin katkılı membranların ayırma özelliklerine etkisini incelemek ve kıyaslamak amacıyla, benzer teorik çalışma ticari bir polieterimid (Ultem®) polimeri kullanılarak ta yapılmıştır. Ayrıca daha önce kullanılan CMS yerine geçirgenliği daha büyük, seçiciliği daha düşük olan karbon moleküler elek katkısı (PM800) seçilmiştir. Seçilen ticari polieterimidin O_2 geçirgenliği polisülfon membrana kıyasla daha düşük (sırasıyla 0.41 ve 1.2 Barrer) ve O_2/N_2 seçiciliği daha yüksek (sırasıyla 8.04 ve 6.0) olduğu göz önüne alındığında aynı katkı oranlarında, katkılı polieterimid membranların ayırma özelliklerinin, katkılı polisülfon membranlarından daha düşük olduğu görülmüş, katkılı polieterimid membranlarda O_2/N_2 sistemi için yeterince ayırma performansına erişilmesi ancak yüksek adsorban katkısı ile gerçekleşmiştir. Sonuç olarak bu çalışma polimer matrisi seçiminin, minimum özelliklerin belirlenmesini yönettiğini ve moleküler elek ilavesiyle özellikleri yeterince geliştirilemese bile uygun performansta bir polimer matrisi seçilmesi gerektiğini göstermiştir. Ayrıca bu çalışmada Maxwell ve EMT eşitlikleri kullanılarak karışık matrisli membran (MMC) performansının önceden belirlenebileceği ve geliştirilmesi için optimum şartlarda malzeme seçiminin tasarlanabileceği gösterilmiştir.

CMS ve 4A' nın adsorban olarak kıyaslandığı diğer bir çalışmada polimer faz olarak ticari önemi olan üst sınır doğrusu polimeri poliimid (Matrimid®) kullanılmış ve Maxwell eşitliği kullanılarak membran performansı hesaplanmıştır [93]. % 20 CMS katkısıyla Matrimid polimerinin O_2 geçirgenliği 1.32 Barrer' dan 2.1'e, O_2/N_2 seçiciliği 7.2' den 7.6' ya yükselmesi gerektiği hesaplanmıştır. Ancak bu sonuçların CMS katkılı poliimid membranların deneysel değerleri ile kıyaslandığında geçirgenlik 4.9, seçicilik 6.9 olduğu görülmüştür. Camsı bir polimer olan poliimidin oldukça rijit zincir yapısı ile katkılı membran hazırlanmasında sorun olduğu, katkılı membranların seçici olmayan boşluklar içerdiği anlaşılmaktadır.

Bir diğer teorik katkılı membran yaklaşımı ile CMS katkılı silikon kauçuk membranların ayırma performansları hesaplanmış ve daha iyi taşıyım özelliği elde edilebildiği Şekil 2.15' de gösterilmiştir [47, 94]. 550 °C üretilen karbon moleküler eleklerin hacim yüzdeleri 0-60 oranında değiştirilmiştir. Oksijence zenginleştirme pazarının büyümesi için gerekli kriterin uygun moleküler elek ve polimer fazı seçimine bağlı olduğu Şekil 2.15' deki grafikten de görülmektedir.



Şekil 2.15 Uygun bir silikon kauçuk kullanımı ile CMS katkılı membran performansının Maxwell modeli kullanılarak hesaplanması [47,94].

Sonuç olarak karbon malzemelerin gözenek yapısındaki çıkmaz sonların varlığından dolayı, katkılı membran performansını yeterince geliştiremeyeceği görülmektedir. Bu sebeple karbon esaslı adsorban katkılı membranlar üzerine teorik çalışmalar dışında çok fazla deneysel çalışma bulunmamaktadır.

2.10.3 Zeolitler

1756 yılında İsveçli mineralog Baron Cronstedt, bulduğu yeni minerale, açık bir test tübünde ısıtıldığında köpürme özelliği göstermesinden dolayı, Yunanca ZEIN ve LITHOS kelimelerini birleştirerek "kaynayan taş" anlamına gelen zeolit adını vermişti [95]. Zeolitler içerdikleri katyonlardan dolayı yapılarında önemli bir değişime olmaksızın, tersinir bir şekilde su adsorplama ve desorplama ve katyon değiştirme yetenekleri ile tanınırlar.

1974' de Breck [95] tarafından "Zeolitler, yapılarında özellikle Na, K, Mg, Ca, Sr ve Ba gibi I. ve II. grup katyonları içeren, kristal halde bulunan sulu aluminasilikatlar." olarak tanımlanırlar. Doğal olarak veya sentezlenerek elde edilebilen zeolitler genel olarak;



ampirik formüllü ile temsil edilirler. Bu oksit formülünde x 2 olabilmekte, n M katyonunun değerliğini göstermekte, y ise katyonların ve Si/Al oranının belirlediği kafesin gözenekliliğinin bir fonksiyonudur. Katyonlarla birlikte su molekülleri yapıda bulunan kanalların ve birbirine bağlı gözeneklerin içinde yer alır.

Zeolitlerin kristal yapıları oksijen atomlarını paylaşarak birbirine bağlı SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerden (tetrahedron) oluşan üç boyutlu bir ağ örgüsünden (network) ibarettir. Dört değerlikli silisyumun yerini alan dörtyüzlü merkezlerindeki her üç değerlikli Al atomunun yarattığı eksi yük, artı değerlikli katyonlarla dengelenerek yapının elektriksel nötrallığı sağlanmıştır. Katyonların varlığından dolayı, alüminyumca zengin zeolitlerin hepsi su moleküllerine yüksek afinite gösterirler. Gözenek şekli ve gözenek boyutu kristal yapısıyla yakından ilişkilidir. Zeolitlerin gözenek sistemi birbirine bağlı boşluklar serisi olarak tanımlanılabilir. Her boşluk açıklık veya pencerelerle ardışık boşluklara bağlıdır. Zeolit gözenek açıklığının büyüklüğü, gözeneği oluşturmak için gerekli tetrahedra sayısına ve gözenek girişinde veya içinde bulunan katyonların doğasına bağlıdır; tipik olarak zeolit gözenek açıklıkları 3-8 Å ve içindeki boşlukların iç çapları 5-13 Å mertebesindedir [96].

Zeolit gözenekleri molekül seviyesinde seçicilik gösterirler. Bu seçicilik şekil etkisine olduğu kadar kimyasal ve fiziksel etkileşime de bağlıdır. Zeolitlerin ayırma özellikleri sadece büyüklük etkisinin bir sonucu değildir, aynı zamanda zeolit içindeki adsorpsiyon etkileşimleri de önemli rol oynar. Adsorpsiyonu sağlayan kuvvetler, van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetler olmak üzere ikiye ayrılabilir. Aktif karbon ve yüksek silika zeolitler gibi polar olmayan yüzeylerde sadece, van der Waals kuvvetleri önemlidir. Bunun için moleküller, molekül ağırlıklarıyla orantılı bir afiniteyle adsorplanırlar (büyüklük etkisi ihmal edilir). Fakat birçok zeolit içinde katyon vardır ve bu katyonların varlığından dolayı bu zeolitler polar adsorbanlardır. Bu demektir ki su, amonyak (kuvvetli dipoller), CO_2 , N_2 (quadrupolar), aromatik hidrokarbonlar (π seviyesi etkileşimi) polar olmayan moleküllerden daha kuvvetli

olarak adsorplanirlar. Ayrıca zeolit içinde bulunan katyonların büyüklüğü ve değeri de önemlidir. Zeolitlerin polar veya quadropolar moleküllere karşı afinitesi katyon yükünün artması ve katyon çapının düşmesi ile artar.

Yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler hidrofobiktir ve adsorpsiyon van der Waals kuvvetleri tarafından yönlendirilir. Bunun için bir zeolitin özelliklerini dört ana faktör etkiler [7]:

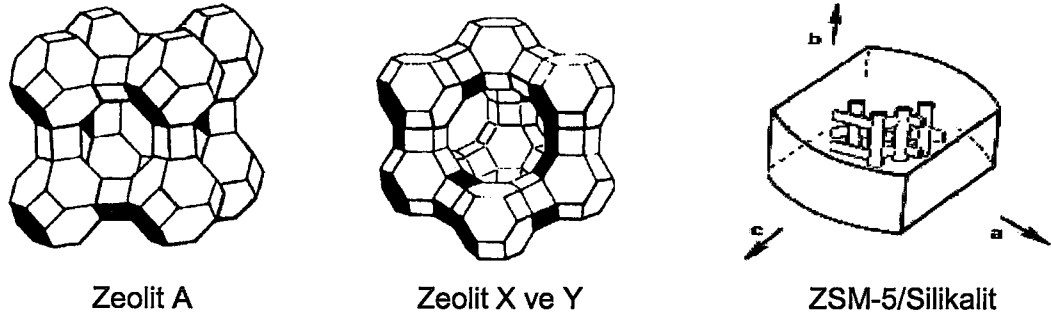
- Bir molekülün zeolitin yapısına girme ve difüze olma kabiliyetini belirlemede önemli yer tutan gözenek açıklığı
- Katyon sayısını ve dolayısıyla zeolitin hidrofiliğini belirleyen Si/Al oranı
- Katyon tipi (değerlik ve yük)
- 1, 2 veya 3 boyutlu gözenek ağ örgüsü

Zeolitler termal olarak kararlı malzemelerdir, 700 C' nin üzerindeki sıcaklıklara dahi dayanabilirler. Kararlılık, kafes içindeki alüminyum miktarı ile ters orantılıdır. Aside karşı dayanıklılık ve termal kararlılık zeolitlerin katalizör olarak kullanımlarında iki önemli özelliklerdir ve artan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının artmasıyla gelişmektedir. Diğer yandan birçok adsorpsiyon ve iyon değişim uygulamalarında Si/Al oranının azalması katyon içeriğinin artmasıyla hidrofilik adsorban ve iyon değiştirici malzeme olarak geliştirilmektedir [97].

Ticari önemi olan zeolitleri yapılarında ki Si/Al oranına bağlı olarak değerlendirilirse dört ana grupta sınıflandırılabilirler [98]:

- “Düşük “ Si/Al zeolitler: Eriyonit, çabazit, klinoptilolit, mordenit
- Orta seviyede (intermediate) Si/Al zeolitleri (2 ile 5 oranında)
 - a) Doğal zeolitler: Eriyonit, çabazit, klinoptilolit, mordenit
 - b) Sentetik zeolitler: Y , L , geniş gözenekli mordenit
- “Yüksek” Si/Al zeolitleri (10 ile 100 oranında)
 - a) Termokimyasal yapı modifikasyonu: dealumine edilmiş Y (DAY), mordenit, eriyonit
 - b) ZSM-5 in direkt olarak sentezi
- Silika moleküler elek: silikalit

Zeolitlerde 85 farklı yapı tipi bilinmesine rağmen bunlardan sadece 11' i ticari olarak kullanılmaktadır [99]. Bu çalışmada sadece kullanılan zeolitler üzerinde durulacaktır. Bu zeolitler Şekil 2.16' da kristal yapıları gösterilen, sentetik olarak elde edilebilen zeolite LTA (Linde type A), MFI (ZSM-5 ve silikalit-1), Fojasit tip (zeolit X ve Y) ve doğal zeolit olan klinoptilolittir.



Şekil 2.16 Sentetik zeolitlerin kristal yapıları [100].

1940' larda ilk sentetik zeolitin Barrer [100] tarafından üretilmesinden bu yana zeolitler, hidrokarbon dönüşümü, şekil ve boyut seçici katalizör, gaz ayırma ve saflaştırma, adsorpsiyon prosesleri ve iyon değiştirme gibi çeşitli uygulama alanlarıyla, endüstride giderek artan bir önem kazanmaktadır. Kristal yapıdaki Si/Al oranının, katyon tipleri ve konumlarının hatta su içeriğinin termal ve kimyasal kararlılığı değiştirildiğinde adsorpsiyon ve katalitik özelliklerin değişebilmesi zeolitlerin çeşitli şekillerde modifiye edilmeleriyle gerçekleşir. Zeolitlerin birçok uygulamalarda en önemli avantajı dealumine edilebilmeleri, katyonsuzlaştırılmaları, katyon değiştirme ve suyunun tersinir olarak giderilmesi gibi özelliklerinin kontrol edilebilir olmasıdır. Mikrogözenekleri ve gözenek açıklıkları tekdüze olan zeolitler bazı hidrokarbonların gözeneklerden difüze olmasını sağlarken bazılarının geçişini engelleyerek moleküler elek özelliği gösteririr. Günümüzde 200' ün üzerinde zeolit sentezlenebilmekte 40' a yakın zeolit doğal olarak elde edilebilmektedir.

2.11 Zeolit Katkılı Polimerik Membranlarla Yapılmış Çalışmalar

Zeolitlerin yüksek seçicilik özellikleri ile polimerlerin beğenilen mekanik dayanıklılık ve işlenebilirlik özellikleri birleştirilip bir sinerji yaratılarak üretilmeye çalışılan zeolit katkılı membranlar üzerine yapılmış ve halen yapılmakta olan bir çok çalışma vardır.

Polimerik membranların içine zeolitlerin katılmasını ilk araştıranlardan Paul ve Kemp [101] silikon kauçuk içerisine zeolit 5A katılmasıyla kararlı hal difüzyonuna ulaşılması için geçmesi gereken sürenin arttığını, ancak kararlı hal geçirgenliğinde

önemli bir değişiklik yaratılmadığını söylemişlerdir. Ancak bu sonucu bütün zeolitler için genelleştirmek yanlış olur. Daha sonra yapılan çalışmalar zeolit hidrofilitiklik veya kristal yapısı gibi bazı özelliklerinin hazırlanan zeolit katkıli membranın geçirgenliğini büyük ölçüde etkilediğini göstermiştir.

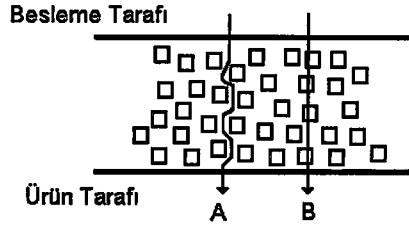
Kulprathipanja v.d. [102] selüloz asetat (CA) membrana % 5-25 arasında değişen oranlarda silikalit ilave ederek, O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırımı üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada 50/50 oranında CO_2/H_2 içeren gaz karışımı ile hava besleme akımı olarak kullanılmıştır. Silikalit-1 katkıli CA membranların O_2/N_2 ayırma faktörünün 2.99' dan 3.63' e yükselerek membran içindeki silikalitin O_2 nin geçirgenlik hızını arttırdığını, ve CO_2/H_2 seçiciliği ise 0.77' den 5.15 çıkarak H_2 nin CO_2 üzerine seçiciliğini tersine çevirdiğini iddia ettikleri yayınlarında geçirgenlik verileri verilmemiştir. Aynı grup yayınladıkları diğer bir çalışmada [103] zeolit katkıli CA membran kullanarak polisakkarit içeren bir sulu çözeltiden monosakkariti ayırmışlardır. Bunun için seçilen katkı maddeleri CaY ve silikalit zeolitleridir. Katkıli membranlarda monosakkarit geçirgenliğinin polisakkaritinkinden daha büyük olduğunu ve zeolit katkısının geçirgenlikleri katkısız membrana kıyasla arttırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca polimer ve zeolit katkı maddesi arasındaki bağlanmayı arttırmak üzere çeşitli yollar önermelerine karşın sonuçları hakkında bir bilgi vermemişlerdir.

Hennepe v.d. [104] yaptıkları ilk çalışmada silikalit katkıli silikon kauçuk membranlar kullanarak pervaporasyonla sudan çeşitli alkoller ayırmışlardır. Pervaporasyon, azeotrop oluşumundan dolayı zor olan alkol/su ayırmada distilasyona alternatif bir ayırma yöntemidir. Aynı zamanda pervaporasyon hidrokarbonlar, esterler, eterler ve aminlerin sulu çözeltilerinden ayrılması içinde uygun bir yöntemdir. Hennepe ve arkadaşları fermantasyonla alkol üretiminde kullanılan bir membran bioreaktörünü, alkol seçici membranların kullanıldığı pervaporasyon prosesi önermişlerdir.

Hennepe v.d. [105] çözünme-difüzyon tipi polimerik membranlarda polimer matrisine adsorban dolgu maddesinin katılmasıyla geçirgenlik ve seçiciliğin etkilenmesini şu şekilde değerlendirmişlerdir: Polimer ve katkı maddesinin aynı bileşene karşı (örneğin alkole) seçicilik gösterdiği düşünülürse, dolgu maddesi bu bileşen için membranda taşınımı kolaylaştırır. Katkıli membranlarda taşınımın şematik olarak ifadesi Şekil 2.17' de görülmektedir. Alkol molekülü (B) membrandan taşınırken, birbiri ardışına dizilmiş olan zeolit tanecikleri tarafından adsorplanıp desorplanır ve takip ettikleri yol zeolit gözeneklerinin içinden geçer. Eğer membran içerisinde yeterince alkol mevcut ise zeolit molekülleri alkol molekülleri ile dolu olduğundan su

moleküllerinin (A) gözeneklere girmesine engel olurlar ve su molekülleri zeolit taneciklerinin etrafından dolaştıklarından taşınımı zorlaştırır.

Katkı maddesinin adsorpsiyon-desorpsiyon etkisinin olmaması durumunda inert bir madde gibi davranarak difüzyon yolunu uzatacağı ve bununda akıyı düşüreceği fakat seçiciliği değiştirmeyeceği Paul ve Kemp [101] tarafından da belirtilmiştir. Bu mekanizma membran akısının ve seçiciliğinin, polimerle aynı bileşene karşı seçicilik gösteren zeolit katkısı ile artmasını açıklamaktadır.



Şekil 2.17 Katkılı membranlarda taşınımın şematik olarak gösterilmesi [105].

Hennepe v.d. [105] daha sonra silikalit katkılı silikon kauçuk membranların pervaporasyon ile alkol/su ayırımında katkısız membrana kıyasla seçicilik ve akı artışını açıklamak üzere bir direnç modeli geliştirmişlerdir. Silikalit geçirgenliğinin besleme karışımındaki alkol konsantrasyonuna ve alkolün cinsine bağlı olarak değiştiğini görmüşlerdir. Metanol, etanol, propanol ve bütanolden oluşan alkol serisinde silikalit geçirgenliğinin alkol molekül zincir uzunluğu ile değiştiğini ve en düşük alkol geçirgenlik değerlerinin de propanol ve bütanol için olduğunu belirtmişlerdir.

Goldman v.d. [106] modifiye edilmiş PVC membranlara NaA (4A) zeolitinin katılmasının etkisini incelemişlerdir. % 59 (ağ) zeolit ilavesi ile su/etanol seçiciliğinin 7' den 28.8' e çıkarıldığını rapor etmişlerdir. Taşınım hızını zeolit/modifiye polimer arayüzeyinin belirlediğini ve taşınımın hem zeolit hem de polimerin hidrofilik özelliğinden etkilendiğini ifade etmişlerdir. Zeolit sodyum formunun, polimerin graft halde olan eterik yan zincirleriyle uygun bir koordinasyon sağladığı, bu durumun da su moleküllerinin etanolden daha hızlı taşınmasını sağlayan bir faz oluşturduğunu belirtmişlerdir. Zeolit katkısının % 60'ın üzerine çıkması durumunda zeolit dış yüzeylerinin tamamen polimerle kaplanamadığı ve polimer/zeolit arayüzeylerinde seçici olmayan boşluklar içerdiğini, bunun sonucu olarak da daha hızlı pervaporasyon akışlarına sebep olarak seçiciliğin düştüğünü belirtmişlerdir. % 70

katkısının üzerinde artık bu boşluklar seçici olmayan makro gözenekler halini almaktadır.

Jia v.d. [8] 1991' de silikalit katkılı polidimetilsiloksan membranlarda gaz geçişinde moleküler elek mekanizmasının etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada silikalitin O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gibi gazların ayrılmasında büyük moleküllerin geçişini engelleyerek küçük moleküllerin geçmesine izin verdiğini gözlemişlerdir. Ayrıca %70 silikalit katkılı PDMS membranda O_2/N_2 ideal seçiciliğinin 2.15' den 2.92' ye çıktığını göstermişlerdir. Aynı zamanda O_2 geçirgenliği 571' den 655 Barrer' e yükselmiştir. Böylece molekül boyutu küçüldükçe geçirgenliğin arttığını ve çok büyük moleküllerin silikalit gözeneklerinden geçmemesi durumunda gaz geçişinin yalnızca membranın polimer kısmından olduğu sonucuna varmışlardır.

Jia v.d. [107] bir diğer çalışmada ince tabaka zeolit-PDMS kompozit membranların hazırlanması üzerine çalışmışlardır. Aktif tabakası, sentezlenen silikalit kristallerinin boyutundan yaklaşık 10 kat fazla kalınlıkta olan ($\sim 3\mu$) ince tabaka kompozit membranlar hazırlanarak pervaporasyon prosesinde etanolden su ayrılmasında yüksek akış ve yüksek seçicilik elde edildiği görülmüştür.

Long v.d. [108] tarafından yapılan araştırmada ise MFI tipi zeolit katkılı silikon kauçuk membranlar pervaporasyon prosesinde denenmiştir. Bu çalışmada mikroyapısı ve kompozisyonu farklı zeolitlerle hazırlanan katkılı silikon kauçuk membranlar kullanılarak zeolit katkısının membranın adsorpsiyon-desorpsiyon davranımı ile ilişkisi, farklı yapıda silikon kauçuk etkisi aseton/su ve alkol/su sistemleri için ayırma özellikleri sistematik olarak araştırılmıştır. SiO_2/Al_2O_3 oranı 250 olan ZSM-5 katkılı silikon kauçuk membranın daha yüksek etanol akısına sahip olduğunu ve katkısız polimere göre daha iyi etanol/su seçiciliği gösterdiğini ifade etmişlerdir. Zeolit katkısının % 40 olduğu durumda ayırma faktörünün 5.3' den 14.4' e çıktığını, akının ise 105 (g/m^2h) den 134 (g/m^2h) e arttığını gözlemlemişlerdir.

Bir başka karakterizasyon çalışması ise Hamdam v.d. [109] tarafından rapor edilmiştir. Zeolit katkılı NR (doğal kauçuk)/HDPE (yüksek yoğunluklu polietilen) karışımlarında yapı ve gerilme mukavemeti, ısıl dayanıklılık ve elektriksel direnç gibi mekanik özellikleri belirlemişlerdir. Yapısında ağırlıkça % 0-20 zeolit NaA ve KY ihtiva eden NR/HDPE membranlarda mekanik özelliklerin zeolit dağılımı ile ilgili olduğu gözlenmiştir. Yapısal olarak daha kararlı olan zeolit NaA geniş gözeneklere sahip olduğundan dolayı daha iyi zeolit dağılımı sağlamış ve zeolit/polimer

etkileşiminin geliştiğini ifade etmişlerdir. Ancak bu durumun NaA katkılı membranlar için sözkonusu olmadığına belirtmişlerdir. En kuvvetli NR/HDPE kompozit yapısı zeolit NaY' ın % 10 (ağ.) ilavesi ile elde edilmiştir.

Boom v.d. [110] 13X katkılı EPDM membranlarda metanol/toluen karışımının pervaporasyonunda ayırma özelliklerinin geliştirilebildiğini söylemişlerdir. Zeolite AgX dolgu membranlarda ise etan/etilen geçirgenliğini dolgu miktarı ve besleme koşullarının bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir.

Adsorban katkılı membranlar konusunda en kapsamlı çalışmalardan birini yapmış olan Duval v.d. [7] kauçuksu polimerlere zeolit ilavesinin CO₂-CH₄ ayırımında membran performansını arttırdığını belirlemişlerdir. Silikalit-1, KY, ve 13X zeolitlerinin kullanıldığı bu çalışmada, ayırma özelliklerinin camsı polimerlerle kıyaslanabilecek hale geldiği görülmüştür. Bu etki seçici olmayan veya çok düşük geçirgenlik gösteren polimerler söz konusu olduğunda bile gözlenmiştir. Ayrıca silikalit katkısının düşük adsorplama kabiliyetleri olan PDMS ve EPDM kauçuklarının O₂-N₂ ayırma özelliklerini arttırdığı görülmüştür. Buna karşın zeolit 5A, yeterince büyük gözenek açıklığına sahip olmasına rağmen hidrofilik karakterinden dolayı beklenen olumlu etkiyi gösterememiş ve inert bir dolgu maddesi gibi davranarak geçirgenlikleri düşürmüş, seçicilikleri de değiştirmemiştir. Duval ve arkadaşları, bu durumu zeolit A kanallarındaki suyun tamamen giderilmemesinden kaynaklandığını söylemektedirler.

Membran esaslı yöntemlerle uçuculukları birbirine yakın olan hidrokarbonların ayrılmasına ait bir çalışmada Tantekin-Ersolmaz v.d. [111] organofilik bir polimer olan polidimetilsiloksan (PDMS) membranlara zeolit A ve ZSM-5 katkısının n-pentan ve i-pentan ayırma özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Değişik oranlarda zeolit 4A, 5A ve ZSM-5 katkılı membranlar hazırlanarak n-pentan ve i-pentan buhar geçirgenlikleri ölçülmüştür. Deney sonuçları katkısız membranla kıyaslandığında zeolit 4A ve 5A katkısı, beklenilen tersine, n-pentan geçirgenliğini düşürmüş, i-pentan geçirgenliğini ise arttırmıştır. ZSM-5 katkısı ise membran içindeki katkı oranı arttıkça n-pentan geçirgenliğini düşürmüş, i-pentan geçirgenliğini önce arttırmış daha sonra düşürmüştür. N-pentan/i-pentan ayırımında, zeolit 5A katkılı PDMS membranlarda görülmesi beklenen moleküler elek davranımı ve ZSM-5 katkılı membranlarda görülmesi beklenen kinetik seçicilik gözlenmemiştir. Geçirgenlik artış oranları zeolit katkılı PDMS membranlarda beklenilen tersine i-pentanın lehine olduğunu göstermiştir. Daha toplu ve dallanmış yapısı nedeniyle i-pentan

moleküllerinin zeolit 5A' nın dış yüzeyinde adsorplandığı düşünülmektedir. Ayrıca çalışmada gerek 5A ve gerekse ZSM-5 katkılı membranlarda % 20 zeolit katkısında i-pentan geçirgenliklerinde görülen maximum, adsorpsiyon seçiciliği ve difüzyon hızları arasındaki yarışın karar verici etken olduğunu işaret ettiği sonucuna varılmıştır.

Atalay [10] tarafından yapılan bir çalışmada, 4A, ZSM-5 ve silikalit sentetik zeolitleri ile doğal bir zeolit olan klinoptilolit selüloz asetat (CA) ve polidimetilsiloksan (PDMS) polimerlerinden hazırlanan membranlara katılmasının O₂, N₂, ve CO₂ gazları için membranın gösterdiği geçirgenlik ve seçicilik üzerine olan etkileri incelenmiştir. ZSM-5 ve silikalit katkısının silikon kauçuk membranının seçiciliğini ve geçirgenliğini arttırdığını, zeolit A katkısının ise hem seçiciliğini hem de geçirgenliğini düşürdüğü görülmüştür. Klinoptilolit katkısı geçirgenliği düşürürken seçicilikte çok az artış göstermiştir. %40 klinoptilolit katkısı ile hazırlanan membranın N₂ gazı geçirgenlik artış oranında beklenmedik bir davranış göstermesi, membran içindeki klinoptilolit taneciklerinin oranının artması sonucunda tercihli yönelime zorlanmış olmaları ile ilişkili olduğu şeklinde açıklanmıştır. Katyon cinsinin membran ayırma özellikleri üzerine olan etkisini incelemek için H, Na ve K olmak üzere üç değişik katyon formundaki ZSM-5' in katılmasıyla hazırlanan membranların geçirgenlik deneylerinde en yüksek gaz geçirgenlikleri Na formundaki ZSM-5 katkısıyla elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada bir camısı polimer olan selüloz asetat içine zeolit katılması ile elde edilen yüksek oranlarda geçirgenlikler ile düşük seçicilikler, zeolit-polimer arayüzeylerinde bağlanamama problemi olduğunu göstermiştir.

Fraktal üssel davranış teorileri bilimin pek çok alanında gözlenmekte olan düzensiz davranışları açıklamak için çok uygun bir araçtır. Değişik yapılara sahip maddelerin fraktal özelliklerinin tespit edilmesi adsorpsiyon, reaksiyon ve agregasyon gibi bir çok proseste karşımıza çıkan üssel davranışların açıklanmasında önemli roller oynayabilmektedir. Silikalit, 5A ve 13X zeolitlerinin fraktal özellik taşıdığı adsorpsiyon verilerinin yardımı ile gerçekleştirilen hesaplamalar sonucunda gösterilmiştir [112]. Bunun yanı sıra, zeolitlerin difüzyon katsayılarının da kullanılan gaz moleküllerinin büyüklükleri ile sistematik olarak değiştiği gözlenmiştir [113]. Geçirgenlik hem adsorpsiyon hem de difüzyon ile yakın ilişkili olduğundan membranlarda gerçekleşen geçirgenlik proseslerinin de üssel davranış göstermesi beklenebilir. Bu varsayımdan hareket edilerek gerçekleştirilen bir çalışmada Tatlier v.d. [114] değişik membranların geçirgenlik özelliklerinin moleküllerin etkin boyutları ile değişimi incelemişlerdir. Hesaplamalarda, literatürde bulunan seramik ve metal

destekli silikalit membranlar, polimerik Teflon membranlar ve silikalit katkılı PDMS membranlara ait veriler kullanılmıştır. Ayrıca, iyon-değişirme ile değişik formlara getirilmiş ZSM-5 katkılı polimerik membranların geçirgenlik değerleri de yürütülen deneyler sonucunda belirlenmiş ve hesaplamalarda kullanılmıştır. Sonuç olarak, logaritmik eksenle geçirgenlik ve molekül büyüklüğü arasında kuvvetli bir lineer ilişki olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, söz konusu çalışmada incelenmiş olan membranların önemli bir üssel davranış gösterdiği söylenebilir. Üssel davranış gösteren membranlar nispeten daha yüksek değerlerde boyut duyarlılığına sahip olduklarında değişik büyüklüklere sahip molekülleri daha etkin olarak ayırabilmektedirler. Bu durum membranların seçiciliklerini artırabilmek için kullanılabilir. İyon değişimi gibi modifikasyon yöntemleri zeolitlerin üssel davranışlarında değişikliklere yol açabileceğinden membranların seçiciliklerini artırmak için bir potansiyel araç olarak görülebilirler. Zeolitin boyut duyarlılığının polimerinkinden daha yüksek olduğu durumlarda, katkılı membranlardaki zeolit oranının artırılmasının da aynı olumlu sonucu sağlayabileceği belirtilmektedir. Membranların üssel davranışlarının seçicilikler üzerindeki etkileri incelenirken, çalışma sıcaklığı ve basıncının bu süreçteki rolünün de gözönünde bulundurulması gerektiği söz konusu çalışmadan elde edilen sonuçlardan biridir.

Gaz ayırma gücü çok daha yüksek olan camsı polimerlerle hazırlanan zeolit katkılı membran üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda giderek artmış ve araştırmacılar zeolit katkılı camsı polimerlerde, öncelikle zeolit/polimer arayüzeyinde kusurlar veya seçici olmayan boşluklar içermeyen membranlar üretme üzerine yoğunlaşmıştır. Duval v.d. [18] zeolit katkılı camsı polimerik membranlar konusunda önderlik eden çalışmada polimer/zeolit arayüzeyindeki bağlanma sorununun giderilmesi için çeşitli yöntemler denemiştir. Bu çalışmada önce silikalit'in selüloz asetat (CA), polisülfon (PS), polieterimid (PEI) ve poliimid (PI) camsı polimerlerine katılmasıyla hazırlanan membranların geçirgenliklerinin arttığı ve seçiciliklerinin azaldığını veya değişmediğini göstermişlerdir. Bu durumu katkılı membranların seçici olmayan boşlukların varlığı ile açıklamışlardır.

Camsı polimere zeolit katılması üzerine yapılan bir diğer çalışmada Gür [115] membran hazırlama probleminde farklı bir açıdan yaklaşmış ve eritme-ekstrüzyon yöntemiyle zeolit katkılı polisülfon membranlar hazırlamıştır. Gür, 13X ilavesi ile hazırladığı katkılı polisülfon membranlarda CO₂, O₂, N₂, ve CH₄ gazları için geçirgenlik ve seçicilik değerlerini incelemiştir. %10 ve %20 13X katkılı membranlarda belirtilen gazlar için ölçülen geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde

katkısız membrana kıyasla ciddi farklar olmadığını rapor etmiştir. 13X zeoliti, ölçülen bütün gaz moleküllerinin kinetik çaplarından daha geniş gözenek büyüklüğüne sahip olmasına rağmen zeolit katkısının beklenen etkiyi göstermediği belirtilmiştir. Böylece boyut farklılığına dayanan ayırma da gerçekleşmemiştir.

Polisülfon içerisine 13X katılmasına ait bir diğer çalışma Gürkan v.d. [116] tarafından yapılmış, katkılı membranlar kullanılarak O_2/N_2 ve H_2/N_2 gaz karışımlarının ayrılması çalışılmıştır. Katkısız polisülfon membranla karşılaştırıldığında 13X katkılı polisülfon ile seçiciliğin büyük oranda arttığı gözlenmiştir.

Süer v.d. [9] zeolit 4A ve 13X kullanılarak hazırlanan zeolit katkılı polietersulfon membranların CO_2 , O_2 , N_2 , Ar ve H_2 geçirgenliklerini incelemişler ve yüksek zeolit katkılarında (% ağı. 42-50) katkısız membrana kıyasla hem geçirgenlik hem de seçiciliğin arttığı sonucuna varmışlardır. Geçirgenlikler ilk önce düşmüş, daha sonra artan zeolit katkısıyla artmıştır. 13X katkılı PES membranlarda geçirgenlikler % 8 katkı oranında yeniden artmaya başlamış, 4A katkılı PES membranlarda ise ancak zeolit katkı oranı % 25'in üzerine çıkıldığında geçirgenliklerde iyileşme gözlenmiştir. Diğer bir gözlem de, gazların geçirgenlik katsayılarının maksimum zeolit dolgusuyla ya değişmediği ya da büyük miktarlarda yükseldiğidir. Genel olarak zeolit kristallerinin etrafında oluşan boşlukların birleşerek bir tür kanalsal ağ oluşturması, gazların geçirgenlik katsayılarının, zeolit katkı miktarının artışı ile yükselmesine sebep olmaktadır. Ayrıca çalışmada zeolit yüklemesiyle membranların gelişen ayırma özelliklerini, zeolit moleküler elek görevi yapmasının yanı sıra zeolit şekil seçiciliği, gazların polariteleri ve membranın mikroyapısı ile açıklamanın gerekliliği vurgulanmıştır.

Battal v.d. [117] yukarıda bahsedilen çalışmada ikili gaz karışımlarının kullanılması durumunda membran performansı üzerine etkilerini değerlendirmiştir. Bu amaçla %42 zeolit 4A içeren polietersulfon membrana farklı bileşim oranlarında CO_2/CH_4 , CO_2/Ar ve H_2/CH_4 gaz karışımlarının ayrılması deneyleri yapılmıştır. Saf polimerik membranlar üzerinde yapılan deneylerde gaz karışımlarının farklı bileşimlerde ideal davrandıkları; geçirgenlik katsayılarında görülen bir miktar kayba karşın seçicilik sonuçlarının saf gaz deneylerinde elde edilen ideal seçicilik değerine yakın olduğu gözlenmiştir. Besleme konsantrasyonundaki CO_2 miktarının artışı ile artan geçirgenlik davranışı, CO_2 'nin geçirgenliğinin CH_4 'den daha fazla olmasıyla açıklanmıştır. Seçiciliğin gaz bileşiminden bağımsız olması, homojen saf polimerik

membran sistemlerinde üçüncül etkilerin olmadığını göstermektedir. Zeolit katkıli membranlarda, geçirgenlik katsayıları saf polimerik membranlarda gözlenene benzer davranım göstermesine karşın, besleme konsantrasyonundaki CO₂ miktarının artışı, seçiciliği ideal değerin altına düşürmüştür. Bu durum CO₂'in konsantrasyonunun fazla olduğu bölgelerde polimeri plastikleştirerek seçicilikleri düşürmesi ile açıklanmıştır.

Zimmerman v.d. [68] karbon membranlar konusunda da bahsedildiği üzere gaz ayırma proseslerinde katkıli membranların O₂/N₂ seçiciliklerinin teorik hesaplamalar yoluyla tahmin edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada CMS ve zeolit 4A katkıli camsı polimerler kullanılmıştır. Maxwell modeli ile Etkin Ortam teorisinin (EMT) kıyaslandığı bu çalışmada dolgu maddesi ile polimer arayüzeyinde boşlukların olmadığı varsayıldığında, katkıli membran performansını etkileyen en önemli faktörün katkı maddesi ile polimer matrisinin ayırma özellikleri arasındaki uyum olduğunu belirtmişlerdir.

Flabelle v.d. [118] zeolit β /PES ile oluşturdukları bir kompozit membran üzerinde gaz ayırma prosesinin etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada zeolit beta, belirli Si/Al oranıyla birlikte polietersülfon (PES) ve dimetil formamid (DMF) çözeltilerinin içinde dağıtılarak hazırlanmıştır. Geçirgenlik ölçüm testleri sabit hacim, değişken basınç yöntemiyle yapılmıştır. %17 zeolit beta katkıli PES membranların CH₄ ve CO₂ geçirgenliği katkısız PES membranın geçirgenliğinin 6 kat fazlası olarak ölçülmüştür. Zeolit'in, membranın morfolojisini değiştirerek geçirgenlik ve seçiciliği arttırdığı ön görülmüş ve elektron mikroskopunda membran yüzeyi incelenerek, seçicilikteki artışlar ve polimer-zeolit matrisi arasındaki ilişki anlaşılmaya çalışılmıştır.

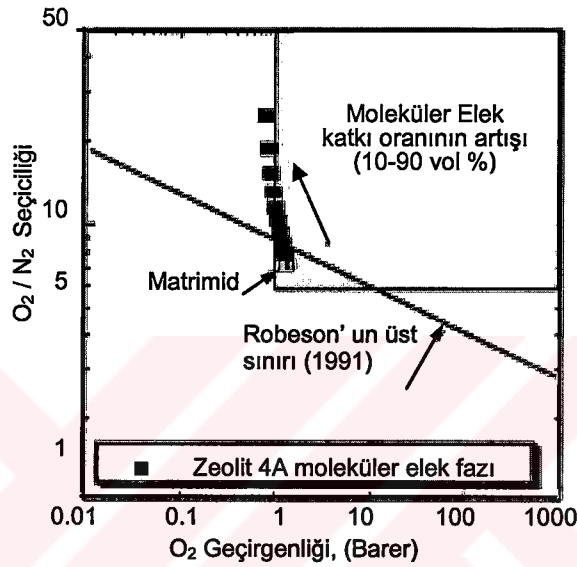
Zeolit katkıli polimerik membranların hazırlanmasında zeolit ve polimer seçiminde en önemli uygunluk kriterlerinden birisi de zeolit ve polimerin birbirine bağlanması yada polimerin zeolite yapışmasının gerekliliğidir. Zeolit/polimer arayüzeylerinde oluşacak boşluklar gazların çözünme-difüzyon mekanizması yerine Knudsen difüzyonu ile taşınmasına neden olacak ve dolayısıyla seçicilikler düşecektir. Literatürde oda sıcaklığında camsı halde bulunan polimerlerle, zeolit katkıli membran hazırlanamayışının en önemli nedeninin zeolit/polimer arayüzeyindeki bağlanamama problemi olduğu belirtilmektedir. Membran içi yapısının geliştirilmesi için Duval vd. [7,18] camsı geçiş sıcaklığı üzerinde membran hazırlama, çeşitli ısı işlemler veya silan gruplarıyla zeolit dışyüzeyinin modifiye edilmesi gibi çeşitli metodlar denemiştir. Bunlardan camsı geçiş sıcaklığı üzerinde çalışıldığında döküm-

evaporasyon tekniğine göre hazırlanan membranda çözücünün hızlı bir şekilde buharlaşması membranda olumlu bir sonuç yaratmamıştır. Yüksek sıcaklıkta iyileştirme membran yapısının geliştirilmesi yerine zarar görmesine neden olmuştur. Silan çifleştirici ajanla yüzeyi reaksiyona sokularak modifiye edilen zeolit taneleri, zeolit katkılı polimerik membran yapısını geliştirmiş ve yapışma problemini çözmüştür. Ancak geçirgenlik sonuçları bu gelişmeyi tam olarak destekleyememiştir. Önce silan gruplarının zeolit yüzeyini kaplayarak gaz moleküllerinin geçişini engelleyebileceği savunulmuş, daha sonra geçirgenliklerdeki az miktardaki artışlarla bunu açıklamak mümkün olmamıştır. Daha sonra geliştirdikleri yapıları elektron mikroskobunda incelemişler, ancak geçirgenlik ölçümleri sonucunda gözlenen yapısal özelliklerin membranın gaz ayırma özelliklerini etkilemediğini görmüşlerdir. Sonuç olarak çalışmada polimer ile zeolitın etkileşim (bağlanma) sorununa çözüm olarak zeolitın çevresinin ince bir polimer tabaka ile kaplanması veya polimerle zeolitın birbirine yapışmasını sağlayacak plastize ajanlarla reaksiyona sokulması önerilmektedir.

Mahajan ve Koros [86], zeolit 4A katkısının kinetik seçiciliği üzerine yapılan bir çalışmada, 4A katkılı poliimid (Matrimid) membranlar için O_2 ve N_2 gazların geçirgenliklerini Maxwel modeli kullanarak hesaplamışlardır. Söz konusu çalışmada seçilen polimerin (Matrimid) gaz ayırma membranları arasında, ticari olarak en iyi ayırma özelliğine sahip (özellikle en iyi seçicilik veren) Robeson üst sınır doğrusunu yakalayan polimerlerden birisi olması dikkat çekicidir. Verilen sonuçlarda önce katkısız poliimid membranın $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de O_2 geçirgenliği 1.3 Barrer ve O_2/N_2 seçiciliği ise 7.2 olarak ölçülmüştür. Daha sonra bu değerler kullanılarak kusur içermeyen zeolit 4A katkılı poliimid membranlar hazırlanabildiği takdirde etkin geçirgenliklerin ne olacağı Maxwell modeli ile hesaplanmış ve deneysel verilerle kıyaslanmıştır. Şekil 2.18' de tahmin edilen membran performansına bakıldığında zeolit 4A katkısının artması ile katkılı membranların ayırma özelliklerinin önemli oranlarda arttığı ve hatta ticari bölgenin içine doğru yaklaştığı görülmektedir. Burada model tahminleri polimer ve zeolit arafazında herhangi bir kusur olmadığı kabul edilerek yapılmıştır. Ancak deneysel verilerde zeolit 4A–poliimid sistemi için geçirgenliklerin saf polimere kıyasla üç katı kadar arttığı, seçiciliklerin ise değişmediği görülmüş ve sonuçların polimerin zeolit etrafını iyi sarmadığı ve yapışma probleminin olduğu SEM görüntüleri ile de desteklenerek rapor edilmiştir.

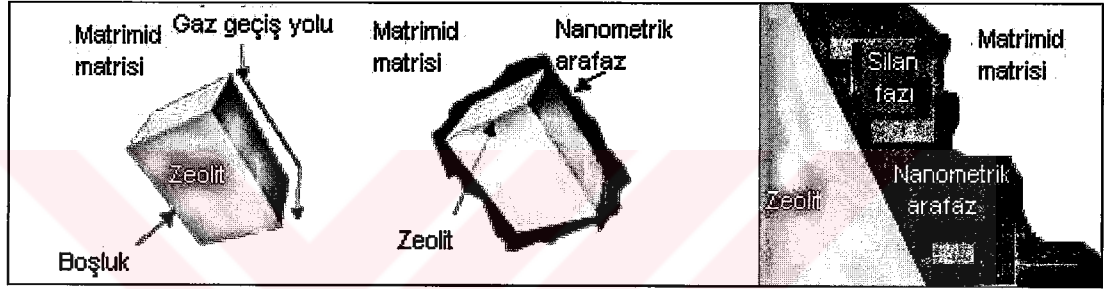
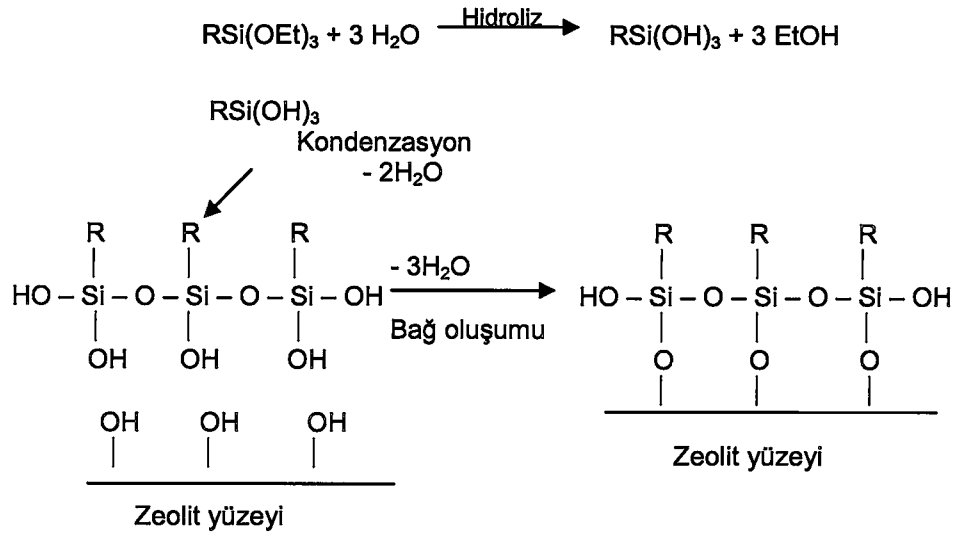
Mahajan ve Koros [87] Matrimid kullanarak yaptıkları bir başka çalışmada daha iyi bir zeolit/polimer arayüzeyi bağlanmasının sağlanması için moleküler eleklerin

aşağıda reaksiyonu gösterilen silan ajanlarıyla yüzey modifikasyonunu denemişlerdir. Ancak silanlama ile yapılan modifikasyon işleminin iyi bir polimer/zeolit arayüzey temasını sağladığı halde modifiye edilmemiş zeolitlerle hazırlanan membranların geçirgenliklerinin modifiye edilmiş membranlardan daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir. Şekil 2.19'da da görüldüğü gibi zeolit/polimer arayüzeyinde ki silan fazı ilave bir kütle taşınım direnci vererek geçirgenliklerin düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 2.18 Zeolit 4A katkılı poliimidl membranlarının zeolit katkı oranına bağlı olarak teorik ayırma özellikleri [87].

Daha sonra farklı bir zeolit yüzey modifikasyon yöntemi deneyen Mahajan ve Koros [119] yaptıkları diğer bir çalışmada bağlanma problemini gidermek için uygun bir polimer/adsorban seçimine önem vermenin yanında, membran hazırlarken “priming” yöntemiyle ince bir polimer filmi ile kaplanmış zeolitlerin katkı olarak kullanımı yoluna gitmişlerdir. Katkı oranının %15’ ten fazla olduğu “prime” edilmemiş zeolitler kullanılarak hazırlanan membranlar elektron mikroskop (SEM) altında incelendiğinde, zeolit/polimer arayüzeyinde seçici olmayan, nano-ölçeğinde çok sayıda boşluklar oluştuğu görülmüştür. Membranların “prime” edilmiş zeolitlerle hazırlanması durumunda, zeolitlerin çözücü içinde kolaylıkla karıştığı gözlenmiş, SEM’ de incelendiklerin de ise boşluk içermeyen membranların hazırlanabildiğini görmüşlerdir. Ancak, “prime” edilmiş zeolitlerin etrafının ince bir polimer tabakası ile kaplanması nedeniyle, bu yöntemle elde edilen membranların zeolit katkı oranı arttıkça yüksek seçicilik göstermelerine rağmen geçirgenlik değerlerinde azalma kaydedilmiştir.



Şekil 2.19 Silan kullanılarak zeolitin yüzeyinin modifiye edilmesi [87].

Zeolit katkılı camsı polimerik membranların seçici-geçirgenliklerini geliştirmek için, yukarıda belirtilen seçici olmayan kusurların giderilme çabalarına dair bir çalışma da Yong v.d [120] tarafından yapılmıştır. Ancak bu çalışmada diğerlerinden farklı olarak zeolit/polimer arayüzey boşluklarının giderilmesi için 2, 4, 6, triaminopirimidin (TAP) denilen bir çeşit plastize edici ajan (compatibilizer) kullanılmıştır. Düşük molekül ağırlığında olan bu malzemenin zeolit ve polimerle hemen etkileşime girerek boşlukları doldurabileceği ve böylece boşlukları elimine edilen katkılı membranlarda zeolitin moleküler elek etkinliğinin gözlenebileceği düşünülmüştür. 4A, 5A, 13X ve NaY zeolitlerinin katkı malzemesi olarak kullanıldığı ticari poliimid (Matrimid) membranların hazırlanma aşamasında çözeltiye farklı oranlarda TAP ilave edilmiştir. Daha sonra katkısız poliimid (PI) membranlar, TAP/PI ve TAP/Zeolit/PI membranlarla hem morfoloji incelemeleriyle hem de He, CO₂, O₂, N₂, ve CH₄ gaz geçirgenlik deneyleriyle kıyaslanmıştır. Boşlukların elimine edilmesi için kullanılması gereken TAP miktarı ile zeolitin dış yüzeyinde bulunan hidroksil grupların sayısı arasındaki ilişki belirlenmiştir. Boşluk içermeyen PI/zeolit 13X/TAP membranlar, aynı oranda hazırlanmış PI/TAB membrana kıyasla kullanılan bütün gazlar için daha

yüksek gaz geçirgenlikler ve çok az artmış seçicilikler göstermiştir. Öte yandan PI/zeolit 4A/TAP membranlar ise, PI/TAP membrana kıyasla daha düşük geçirgenlikler ve daha yüksek seçicilikler vermiştir. Bu iki membran arasındaki farklılık, 4A ve 13X zeolitlerin farklı gözenek boyutuna sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. 13X katkısı, gözenek açıklığı (7.4 Å) kullanılan gazların kinetik çapından çok daha büyük olduğu için PI/TAP matrisi içinden gaz moleküllerinin geçişini kolaylaştırırken, gözenek büyüklüğü ile 4A katkısı ise gözenek açıklığı (~4Å) kullanılan gazların kinetik çapına yakın olduğu için aynı polimer matrisi içinden gaz moleküllerinin geçişini seçimli olarak zorlaştırmaktadır. Geçirgenlik artış oranlarından elde edilen sonuçlar, zeolitlerin moleküler elek özelliği gösterdiğini belirtmektedir. Ancak genel olarak katkılı membranlarla çok yüksek seçicilikler elde edilmesine rağmen bütün geçirgenlikler 10^{-2} - 10^{-4} mertebelerinde azalmıştır, yani elde edilen ayırma özellikleri ticari önemini yitirmiştir. Diğer ilginç bir sonuç ta, PI membrana TAP katılması geçirgenlikleri, zeolit katkılı PI/TAP membranları kadar düşürmediği gibi saf PI membrana kıyasla CO_2/N_2 ve O_2/N_2 seçiciliklerini yaklaşık iki katına CO_2/CH_4 seçiciliğini ise yaklaşık 80 katına çıkarmıştır. Bu çalışmada CO_2 geçirgenliği 8.34 Barrer, CO_2/CH_4 seçiciliği 1.22 olan katkısız PI membrana kıyasla, CO_2/CH_4 gaz çifti için PI/zeolit 4A/TAP katkılı membranlarla elde edilen geçirgenlik ve seçicilik değerleri (sırasıyla 0.185 Barrer ve 617) Robeson üst sınır doğrusunu geçebilmiştir.

Kulprathipanja ve grubu [121,122] selüloz asetat (CA) matrisi içine NaX, AgX ve silikalit zeolitlerini katarak propilen/propan ($\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$) ayırımı için membran geliştirmeye çalışmışlardır. Gaz geçirgenlik çalışmalarında ortam sıcaklığında 50-100 psig basınç altında propan ve propilen gazlarının ayrı ayrı geçirgenlik hızlarını ölçmüşlerdir. 1.77 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ seçicilik değeri gösteren katkısız CA membrana kıyasla, en yüksek seçiciliği silikalit katkısı (2.28) vermiş ve katkılı membranların seçicilikleri silikalit/ CA>CA> NaX>CA>AgX>CA sıralamasına göre azalmıştır. Katkılı membranlarda kullanılan gazlara karşı adsorban davranışını daha iyi anlamak için silikalit, NaX ve AgX içinde propilen/propan denge seçiciliği ($K_{\text{C}_3\text{H}_6} / K_{\text{C}_3\text{H}_8}$) değerlerine bakılmıştır. Katkılı membranların seçiciliğinin tersine, $K_{\text{C}_3\text{H}_6} / K_{\text{C}_3\text{H}_8}$ seçiciliği AgX>NaX>silikalit adsorban sırasına göre azalmaktadır. Bu durumda çözünme mekanizması modeli önemli bir rol oynamaktadır. Kulprathipanja [122], karışık matrisli membran hazırlamada kimyasal modifikasyonlar kullanarak başka bir yaklaşım uygulamış, silikon kauçuk ve polietilenglikol içeren emülsiyon haldeki çözeltiyle, vakum altında gözenekli polisülfon membranının yüzeyini kaplayarak MMM_{PEG} membranı hazırlamıştır. Ayrıca ıslak gözenekli polisülfon membranı

ağırlıkça % 15 gliserol içeren çözelti içine sokulmuş ve oda sıcaklığında kurutulduktan sonra yukarıda sözü geçen emülsiyon ile kaplanarak gli- MMM_{PEG} membranı hazırlanmıştır. Daha sonra MMM_{PEG} ve gli- MMM_{PEG} olmak üzere iki farklı membran SO_2 , NH_3 , H_2S , CO_2 , H_2 , N_2 , metan, etilen ve etan gazları için saf gaz geçirgenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Kıyaslama yapmak için birde silikon kauçuk kaplı gözenekli polisülfon kompozit membranı hazırlanmıştır. Sonuç olarak PEG katkısının SO_2 ve NH_3 geçirgenliğini arttırdığı görülmüştür. Diğer gazlarda ise $\text{H}_2\text{S} < \text{CO}_2 < \text{H}_2 < \text{CH}_4 < \text{N}_2$ artış sırasıyla geçirgenlik değerleri PEG etkisiyle azalmıştır. Böylece polar gazların polar olmayan gazlara göre seçiciliği belirgin bir şekilde artmıştır. Ayrıca PEG katkısı, etan ve etilen geçirgenliğini de azaltma yönünde etkilemiş ve etan için geçirgenlik hızı etilene göre daha fazla düşmüştür. Bir diğer sonuç ta MMM_{PEG} membranının kritik sıcaklıklarda uzun süre kullanıldığında (200 gün) CO_2 ve CH_4 gazlarına karşılık mükemmel bir kararlılık gösterdiğiidir.

Bütün bu çalışmalarda doğru zeolit/polimer kombinasyonu ile polimerik membranların gaz ayırma özelliklerinin geliştirilebileceği görülmektedir. Ancak bu konuda yapılan çalışmalar hala belirli birkaç zeolit ve polimer ile sınırlıdır ve Şekil 2.7' da sunulan Robeson grafiğindeki üst sınır doğrusunu yakalayabilen sonuçlar elde edilememiştir. Ayrıca zeolit katkılı polimerik membranlarda taşınım mekanizmalarının hala henüz iyi anlaşılamayan tarafları mevcuttur.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kapsam

Bölüm 2' de sunulan literatür taramasından da görüldüğü üzere polimer matrisi içerisine spesifik adsorbanların katılmasıyla membran malzemesinin ayırma özellikleri geliştirilebilmektedir. Ancak kısa bir geçmişe sahip olan zeolit katkı polimerik membranlar hakkında araştırılması gereken birçok konu mevcuttur. Bu tezin amacı çözünme-difüzyon tipi polimerik membranlarda özellikleri belirli zeolitlerin polimer matrisine katılmasının seçici adsorpsiyon ve difüzyon hızına etkilerini araştırmak ve zeolit katkı polimerik membranlarda gazların taşınım mekanizmalarını incelemektir. Bu amaçla deneylerde gözenek boyutları, gözenek geometrileri, Si/Al oranları ve hidrofilik özellikleri farklı zeolitler, polidimetilsiloksan kauçuksu polimeri ile polivinilasetat camsı polimeri içerisine katılmıştır. Hazırlanan membranların gaz taşınım özellikleri ölçülmüş ve zeolit taneciklerinin polimer matrisi içindeki dağılımı ve polimer/zeolit arayüzeyinin incelenmesi gibi membranların morfolojik yapı karakterizasyonu, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ve Atomik Güç Mikroskop (AFM) çalışmaları ile, membranların termal karakterizasyonu (camsı geçiş sıcaklığının, erime ve kristal sıcaklığının belirlenmesi v.b.) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) çalışmaları ile, gözenek boyutu dağılımı gaz adsorpsiyon (BET) ölçümleri ile belirlenmiştir.

Bu bölümde membran matrisine katılmadan önce zeolitlerin ve zeolit katkı membranların hazırlama yöntemleri sunulmayacak, bu bölümü takip eden Bölüm 4-8 içerisinde yer verilecektir. Bu bölümde bütün geçirgenlik ölçüm deneylerinde ortak olarak kullanılan gaz geçirgenlik ölçüm yöntemi, geçirgenlik ölçüm cihazı ve geçirgenlik katsayısının hesaplanması ve hazırlanan membranların karakterizasyon metodları ayrıntılı olarak tanımlanacaktır.

3.2 Gaz Geçirgenliği Ölçümü

3.2.1 Geçirgenlik Ölçüm Yöntemi

Geçirgenlik, membrandan gelen kütle akısı ile doğru orantılıdır. Gaz ayırma membranlarında geçirgenlik katsayısı kütle akısından yola çıkılarak farklı yöntemlerle hesaplanabilir. En çok kullanılan üç yöntem şunlardır: (1) Sabit basınç, değişken hacim yöntemi, (2) sabit hacim, değişken basınç yöntemi, (3) değişken konsantrasyon (taşıyıcı gaz) yöntemi.

Sabit basınç, değişken hacim yöntemi pratikte uygulanması zor olduğundan, değişken konsantrasyon yöntemi ise karmaşık bir yapısı olması nedeniyle daha az kullanılan yöntemlerdir. Kullanım kolaylığı nedeniyle en çok tercih edilen yöntem, sabit hacim, değişken basınç yöntemidir [123]. Bu çalışmada geçirgenlik ölçümleri sabit hacim, değişken basınç yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

Sabit basınç, değişken hacim yönteminde, arasında membran bulunan bir membran hücresinin iki tarafı arasında sabit basınç farkı uygulanır. Basınç farkından dolayı membranın bir tarafından diğer tarafına doğru gerçekleşen gaz akışı sonucu, membranın çıkış tarafında sabit basınçta gaz hacmi artar. Hacmin zamana göre değişimi, kalibre edilmiş kapiler bir boru içerisindeki cıva, silikon yağı parçacıkları veya sabun kabarcıklarının yerlerinin değişmesiyle belirlenebilir. Artan gaz hacminden, geçen gaz miktarı ve buna bağlı olarak da geçirgenlik değerleri hesaplanır [124].

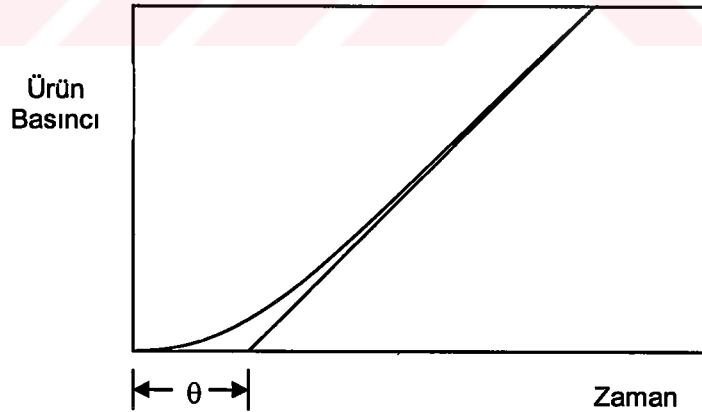
Değişken konsantrasyon yöntemi (taşıyıcı gaz yöntemi) ile hem saf gazların hem de gaz karışımlarının geçirgenlikleri ölçülebilir. Belirli bir kısmi basınçta, bir veya birden fazla bileşen içeren helyum gibi bir taşıyıcı gaz membranın giriş tarafına beslenir. Membran hücresinin çıkış akımı tarafına beslenen inert bir gaz ile, membrandan geçen gazı da sürükleyerek çıkış akımına seri bağlanmış bir gaz kromatografi cihazına gider. Buradan elde edilen analiz sonuçlarına göre geçen gaz bileşimi bulunur [125,126].

Sabit hacim, değişken basınç yöntemi, gaz geçirgenliği ölçümünde en hızlı, en güvenilir ve kullanımı en kolay olan yöntemdir. Pye v.d. [123] tarafından tanımlanan sabit hacim, değişken basınç yönteminde bir membran hücreğine yerleştirilmiş

membranın iki tarafı arasında basınç farkı uygulanarak, membranın ürün tarafında sabit hacimli hazne içerisine gaz geçişi sağlanır. Kalibre edilmiş hacimde toplanan gaz basınç artışına neden olur ve bu basınç artışı zamana karşı izlenerek akı miktarı belirlenebilir. Bu yöntemde geçirgenlik katsayısı yataşkın olmayan hal (time-lag) ve yataşkın hal olmak üzere iki farklı durumda deney yapılarak ölçülebilir. Yataşkın hal yöntemi ile yalnızca geçirgenlik katsayısı hesaplanırken, yataşkın olmayan hal yönteminde aynı zamanda difüzyon katsayısı da hesaplanabilmektedir.

Difüzyon katsayısı sabit olan sistemler için çok uygun olan yataşkın olmayan hal yönteminde, aynı deneyde hem geçirgenlik, hem de difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Bir gazın membran malzemesi tarafından adsorplanması, difüzyon ile membran içerisinde taşınımı ve desorplanması, malzemenin cinsine bağılı olarak değişik sürelerde gerçekleşir. Membran kalınlığı boyunca gaz konsantrasyonu zamanla önce artar, bir süre sonra ise sabit kalır ve yataşkın hal difüzyonuna ulaşılır.

Gazın membran içerisinde geçerken, yataşkın hal difüzyonuna ulaşması için gereken bu zaman "time-lag" olarak ifade edilir. Şekil 3.1' de de görüldüğü gibi yataşkın hale ulaşıldığında ürün tarafı basıncı zamana karşı grafiğe geçirildiğinde basıncın zamanın doğrusal bir fonksiyonu olduğu görülür. Yataşkın hali gösteren bu doğru, zaman eksenine ekstrapole edildiğinde eksenini kestiği zaman değeri "time-lag" bulunur [101].



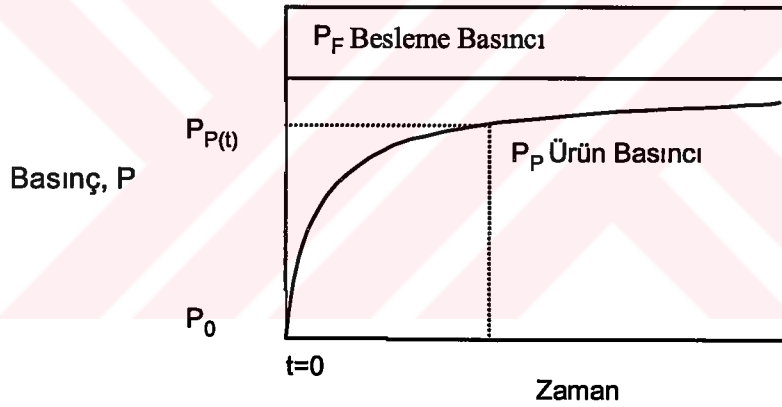
Şekil 3.1 Yataşkın hale ulaşılması için geçen zamanın (time-lag) bulunması için kullanılan basınç-zaman ilişkisi [101].

Yataşkın hale ulaşma zamanı, difüzyon katsayısına bağılı olarak

$$\theta = \frac{\ell^2}{6.D} \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte θ , yatışkın hale ulaşma süresi (s), ℓ , membran kalınlığı (cm) ve D difüzyon katsayısıdır. Bu eşitlik ile deneysel olarak belirlenen “time-lag” değerinden difüzyon katsayısı hesaplanır. Yatışkın halde elde edilen doğrunun eğiminden ise akı ve geçirgenlik değerleri hesaplanabilir [20,101].

Yatışkın hal yöntemi uygulama açısından yatışkın olmayan hal yöntemine çok benzemektedir. Bu yöntemde önemli olan gazın yatışkın hale ulaşmasıdır. Gazın ürün tarafına akışı basınç farkı ile sağlanır. Ürün tarafında kalibre edilmiş sabit hacimli haznede toplanan gazın yarattığı basınç artışının zamanla doğrusal olarak değiştiği zaman dilimindeki basınç-zaman ilişkisinden eğim hesaplanır. Hesaplanan bu eğim kullanılarak geçirgenlik katsayısı bulunabilir. Yatışkın hal yöntemiyle saf gazlar için membranların geçirgenlik katsayılarının hesaplanması ile ilgili gerekli teori literatürde detaylı olarak verilmiştir [127]. Yatışkın halde ürün tarafında gaz geçişi ile oluşan tipik basınç-zaman ilişkisi Şekil 3.2’ de gösterilmiştir [21].



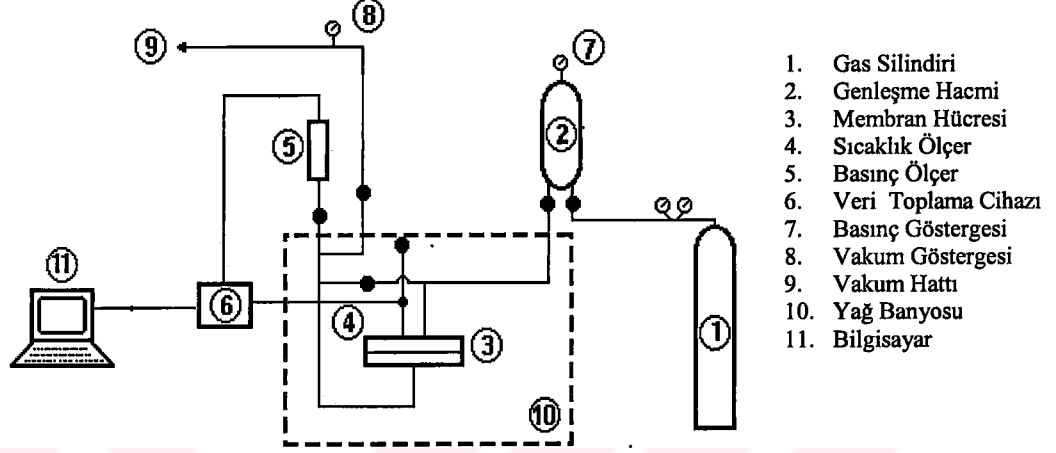
Şekil 3.2 Yatışkın hale ulaşıldıktan sonra basınç-zaman ilişkisi [21].

3.2.2 Gaz Geçirgenlik Düzeneği

Hazırlanan membranların saf gaz geçirgenlik katsayıları bir sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında, yatışkın hal yöntemi kullanılarak ölçülmüştür.

Şekil 3.3 gaz geçirgenliği ölçüm sisteminin bir şemasını göstermektedir. Geçirgenliği ölçülecek membran daire şeklinde kesildikten sonra membran hücresine yerleştirilmiş ve hücre bir sabit sıcaklık banyosuna alınmıştır. Deneyler 28 °C sıcaklıkta sabit tutulan yağ banyosunda gerçekleştirilmiştir. Deneyin başlangıcında ürün tarafı vakum altına alınan hücrenin yatışkın hale ulaşmaya kadar besleme

tarafına 4 atm basınçta gaz beslenmiştir. Daha sonra vakuma kapatılan hücrenin ürün tarafındaki sabit hacimli hazne içerisindeki basınç artışı bir basınç ölçer ile izlenmiş ve veriler bilgisayara kaydedilmiştir. Yatışkın hal koşullarında basıncın zamana göre değişiminden geçirgenlik katsayıları hesaplanmıştır. Bir sonraki gaz ile deney yapılmadan önce sistem bir gece vakuma alınmıştır. Cihaz ile ilgili detaylar literatürden elde edilebilir [127].



Şekil 3.3 Gaz geçirgenliği ölçüm sistemi [127].

3.2.3 Gaz Gecirgenlik Katsayısının Hesaplanması

Sabit hacim-değişken basınç yöntemine göre yapılan deneylerde elde edilen basıncın zamana göre değişimi membrandan geçen gaz akısını hesaplamada kullanılmıştır. Bunun için önce logaritmik basınç farkı oranı $\ln[(p_f - p_0)/(p_f - p)]$, zamanın (t) fonksiyonu olarak grafiklenmiştir. Logaritmik basınç farkı ile t zamanı arasında eşitlik 3.2 de görüldüğü gibi doğrusal bir ilişki vardır [127]:

$$\ln\left(\frac{p_f - p_0}{p_f - p}\right) = \frac{P.A.R.T}{V.\ell} \cdot t \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte p_f , p_0 ve p sırasıyla besleme tarafı basıncını, ürün tarafının başlangıçtaki basıncını ve herhangi bir t anındaki basıncı göstermektedir. Bu doğrunun eğimi,

$$\text{Eğim (E)} = \frac{P.A.R.T}{V.\ell} \quad (\text{dak}^{-1}) \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemin düzenlenmesi ile birim kalınlık için basınçla normalize edilmiş akı (P/ℓ) aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\frac{P}{\ell} = \frac{E.V}{A.R.T} \quad (3.4)$$

Bulunan bu akı değeri membranın kalınlığı (ℓ) ile çarpılırsa geçirgenlik katsayısı hesaplanmış olur. Sistemde membranın etkin geçiş alanı (A), ürün tarafı hacmi (V), banyo sıcaklığı (T) ve gaz sabiti (R) değişmeyeceğinden Eşitlik 3.5' te yerine yerleştirilirse basınçla normalize edilmiş akı Barrer/cm biriminde

$$\frac{P}{\ell} = 1.545923.10^6 \times E \quad (3.5)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Geçirgenlik katsayısı değerinin, kesitinde yapısal farklılık göstermeyen yoğun ve katkılı homojen membranların karakterizasyonu için kullanılması uygundur ve SI sisteminde birimi Barrer' dır ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP).cm/ cm}^2 \cdot \text{s.cmHg}$). Basınçla normalize edilmiş akı ise asimetrik yapıda olan yani kalınlığı boyunca yapısı değişim gösteren membranlar için kullanılır ve birimi Barrer/cm' dir.

3.3 Yapı Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

3.3.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Elektron mikroskopi yöntemleri (Taramalı Elektron Mikroskopisi SEM, Geçirimli Elektron Mikroskopisi TEM) membranların karakterizasyonu için eskiden beri kullanılan yöntemlerdir. Taramalı elektron mikroskopisinde membranların gözenek yapısı yüzeysel olarak incelenebilirken membran derinliği hakkında bilgi elde edilemez. Ancak mikrogözenekli ve gözeneksiz yapıların incelenmesinde optik mikroskobun yetersiz kaldığı çözünürlüklere çıkabilir ve mikrogözenek yapı hakkında gerçek bilgiyi verir. Bu çalışmada taramalı elektron mikroskop tekniği ile membranların kesit alanı ve yüzey yapıları, zeolitlerin tanecik büyüklüğü, morfolojileri ve membran içerisinde dağılımı ve membran yapısında olması muhtemel seçici olmayan boşluklar incelenmiştir.

SEM tekniğinde bir katı, orta enerjili elektron (5-50 keV) bombardımanına maruz kaldığında, katı malzemeye elektron demeti arasında katı yüzeyinden ikincil elektronlarının saçılmasına sebep olan çok sayıda etkileşimler meydana gelir. Bu etkileşimler sayesinde 20 ile 10^5 kat büyütme aralığında incelenen parçanın yüzey özelliği hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Hatta bazı yardımcı eleman bağlantıları ile numunenin yüzeyinde bulunan gözeneklerin, kusurların (deliklerin)

vb. varlığını fiziksel olarak incelemenin yanısıra numunenin içerdği elementleri, türleri ve bileşimleri de tanımlamak mümkündür.

Mikroskopik ölçümlerde en önemli sorun iyi bir çözünürlükte görüntü elde edilebildiği yüksek enerjili elektron demetiyle çalışıldığı için (TEM' in maksimum çözünürlük aralığı ~0.3-0.5 nm iken SEM için bu değer 10 katı kadardır) özellikle polimerik membranlarda numunenin yüzeyi zarar görebilir. 1980' lerin başında çalışılmaya başlanılan Alan Dağılımı Taramalı Elektron Mikroskobu (Field Emission SEM) ile günümüzde bu sorun çözülmüş, 1.5-4 kV voltaj aralığında düşük enerjili elektron demeti ile oldukça yüksek çözünürlüklerde (0.7 nm ve daha yukarısı) görüntü elde etmek mümkün olmuştur [128].

Polimerik membranların mikroskopta incelenmesinden önce herhangi bir kusur içermeyen numunenin hazırlanması da önemli zorluklardan ve problemlerden birisidir. Öncelikle numune kurutulmalı ve daha sonra SEM ile kesit alanı görüntülenecek numune sıvı azot içerisinde kırılmalı ve eğik bir tutucu üzerine yerleştirildikten sonra iletkenliğin sağlanması ve polimerik yüzeyin yanmasını önleyen aynı zamanda iyi bir görüntü elde edilebilecek kalınlıkta ince bir metalik tabaka ile (genellikle birkaç yüz angstrom kalınlığında altın film kullanılır) kaplanır. Bu çalışmada membran malzemesine katılmadan önce zeolit numunelerinin yapısı da SEM' de incelenmiştir. Bu sebeple iki farklı yapısal inceleme yapılmıştır.

Zeolit yapılarının incelenmesi: Bu çalışmada deneylerde membran katkısı olarak kullanılan zeolitlerle, zeolit katkılı PVAc membranlarının hazırlanmasında kullanılan, membran matrisine katılmadan önce yüzeyleri ince bir polimer tabakasıyla modifiye edilen zeolitlerin yüzey morfolojileri, Jeol JSM-5410 tipi taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir. Böylece zeolit tanesinin farklı morfolojilerinin (yuvarlak, keskin kenarlı, küp şeklinde v.b.) polimer/zeolit arayüzeyi yapışmasına, ve dolayısıyla geçirgenliğe etkilerini incelemek mümkündür. Ayrıca zeolit tanecik boyutu ve boyut dağılımı SEM çalışmalarıyla görülebilir ve yüzeyi modifiye edilmiş zeolit ile edilmemiş zeolit kıyaslanabilir. Bu amaçla zeolit taneleri bir miktar aseton içinde manyetik karıştırıcıda dağıtıldıktan sonra pipet yardımıyla pirinç tutucular üzerine damlatılmış ve asetonun buharlaşması ile kalan ince toz halindeki zeolit tabakası Hummer VII marka sputter kaplayıcıda karbon kaplanarak mikroskopta incelemeye hazır hale getirilmiştir.

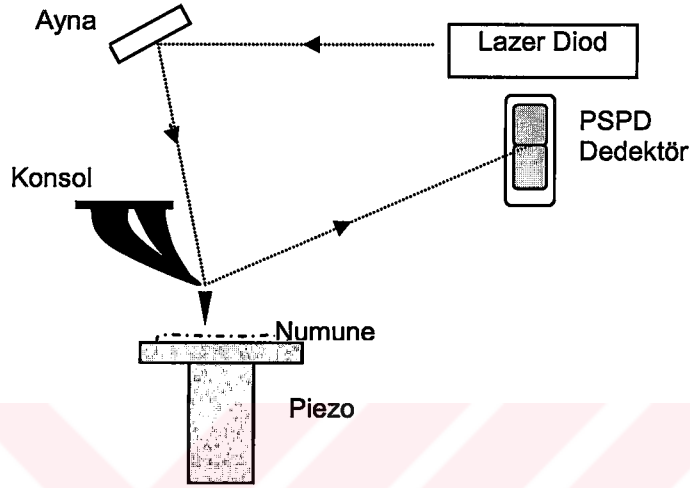
Zeolit katkılı polimerik membranların yapılarının incelenmesi; Bu çalışmada zeolitlerin membran matrisinde homojen olarak dağılıp dağılmadığını ve zeolit/polimer arayüzeylerinde seçici olmayan boşluk olup olmadığını görmek amacıyla zeolit katkılı polimerik membranların yapısı taramalı elektron mikroskopta incelenmiştir. Membran örnekleri kesit analizi için sıvı azot içinde kırılarak pirinç tutucular üzerine yapıştırılmış ve daha iyi iletkenlik sağlamak için yüzeyleri altınla kaplanmıştır. Daha sonra kaplanan membran örnekleri mikroskoba yerleştirilerek 5-15 kV çalışma aralığında incelenmiştir.

3.3.2 Atomik Güç Mikroskopisi (Atomic Force Microscopy, AFM)

1986 yılında icat edilen AFM, çeşitli yüzeylerin nanometre ölçeğinde mikroskopik alan incelenmesi ve karakterizasyonunda geniş uygulamalar ve gelişmeler sunan oldukça yeni bir karakterisasyon tekniğidir. Bu yöntem ile iletken olmayan protein, yağ, DNA gibi organik malzemelerin analizlerinde kullanılması yanı sıra malzemelerin yüzey ve elastik özellikleri daha uygun ve güvenilir olarak incelenmesi mümkündür [129,130]. Ayrıca AFM, diğer mikroskopik yöntemlerin aksine numuneyi ön işlemlerden geçirmeden direkt olarak hava ortamında veya çözelti içerisinde inceleme kolaylığı sağladığından son yıllarda membran teknolojisinde en çok kullanılan analiz tekniği olmuştur. Numunenin çok küçük bir parçası inceleme için yeterlidir.

Bir konsolun serbest halde bulunan ucu üzerine yerleştirilmiş 1-2 mikron uzunluğunda olan küçük bir uç belirlenen bir yüzeyin topografik görüntüsünü verecek bölgeye odaklanır ve yüzeyi tarar. 100-200 μm uzunluğundaki konsol üzerindeki uç Scanning Tunneling Mikroskop (STM)' ta ki gibi yüzey ile etkileşime girecek şekilde dikey olarak salınım yapar. Bu uç numune yüzeyini taradıkça uç ile yüzey arasındaki kuvvetler konsolun eğilme ve sapma hareketlerine sebep olur. Optik dedektör konsolun sapmalarını (deflection) ölçer. Şekil 3.4 de optik ışın dedektörünün bir şeması gösterilmektedir. Bir lazer demeti konsolun arkasında bulunan yansıtıcı düz bir altın plaka üzerine odaklanmıştır ve yansıyan lazer demeti bir yönlendirme pozisyonuna hassas bir fotodetektör (Position-Sensitive Photo-Detector, PSFD) ile kaydedilir. Konsol eğildikçe dedektör üzerindeki lazer demeti anlık kayma gösterir. PSDF, 1 nm kadar küçük ışığın (fotonların) yerdeğiştirmelerini ölçebilir. Konsol ve dedektör arasındaki yol uzunluğunun konsolun kendi uzunluğuna oranı bir mekaniksel amplifikasyon (mesafe) üretir. Sonuç olarak, sistem nanometre altındaki “konsol-uç” grubunun dikey hareketlerini ölçebilir.

AFM konsolunun sapmaları, uç numune üzerinde gidip geldikçe (gerçekte numune bir piezo tarafından hareket ettirilir.) oluşan bir takım yüzey kuvvetleri ile gerçekleşmektedir. Hava ortamında numune ve uç arasındaki mesafeyle toplam atomlar arası kuvvet bağıntısı Şekil 3.5' de gösterilmiştir. Eğrinin iki farklı bölgesi AFM tekniğinde çeşitli işletim yöntemlerini belirler [131].



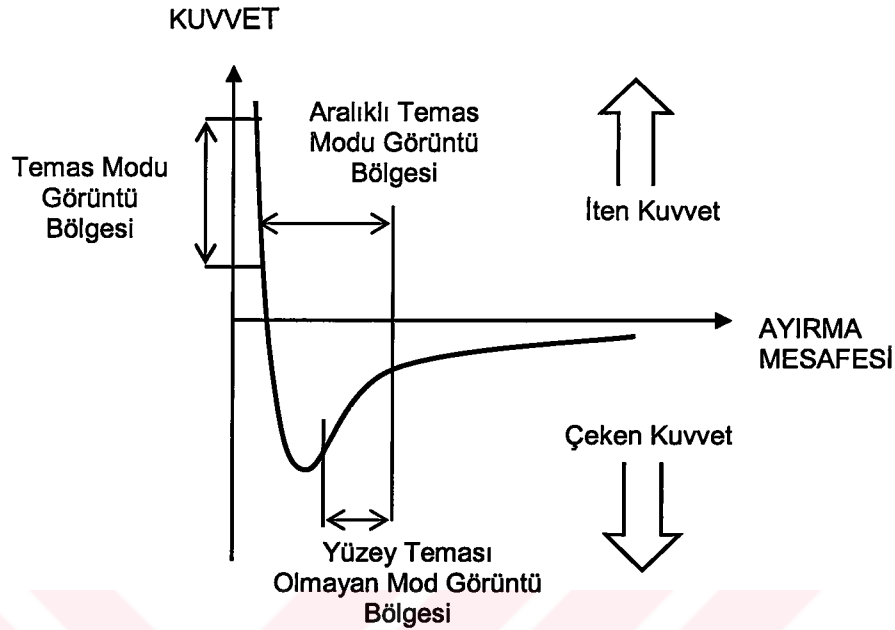
Şekil 3.4 Foton fırlatma-dedektör düzeneğinin şematik gösterimi [131].

1. Temas Modunda (Contact Mod) uç-numune mesafesi 1 nm'den daha az olup van der Waals kuvvetlerinin itiş aralığı içindedir ve baskın kuvvet bileşeni Born çekimidir. Kaşif ucun numunenin yüzeyinde sürekli bir taraftan diğer tarafa kayarak gidip gelmesi ile numunenin topografyası ölçülür.

2. Yüzey teması olmayan modda (Noncontact Mod) ise benzer şekilde yüzeyin topografyası, dedektörün yüzeyin birkaç nm üzerinde tutulan kaşif uç ile yüzey arasında baskın olan van der Waals çekim kuvvetlerine duyarlı olması ile elde edilir. Temas modu ile ulaşılabilen çözünürlükten daha düşük bir çözünürlük elde edilir. Ancak, numunenin hasar görme riski bu yöntem ile minimize veya yok edilmiştir.

3. "Tapping" veya aralıklı temas mod, temas modunun bir çeşit değişimi ancak uygulama şekli olarak yüzey teması olmayan modun bir benzeridir yani her iki modun en iyi özelliklerini kapsar. Konsol, salınım süresince numuneye değmeyi sağlayan yeterince yüksek genliğe (100 nm'in üzerinde) erişebilecek şekilde kendi rezonans frekansında sürekli bir salınım yapar. Bu salınım piezo-elektrik sürücüsü ile sağlanır ve salınım şiddeti numunenin topografik değişimlerini ölçmek için

geridönüşüm sinyali olarak kullanılır. “Tapping” modu, temas modunun erişebildiği yüksek rezonansı yakalar, ancak yanal (lateral) sürtünme kuvvetlerini önlediğinden yüzey hasarlarını minimuma indirir.



Şekil 3.5 Farklı AFM çalışma modlarının numune-uç ayırımını gösteren kuvvet-mesafe ilişkisi [131].

Bu teknikler numunenin sayısal topografisini vermenin yanı sıra numune ile uç arasındaki farklı kuvvetlerin analizi sonucu, AFM ile yüzeyin diğer özelliklerini de incelemek mümkündür. Örneğin, “Tapping” Mod™ AFM ile elde edilen faz görüntüleme sayesinde bileşim değişimleri, yüzey bağlanmaları, viskoelastisite ve sürtünme farklılıkları hakkında bilgi edinilebilir. Faz görüntülemeye konsolun piezo sürücüsüne gönderilen sinyale bağlı olan salınım faz gecikmesi, anında bir elektronik modül tarafından görüntü haline getirilir ve bir kontrol edici yardımıyla kaydedilir. “Tapping” modda tarama süresince kirleticilerin tanımlanması, kompozit malzemelerin ve yüksek veya düşük bağlanma/sertlik özelliğinde farklılaşan bölgelerin haritalanması gibi çeşitli fazların topografik haritası elde edilebilir. Çok yüksek rezolüsyonlarda dahi faz görüntüleme özelliği vardır.

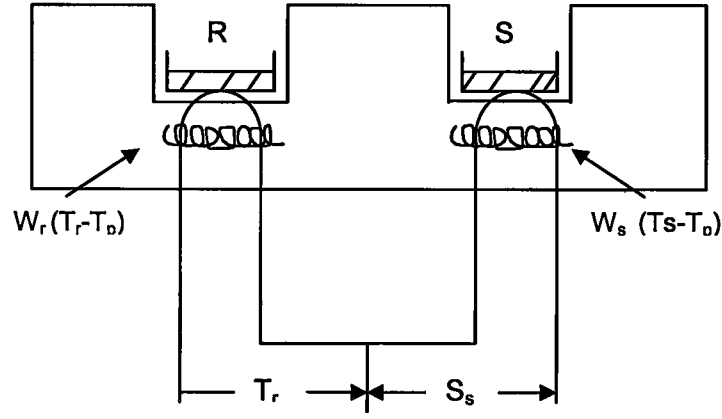
Bu çalışmada koloidal silikalit katkılı PDMS membranların yapılarının incelenmesi ve polimer/zeolit arayüzeyi hakkında bilgi edinilmesi amacıyla Digital Instrument firması tarafından üretilen Tapping Mode™ AFM ve buna bağlı yardımcı cihazlar olan Extender™ Elektronik Modül ve NanoScope III SPM kontrol edici kullanılmıştır [132]. Membran yapısını bozabilecek hiçbir ön hazırlama yapılmamış, sadece membran kesiti görüntüleneceği için sıvı azot içinde membranlar kırılmış ve

kırılan kesit dik duracak şekilde bir çelik pul üzerine yapıştırılmıştır. İncelenen numune polimer içerdiği için silikon uç kullanılarak maksimum yüzey alanı $17 \times 17 \mu^2$ olan bir yüzey taranmış, büyütme ile istenilen bölgelerin AFM görüntüleri elde edilmiştir.

3.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

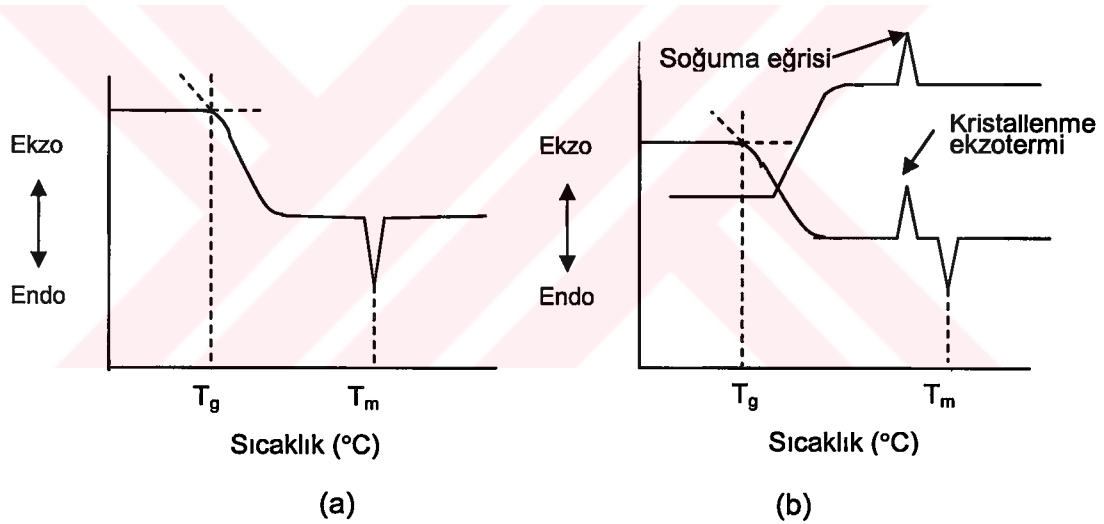
Diferansiyel taramalı kalorimetre polimerlerin ısı karakterizasyonları (entalpi veya entropi değişimleri v.b.) için kullanılan en yaygın metodlardan birisidir. DSC termogramlarından polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime (T_m) ve kristalizasyon (T_c) sıcaklıkları gibi katı hal değişimlerini izleyebilenin yanı sıra polimer-çözücü sisteminde kuvvetli-zayıf çözünme davranımlarını, polimerin şişme özelliklerini görebilmek ve buna bağlı olarak da uygun çözücü seçmek mümkündür [133].

DSC yöntemi diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemiyle benzer termogram vermesine rağmen ölçme tekniklerinde farklılık gösterir. Her iki yöntemde de cihaz numune ile genellikle alüminyumoksit olan inert bir balast ve bunlarla temasta bulunan ısı çiftlerinin bulunduğu yalıtılmış bir hazneden (odacıktan) oluşmaktadır. DTA da ayrıca tamamının ısıtıldığı odanın da sıcaklığını ölçen üçüncü bir ısı çifti bulunmaktadır. DSC de ise sadece numune ve referansın ısıtılmasında kullanılan iki ayrı ısıtıcı vardır (Şekil 3.6) [134,135]. DTA ile elde edilen termogram, odacığın sıcaklığının yükselmesiyle numune ile inert referansın arasındaki sıcaklık farkı ölçümünü gösterir. DSC termogramı ise sıcaklık farkı yerine önceden belirlenmiş ısıtma programına göre numune ve referansın sıcaklıklarının eşit olarak artmasının sağlanması için gerekli giriş gücünün bir ölçüsünü gösterir. Bu durumda ayrı ayrı ısıtıcıların ihtiyacı olan akım ölçülür ve bu fark (diferansiyel) x-y kaydedici yardımıyla x-eksenine sıcaklık, y-eksenine pozitif piki ekzotermik, negatif piki endotermik prosesi gösteren güç farkı gelmek üzere çizilir. Şekil 3.7 T_g ve T_m geçişlerini gösteren ideal bir eğriyi göstermektedir. Eğrideki ilk endotermik kırılma T_g' i, ikinci keskin endotermik kırılma ise T_m' i göstermektedir. Nadiren görülen bir diğer termodinamik değişim ise T_g ve T_m arasında yeralan, kauçuksu hal hareketliliği içinde amorf bölgeden kristalin bölgeye geçen kristalizasyon ekzotermidir (Şekil 3.7.b).



Şekil 3.6 Bir DSC cihazının şematik görüntüsü: R, r, referans; S, s, numune [135].

Zeolit katkılı ve katkısız PDMS membranların ısı karakterizasyonları düşük sıcaklığa inebilen Netzsch 204 model DSC kullanılarak yapılmıştır. Aynı miktarlarda alınan numuneler önce sıvı azot yardımıyla $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye soğutulmuş, daha sonra $10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ısıtma hızıyla $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye ısıtılmıştır.



Şekil 3.7 İdeal DSC veya DTA termogramları a) T_g ve T_m belirlenmesi b) Kristalizasyon ekzotermi gösteren ısıtma-soğutma eğrileri [135].

3.3.4 Gaz Adsorpsiyon-Difüzyon Yöntemi (BET)

Adsorpsiyon olayı çok uzun zamandan beri bilinmektedir. 1777 'de Scheele havanın kömür hacmini birkaç kez arttırdığını ve bu olayın tersinir olduğunu, yani kömürün ısıtılmasıyla adsorbladığı havayı boşalttığını göstermiştir. Genel olarak adsorpsiyon olayında katı yüzeyine adsorplanan gaza adsorbat, katı yüzeye de adsorban adı verilir. Deneysel çalışmalar, adsorplanan gaz miktarının katı yüzeyi ile orantılı olduğunu ve bu sebeple adsorpsiyonun farklı çekim kuvvetlerin etkisiyle gaz moleküllerinin yüzeye tutunduğu gaz-katı arafazında yeralan bir yüzey olayı olarak

değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu kuvvetlerin doğası oldukça farklı olmasına karşın genellikle adsorpsiyon, gaz moleküllerinin yüzeye fiziksel (van der Waals kuvvetleri olarak) veya kimyasal (bağ kuvvetleri olarak) bağlanma durumuna göre sırasıyla fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki gruba ayrılır ve bu tip sistemler adsorpsiyon izotermeleriyle ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta denge basıncının bir fonksiyonu olarak adsorplanan gaz miktarının değerlendirilmesi ile elde edilir. İnert gazlar için kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda öncelikle fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir. Genel olarak adsorpsiyon izotermelerinde basınç, $P_r = P/P_0$ (P_0 , verilen sıcaklıktaki doyum basıncı) olarak gösterilen relatif basınç ile, miktar ise, standart sıcaklık ve basınçtaki (STP) gazın kütlesi veya hacmi ile ifade edilir.

Gözenekli katıların adsorpsiyonundan bahsedildiğinde, genellikle katılar gözenek büyüklüğüne bağlı olarak üç kategoride incelenir; 2 nm den daha küçük gözeneklere sahip *mikrogözenekli*, gözenek büyüklüğü 2 nm ile 50 nm arasında değişen *mezogözenekli*, ve 50 nm' den daha büyük gözenekleri olan *makrogözenekli* katılar.

Adsorpsiyon izotermelerinin şekli, gözenek içindeki adsorbatın (gazın) adsorplanma mekanizması ile ilişkilidir ve bu durum IUPAC tarafından önerilen 6 ana gruba ayrılabilir;

1. tip: Genel langmuir izotermine karşılık gelir ve analizi yapılan malzemede sadece mikrogözenekleri gözönüne alır.

2. ve 3. tip: Bunlar ya gözeneksiz katıları ya da sadece makrogözenekli katıları içine alır. 3. tip izoterm, katı-gaz etkileşim varlığında 2. tip izoterminden farklı bir hal alır.

4. ve 5. tip: Adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında histerisis halka (loop) içeren proseslere karşılık gelir. Bunlar sadece mezogözenek içeren katılarda görülür. 4. tip izoterm, etkileşimin daha zayıf olduğu 5. tip izoterminden farklılık gösterir.

6. tip : Adsorplanmış moleküler tabakanın faz geçiş aşamasını veya kristal yapıdaki katının farklı yüzleri üzerine adsorplanmayı gösteren izotermeleri içerir.

Gözenekli katıların gözenek boyutu dağılımları genel olarak yukarıda gruplandırılan farklı tipteki izotermelerin değerlendirilmesi ile elde edilir. Polimerik membranlarda N_2

adsorpsiyon-desorpsiyon deneylerinde 1. tip (mikrogözenekler) ile 4. ve 5. tip (mezogözenekler) izotermier ile karşılaştırılır.

Gazların veya buharların adsorpsiyon izotermierinin belirlenmesinde ticari olarak çok sayıda gaz adsorpsiyon-desorpsiyon porozimetre cihazları mevcuttur. Ölçme metodu olarak ele alındığında bu cihazları üçe ayırabiliriz: denge halinde (durgun veya sürekli olarak) gaz basıncı ve hacmini ölçenler, kromotografik yöntemlere dayalı sürekli tarzda ölçüm yapanlar, son olarak da mikroterazi ile katı kütlesinin değişimlerini belirleyenler. Bütün bu ölçme yöntemlerinde fiziksel adsorpsiyon ile gözenek boyutu dağılımı belirlenmesinde çoğunlukla azot gazı, bazen de argon gazı kullanılır. Ancak malzemenin hidrofilik/hidrofobik özellikleri, malzemedeki adsorpsiyon noktalarının adsorplanacak gazın molekül büyüklüğüne bağımlılığı gibi özel karakteristiklerin istendiği durumlarda farklı gazlar da kullanılır. Bu gibi durumlarda su buharı, hidrokarbon bileşenleri, alkoller v.b. kullanılabilir [130].

Mikrogözenekleri ve mezogözenekleri içeren membranların gözenek dağılımlarının belirlenmesinde kullanılan metodlardan bahsedilmeden önce gözenekli katıları yapısal karakterizasyonunda anahtar bir parametre olan ve kullanılacak metod ve buna bağılı olarak da modele bir temel oluşturan toplam yüzey alanının bulunması gereklidir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği bir membranın toplam yüzey alanı, genellikle standart bir prosedür olarak bilinen Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu kullanılarak belirlenir. Brunauer v.d. [136], kritik noktanın altında ve geniş bir basınç aralığı için geçerli olan bağıntılar geliştirmişlerdir. Aşağıda gösterilen ve BET eşitliği olarak bilinen bu bağıntılar, yüksek kısmi basınçlarda ve aynı zamanda düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon ve kapiler kondensasyon olasılığı kabulleri içeren bir kinetik adsorpsiyon modeline dayanmaktadır.

$$\frac{1}{W(P_0/P)^{-1}} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte, W , P_0 relatif basınçta adsorplanan gazın ağırlığını, W_m , yüzeyi tek tabaka olarak kaplayan adsorbatın ağırlığını, C , ilk adsorplanan tabakanın adsorpsiyon enerjisi ve buna bağılı olan adsorbant/adsorbat etkileşim büyüklüğünü belirten BET sabitini gösterir.

BET eşitliğinde, birçok katı için geçerli olan, adsorbat olarak N_2 kullanılarak 0.05-0.35 aralığında P/P_0 'e karşılık $1/[W(P_0/P)-1]$ çizilmesi ile lineer bir doğru elde

edilir. Doğrunun eğim ve kayımı W_m değerini verir ve buradan azotun 77 K' de moleküler kesit alanı (16.2 Å) kullanılarak toplam yüzey alanı (S_t) hesaplanabilir.

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} \quad (3.7)$$

Burada N, Avagadro sayısını (6.023×10^{23}), A_{cs} , azotun moleküler kesit alanını (16.2 Å), M, azotun molekül ağırlığını göstermektedir.

Gözenek büyüklüğüne bağlı olarak gözenek hacminin dağılımı, gözenek boyutu dağılımı olarak adlandırılır ve adsorbanın gözenek boyutu dağılımı genellikle desorpsiyon izotermi kullanılarak yapılır. Çünkü aynı hacimdeki gaz için izoterm desorpsiyon dalı, daha düşük enerji seviyesine denk gelen daha düşük relatif basınç gösterir ve böylece termodinamik kararlılığa daha yakındır.

Mezogözeneklerin analizinde Kelvin eşitliği kullanılırken, mikrogözenekli katılar için bu eşitlik uygun değildir. Mikrogözeneklerdeki moleküler adsorpsiyonu Gaussian dağılımını kullanarak en iyi şekilde ifade eden Dubinin-Radushkevich eşitliğidir [137]. Bundan başka Leonard-Jones potansiyel fonksiyonların hesabını içeren Horvath-Kawazoe metodu da mikrogözenekli katıların gözenek boyutu dağılımının bulunmasında kullanılabilir [138].

Bu iki analiz metodu oldukça doğru sonuçlar vermesine rağmen, adsorbant-adsorbat etkileşim parametreleriyle ilgili detaylı bir bilgiye ve önemli matematiksel hesaplamalara ihtiyaç duyar. Mikrogözenekler için iyi sonuç veren bir diğer hesaplama yöntemi Mikhail v.d. [139] tarafından "Mikrogözenek Metodu" olarak adlandırılan De Boer t -plot modelini içermektedir. Yüksek basınçlarda çalışıldığında adsorpsiyon izotermi, BET modelinden saptığı görülmüştür. Bu sapma, partiküller arasındaki boşluklarda oluşan kapiler kondensasyon ve partiküller içindeki mezogözeneklerin dolmasından kaynaklanmaktadır. De Boer ve arkadaşları [140] bu fikirden yola çıkarak t -plot modelini oluşturmuşlardır. Bu modelde W/W_m değişkeninin yerine t değişkenini atmışlardır. Burada t kaplanmış tabakanın ortalama film kalınlığıdır. t -plot modelinden mikrogözenek varlığı ve hacimlerinin saptanmasında yararlanılmaktadır.

Bu çalışmada gözenek büyüklüğü dağılım eğrileri, Horvath-Kawazoe modelinde gerekli olan bazı sabitlerin bulunamaması ve Dubinin-Radushkevich modelinin de

heterojen dağılımlı mikrogözenekli malzemelerde adsorpsiyon verilerinin lineerleştirilmesinde başarısız olması nedeniyle Dubinin-Astakhov modeli kullanılarak elde edilmiştir [141,142]. Dubinin-Astakhov genel eşitliği aşağıda gösterilmiştir;

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{-RT(\ln P/P_0)}{E_c} \right)^n \right] \quad (3.8)$$

Burada, W , P/P_0 ve T de adsorplanan gazın ağırlığını, W_0 , toplam adsorplanan gaz ağırlığını, R , gaz sabitini, T , sıcaklığı (K), E_c , karakteristik enerjiyi ve n ise 1-2 arasında bir değeri göstermektedir. Bu eşitlik heterojen mikrogözenekli malzemeler için adsorpsiyon verilerine en uyumlu olanıdır ve $n=2$ değeri alındığında Dubinin-Radushkevich eşitliği elde edilir .

Dubinin–Astokhov eşitliği, mikrogözenekli bölgede, düşük relatif basınçta adsorpsiyon izotermine tekrarlı iterasyon yöntemiyle lineer olmayan eğri uydurularak n ve E_c değerlerinin hesaplanmasını gerektirir. Elde edilen n ve E_c değerleri daha sonra aşağıdaki eşitlikte yerine konulur.

$$\frac{d(w/w_0)}{dr_{eff}} = 3n \left(\frac{K}{E_c} \right)^n r_{eff}^{-(3n+1)} \exp \left[- \left(\frac{K}{E_c} \right)^n r_{eff}^{-3n} \right] \quad (3.9)$$

Burada r_{eff} , gözenek yarıçapını, K ise etkileşim sabitini (azot için $2.96 \text{ kJ.nm}^3.\text{mol}^{-1}$) gösterir. $d(w/w_0)/dr_{eff}$ değerlerine karşılık r_{eff} değerleri grafiğe geçirildiğinde zaman gözenek dağılım eğrisi elde edilir.

Zeolit katkılı ve katkısız PDMS membranların adsorpsiyon izotermeleri “Quantachrome Autosorp™” otomatik gas adsorpsiyon sisteminde azot adsorpsiyonu ile elde edilmiştir.

4. HİDROFİLİK ZEOLİTLERDE ZEOLİT AKTİVASYON KOŞULLARININ AYIRMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

4.1 Kapsam

Literatürde zeolit katkısının polimerik membranların gaz ayırma özelliklerini geliştirdiği doğrultusunda sonuç veren bir çok çalışma olmasına karşın, 4A, 5A ve 13X gibi hidrofilik zeolitlerin kullanıldığı çalışmaların çoğunda geçirgenliklerde düşüşler gözlenmiş, seçiciliklerde ise önemli değişiklikler görülmemiştir. Paul ve Kemp [101] zeolit 5A katkılı silikon kauçuk membranlara, hazırlandıktan sonra önce vakumda 200 °C' da 3 saat, daha sonra vakumda 30 °C' da 2 saat tutarak aktivasyon uygulamış ve geçirgenliklerde düşüşler gözlemiştir. Gür [115] 200 °C' da vakumda 16 saat boyunca aktive edilen zeolit 13X örnekleriyle hazırladığı katkılı polisulfon membranlarda zeolit katkısının herhangi bir etkisinin görülmediğini rapor etmiştir. Duval v.d. [7,17] zeolit 5A ve 13X örneklerini membran hazırlamadan önce 350 °C' da 2 saat tutarak aktive ettikleri çalışmalarında kauçuksu polimerlerle hazırladıkları zeolit 5A katkılı membranların gaz geçirgenliklerinde önemli düşüşler görürken, seçiciliklerin hemen hemen sabit kaldığını belirtmişler ve bunun ya zeolit kanallarını tıkayan su moleküllerinden ya da zeolit tarafından adsorplanan gaz moleküllerinin desorplanamamasından kaynaklanabileceğini iddia etmişlerdir. Ancak Duval v.d. zeolit 5A' nın tersine 13X katkılı kauçuksu membranların ayırma özelliklerinin ise katkısız membrana kıyasla daha iyi olduğunu gözlemişlerdir.

Öte yandan, literatürde hidrofilik zeolitlerle hazırlanan katkılı membranlarda ayırma özelliklerinin geliştirilebildiğini bildiren başka çalışmalar da mevcuttur. Süer v.d. [9] 350-400 °C' da 2-3 saat süre ile aktive edilen zeolit 4A ve 13X kullanılarak hazırlanan zeolit katkılı polietersulfon membranların gaz geçirgenliklerinin yüksek zeolit katkılarında katkısız membrana kıyasla daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Benzer şekilde Battal v.d. [117] %42 zeolit 4A (400 °C' da 4 saat aktive edilmiş) içeren polietersulfon membranın katkısız membrandan daha iyi ayırma özelliklerine

sahip olduğunu bildirmişlerdir. Hidrofilik zeolitlerle olumlu sonuçlar alındığı belirtilen her iki çalışmada da membran hazırlamada kullanılan polimerin camsı ve hidrofilik bir polimer olduğu bilinen polietersulfon olması ve membran hazırlama öncesi zeolitlerin yüksek sıcaklıkta aktive edilmiş olması dikkat çekicidir.

PDMS matrisine 4A, klinoptilolit ve ZSM-5/silikalit tipi zeolitlerin katıldığı daha önce yapılan çalışmada [10,16] zeolit ZSM-5/silikalit katkısı O_2 , N_2 ve CO_2 geçirgenlikleri ile O_2/N_2 ve CO_2/N_2 seçiciliklerini artırırken zeolit 4A' nın geçirgenlikleri düşürdüğü, seçicilikleri değiştirmedeği görülmüştür. ZSM-5/silikalit yapısına kıyasla daha hidrofilik olan zeolit A' nın, yeterince yüksek sıcaklıkta aktive edilmediğinden kanallarının su molekülleri ile tıkalı olduğu ve bu nedenle inert bir dolgu maddesi gibi davrandığı düşünülmüştür. Bu çalışmada hidrofilik özelliği olan zeolit A katkılı PDMS membranların gaz geçirgenlikleri üzerinde etkili olacağı düşünülen zeolit aktivasyon koşullarının ve katyon etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için farklı katkı oranlarında, 150 ve 400 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta aktive edilmiş zeolit 4A ve 5A katkılı PDMS membranlar hazırlanmış, O_2 , N_2 ve CO_2 geçirgenlikleri ölçülmüş ve ideal seçicilikler hesaplanmıştır.

4.2 Deneysel Çalışma

4.2.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Zeolit katkılı membran hazırlamada kullanılan PDMS bileşenleri RTV 664 A ve B General Electric firmasından sağlanmıştır. Membran hazırlamada çözücü olarak Merck firmasından temin edilen spektral analiz saflığında i-oktan kullanılmıştır.

Kullanılan zeolitlerden 2-5 μm tanecik büyüklüğüne sahip zeolit 4A örnekleri, Degussa tarafından deterjan katkı maddesi olarak üretilmiş ticari zeolit olup Procter & Gamble firmasından sağlanmıştır. Zeolit A' nın Na formu olan 4A örneklerinin bir kısmı tekrarlı iyon değişimleri ile Ca formuna dönüştürülerek 5A örnekleri hazırlanmıştır. Zeolit 4A ve 5A' nın gözenek açıklıkları sırasıyla 4 Å ve 5 Å' dır.

Membranların gaz geçirgenlik karakterizasyonu için kullanılan N_2 , O_2 ve CO_2 gazları yüksek saflıkta olup Aligaz firmasından temin edilmiştir.

4.2.2 Zeolitlerin İyon Değişimi ile Modifikasyonları

İyon değişimi ile zeolitler monokasyonik forma dönüştürmek için önce 1 M dönüştürülmesi istenen katyona ait tuz çözeltisi (NaCl, KCl, CaCl₂ vb.) hazırlanmış, daha sonra 1 gr zeolit örneğine 50 ml sulu tuz çözeltisi oranında karıştırılarak elde edilen karışım manyetik karıştırıcıyla sıcak su banyosunda 80 °C' de 5 saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda filtre edilen zeolit tanecikleri bol miktarda saf su ile Cl⁻ iyonları giderilene kadar yıkanmış ve kurutulmuştur. İyon değiştirme işlemi istenen kasyonca daha zengin zeolit elde edebilmek için 8-10 kez tekrarlanmıştır.

4.2.3 Zeolitlerin Aktivasyon Koşulları

Oldukça hidrofilik olan zeolit 4A ve 5A örnekleri, aktivasyon sıcaklığının etkisini görebilmek amacıyla, membran hazırlamada kullanılmadan önce (1) serbest su moleküllerinin uzaklaştırılabilmesi için 150 °C da vakum etüvünde bir gece (2) katyonlara bağlı su moleküllerinin de uzaklaştırılabilmesi için 400 °C da fırında 5-6 saat tutularak aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi için 100 °C/saat ısıtma hızı ile Heraeus marka fırın kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi sonunda hava ile teması kesilen zeolit numuneleri desikatöre alınarak membran matrisine katılınca kadar nem kapmamasına özen gösterilmiştir.

Aktivasyon sıcaklığının artırılması ile zeolitlerin kristal yapılarında herhangi bir değişiklik olup olmadığı X-ışını kırınım analizleri ile izlenmiştir. Kıyaslama amacıyla 400°C sıcaklıkta aktive edilmiş ve aktive edilmemiş zeolit 4A ve 5A numunelerin difraksiyonları elde edilmiştir.

4.2.4 Zeolit Katkılı PDMS Membranların Hazırlanması

Zeolit katkı ve katkısız PDMS membranları döküm-evaporasyon-çarpraz bağlanma yöntemine göre hazırlanmıştır. Bu yöntemle göre:

Katkısız membran hazırlamada PDMS komponenti önce i-oktan içinde çözülür. Sonra onda bir oranında katalizör ilavesi ile iyice karıştırıldıktan sonra hapsolmuş hava kabarcıklarının giderilmesi için vakum etüvünde kabarcık oluşumu bitene kadar vakuma alınır. Daha sonra, önceden kalınlığı ayarlanmış olan Sheen™ marka otomatik döküm bıçağı yardımıyla cam bir levha üzerinde ince bir film halinde

membranlar dökülmüş, ve ardından çözücünün uçurulması ve çarpraz bağlanmanın sağlanması için vakumda 50 °C sıcaklıkta polimerizasyona bırakılmıştır.

Zeolit katkılı membran hazırlamada ise desikatörde saklanan zeolit örneklerinin yeterli miktarları önce çözücü içinde, manyetik karıştırıcıda karıştırılmak suretiyle dağıtılmış ve sonra topaklanmaları önlemek amacıyla ultrasonik karıştırıcıda bir süre daha karıştırılmıştır. Daha sonra PDMS bileşenleri ilave edilerek homojen bir karışım sağlanıncaya kadar manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakılmıştır. Döküm ve polimerizasyon işlemi katkısız membran hazırlamada kullanılan işlemin aynısıdır.

Elde edilen membranların döküm kalınlığı 700-1000 μ arasında, son kalınlıkları 400-700 μ arasında değişmektedir. Çarpraz-bağlanma ve polimerizasyon işlemi tamamlandıktan sonra membran numuneleri kullanıma kadar desikatörde saklanır.

Hazırlanan membranların O₂, N₂ ve CO₂ geçirgenlikleri ayrıntıları daha önceki bölümde belirtilen gaz geçirgenlik ölçüm cihazında 28 °C' da ölçülmüş ve ideal seçicilik değerleri saf gaz geçirgenliklerinin oranı şeklinde hesaplanmıştır.

4.3 Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

Daha önce yapılan çalışmalarda ZSM-5/silikalit yapısına kıyasla daha hidrofilik olan zeolit A' nın, yeterince yüksek sıcaklıkta aktive edilmediğinden kanallarının su molekülleri ile tıkalı olduğu ve bu nedenle inert bir dolgu maddesi gibi davrandığı düşünülmüştür. Bu çalışmada zeolit A katkılı PDMS membranlarda zeolit aktivasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla farklı katkı oranlarında ve 150 °C ve 400 °C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta aktive edilmiş zeolit 4A ve 5A katkısıyla hazırlanmış zeolit katkılı membranlarda gaz geçirgenlikleri ölçülmüştür.

Zeolit 4A ve 5A katkılı PDMS membranların O₂, N₂ ve CO₂ geçirgenlikleri ve O₂/N₂, CO₂/N₂ ve CO₂/O₂ seçicilikleri zeolit katkı miktarının fonksiyonu olarak Şekil 4.1' de sunulmuştur. PDMS matrisi içerisine zeolit 4A katkısı, katkısız membrana kıyasla O₂, N₂ ve CO₂ geçirgenliklerinde önemli düşüşlere sebep olmuştur (Şekil 4.1.a) Zeolit 4A katkılı PDMS membranların söz konusu gazlar için gösterdiği geçirgenlik değerleri üzerinde aktivasyon sıcaklığının önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır.

Aynı miktarda zeolit katkısı içeren membranların geçirgenlikleri kıyaslandığında zeolit 5A katkılı membranların O_2 , N_2 ve CO_2 geçirgenliklerinin zeolit 4A katkılı membranlardan daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıkta aktivasyonun geçirgenlikler üzerindeki etkisinin zeolit 5A katkılı membranlar için de beklenen boyutlarda olmadığı görülmektedir. Gerek $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve gerekse $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' da aktive edilen zeolit 5A ile hazırlanan katkılı membranların O_2 , N_2 ve CO_2 geçirgenlikleri, %20 zeolit katkısında, katkısız membrana kıyasla bir artış göstermekte, ancak daha sonra katkı miktarının artmasıyla düşmeye başlamakta ve katkısız membranın geçirgenlik değerlerinin altına düşmektedir.

Zeolit 4A ve 5A katkılı membranlarla yapılan buhar geçirgenliği çalışmalarında da [111,143,144] i-pentan buharı geçirgenlikleri zeolit 5A katkılı membranlar için %20 zeolit katkısında benzer bir maksimum geçirgenlik değeri göstermiştir. Her iki çalışmada da gözlenen bu optimum zeolit içeriği adsorpsiyon seçiciliği ile difüzyon etkilerinin yarışıyor olmasıyla açıklanabilir. Gaz moleküllerinin zeolit içindeki difüzyon hızının kauçuksu polimerdeki difüzyon hızından yavaş olması nedeniyle zeolit katkısından beklenen adsorpsiyon artışı ancak düşük katkı oranlarında görülebilmektedir. Camsı polimerlerde söz konusu gazların difüzyonu kauçuksu polimerlere kıyasla daha yavaş olduğundan bu sonuç polietersulfona zeolit A katıldığında [9,117] elde edilen olumlu sonuçlara da bir açıklama getirmektedir.

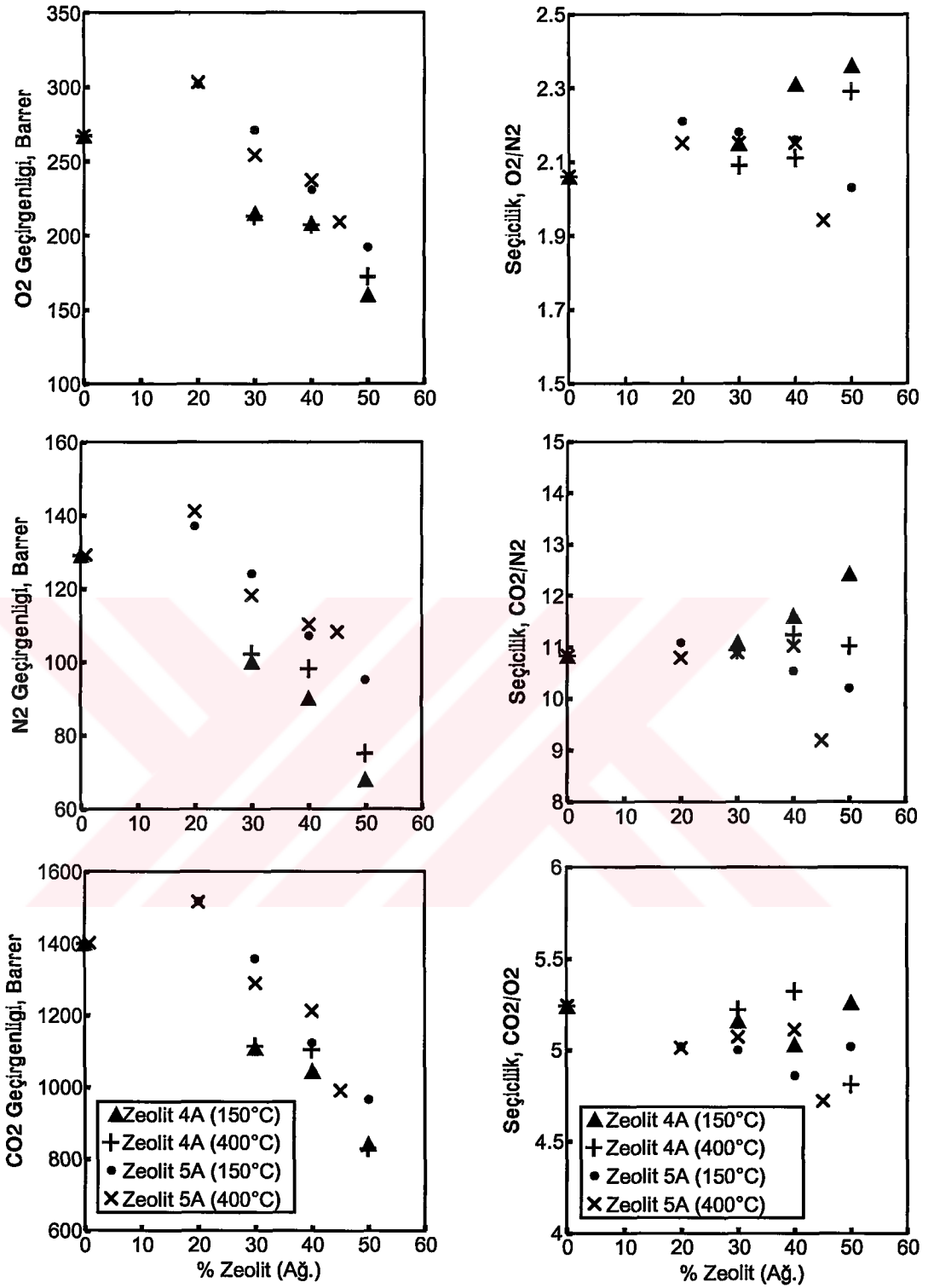
Verilerde dikkati çeken bir nokta da yüksek zeolit A katkı oranlarında O_2/N_2 ve CO_2/N_2 seçiciliklerinde gözlenen değişikliklerdir (Şekil 4.1.b). 4A olarak bilinen Na formundaki zeolit A' nın Ca formundaki zeolit 5A' ya kıyasla dengedeki oksijen adsorpsiyonu daha düşüktür [95]. Öte yandan, 4A' ya kıyasla 5A' nın N_2 u daha zayıf, CO_2 ' i ise daha kuvvetli adsorpladığı da bilinmektedir [95]. Yüksek katkı oranlarında, 4A ile O_2/N_2 seçiciliğinin artması, 5A ile ise CO_2/N_2 seçiciliğinin azalması, bir başka deyişle bu oranlarda, zayıf adsorplanan bileşen için, seçiciliğin artması dikkat çekicidir. Düşük katkı oranlarında, beklendiği gibi rezervuar etkisi yaratarak geçirgenliği artıran adsorpsiyon seçiciliğinin, yüksek katkı oranlarında, muhtemelen zeolit-polimer arayüzeyindeki taşınımın yavaşlatıcı etkisinin belirginleştiği görülmektedir.

$400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta aktive edilmiş ile aktive edilmemiş zeolit 4A ve 5A numunelerinin X-ışını kırınım difraksiyonları Ek A.1' de sunulmuştur. Aktive edilmiş ve edilmemiş

zeolitlerin difraksiyonları karşılaştırıldığında aktivasyon için gerekli sıcaklıkta ve ısıtma hızında zeolitlerin kristal yapılarında herhangi bir bozulma görülmemektedir.

Sonuç olarak hidrofilik zeolit 4A ve 5A katkılı membranlarda gaz geçirgenliklerinin düşmesinin ve seçiciliklerinin önemli değişiklikler göstermemesinin zeolit kanallarının su molekülleri ile tıkalı olmasından kaynaklanmadığı görülmüştür. Bu davranımın asıl nedeninin O_2 , N_2 ve CO_2 gazlarının zeolit 4A ve 5A içerisindeki geçirgenliklerinin PDMS içerisindeki geçirgenliklere kıyasla daha düşük olması olduğu düşünülmektedir. Bu durumda zeolit katkısının polimerin ayırma özelliklerini geliştirebilmesi için zeolit-polimer çifti seçiminin çok önemli olduğu birkez daha anlaşılmaktadır. Polimer ve zeolitın taşınım özellikleri açısından uygunluğu Bölüm 5' te detaylı olarak incelenecektir.





(a)

(b)

Şekil 4.1 150 °C ve 400 °C' da aktive edilen zeolit 4A ve 5A katkılı PDMS membranlarda (a) O₂, N₂ ve CO₂ geçirgenlikleri, (b) O₂/N₂, CO₂/N₂ ve CO₂/O₂ seçicilikleri

5. MOLEKÜLER ELEK MEKANİZMASININ ETKİNLİĞİNİN BELİRLENMESİ

5.1 Kapsam

Moleküler boyuttaki gözenekli yapılarıyla, zeolitlerin, çözünme-difüzyon tipi polimerik membran matrislerine katılmasının, doğru zeolit/polimer kombinasyonu kullanıldığında, membranın adsorpsiyon ve difüzyon seçiciliğini etkileyebildiği ve ayırma özelliklerini geliştirebildiği daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Ancak bu tip membranlar polimer/zeolit arayüzeylerinde seçici olmayan kusurlar içermemeli, polimer ve zeolit aynı bileşene karşı seçici olmalıdır. Zeolit katkılı polimerik membranlar üzerine yapılan çalışmalar 25 yıllık bir geçmişe dayanmasına rağmen, belirli birkaç zeolit ve polimer ile sınırlıdır ve zeolit katkılı polimerik membranlarda taşınım mekanizmalarının henüz iyi anlaşılamayan tarafları mevcuttur.

Belirli bir gaz ayırma problemi için uygun zeolit/polimer çiftinin seçilebilmesi zeolit katkısının taşınım esnasındaki rolünün de iyi bilinmesini gerektirmektedir. Bu konuda bugüne kadar yapılmış çalışmalarda iki farklı teori ortaya atılmıştır. Bunlardan birincisi zeolitın moleküler elek davranımı gösterdiği [8] diğeri ise zeolitın adsorpsiyon seçiciliğinin ön planda olduğunu [9] iddia etmektedir. Literatürde söz konusu bu iki etkiyi birbirinden ayırabilen veya bir tanesinin etkin olduğunu gösterebilen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Zeolit katkılı membranlar üzerinde daha önce yapılan çalışmalarda [10,16] MFI tipi ZSM-5 ve silikalit-1 zeolitleri ile zeolit A katkılı PDMS membranlar hazırlanmış ve O₂, N₂ ve CO₂ gazlarının geçirgenlikleri ölçülmüştür. Söz konusu çalışmalarda, zeolit katkısı ile geçirgenliklerde elde edilen artış oranları kullanılan gazların kinetik çaplarına karşı grafiklendiğinde, kinetik çap arttıkça geçirgenlik artış oranlarının azalması moleküler elek mekanizmasının etkin olduğunu düşündürmektedir. Ancak kullanılan gazların polariteleri, kullanılan zeolitler ile etkileşimleri ve adsorpsiyon seçicilikleri farklı olduğundan elde edilen sonuçları sadece moleküler elek mekanizmasının varlığına dayandırmak mümkün olmamıştır.

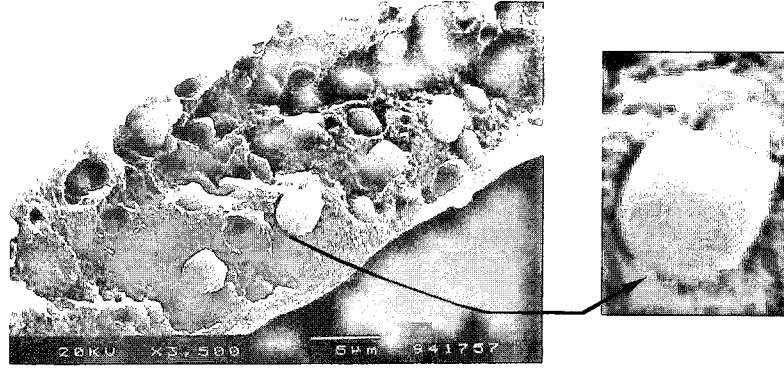
Bu çalışmada zeolit ile etkileşime girmeyecek, zeolit tarafından adsorplanmayan ve polar olmayan değişik kinetik çaplardaki asal gazların PDMS membranlardaki geçirgenliklerine, etkin gözenek çapları farklı olan ve kanal yapıları bilinen 3A, 4A, 5A, 13X, ZSM-5, silikalit-1 ve DAY zeolitlerinin katılmasının etkilerinin incelenmesi ve moleküler elek mekanizmasının etkin olup olmadığının araştırılması amaçlanmıştır.

5.2 Deneysel Çalışma

5.2.1 Deneylerde Kullanılan Polimerin Seçimi

Zeolit katkılı polimerik membranların hazırlanmasında hem polimerik malzemenin hem de zeolitin ayrılacak gaz karışımına uygun seçilmesi gerekir. Polimer ve zeolit aynı bileşene karşı seçici olmalıdır. Ayrıca zeolit-polimer arayüzeyinde yapışmanın iyi olması istenir. Aksi taktirde zeolit/polimer arayüzeyindeki boşluklar seçiciliklerin düşmesine sebep olur.

Zeolit katkılı camsı polimerlerle yapılan daha önceki çalışmalarda [10,16] selüloz asetat içerisine zeolit 4A katıldığında geçirgenlik ölçümlerinde tutarsız sonuçlar elde edilmiştir. Zeolitin membran içindeki katkı miktarı arttıkça geçirgenlik değerlerinde elde edilen astronomik artışlara karşın seçicilik değerlerinde büyük düşüşler gözlenmesi üzerine hazırlanan membranların seçici olmayan boşluklar şeklinde kusurlar içerdiği sonucuna varılmış ve bunu doğrulamak amacıyla taramalı elektron mikroskop çalışmaları yapılmıştır. Şekil 5.1' de görüldüğü gibi selüloz asetat matrisine ağırlıkça % 17 zeolit 4A katılmasıyla gerçekten de zeolit-polimer arayüzeylerinde seçici olmayan boşluklar oluşmuş ve polimer zincirleri zeolit taneciklerinin etrafını iyi sarmamıştır. Camsı polimerlerle hazırlanan zeolit katkılı membranlarda zeolit/polimer arayüzeylerinde bağlanamama problemi ile karşılaşıldığı başka araştırmacılar tarafından da literatürde belirtilmektedir [7,17]. Bu sebeple bu bölümde zeolit katkılı membran hazırlamada polimer faz olarak kauçuksu bir polimer olan PDMS seçilmiştir. Literatürdeki kompozit membran çalışmalarının çoğunda da katkılı membran hazırlaması ve film halinde dökülmesi kolay olduğundan PDMS kullanılmıştır. Diğer elastomerler içinde gazlara ve hidrokarbonlara karşı gösterdiği yüksek geçirgenlikler ve hidrofobik özelliği ile en çok araştırılan ve inorganik katkılarla polimer özelliklerinde en büyük gelişmeyi gösteren polimer PDMS' tir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PDMS' in camsı geçiş sıcaklığı T_g , $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dır [21].



Şekil 5.1 %17 (ağırlıkça) zeolit 4A katkılı selüloz asetat membranının kesiti (x3500) [10,16]

PDMS polimeri A ve B bileşiğinin varlığında çapraz bağlanma reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. A bileşiği vinil gruplarıyla sonlanmış uzun PDMS zincirlerinden oluşan pre-polimeri içerir. Çapraz bağlayıcı ajanı B ise her polimer zinciri başına birkaç -SiH- gruplarından oluşmaktadır. Katılma reaksiyonu platinyum varlığında B bileşiğinin katalizör görevi görmesi ile gerçekleşmektedir. Her iki bileşen hekzan, kloroform, i-oktan gibi çözücüler içinde çözünebilirler. Çözücüler bu komponentlerin farklı derecede (az veya fazla) tersinir olarak şişmesine neden olurlar.

Zeolit katkılı membran hazırlamada polimer olarak kullanılan PDMS bileşenleri RTV 615 A ve B (yoğunluğu 1.02 g/ml) General Electric firmasından sağlanmıştır. Membran hazırlamada çözücü olarak Merck firmasından temin edilen spektral analiz saflığında i-oktan kullanılmıştır.

5.2.2 Geçirgenlik Deneylerinde Kullanılan Gazlar

Geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan, zeolit ile etkileşime girmeyen, zeolit tarafından adsorplanmayan ve polar olmayan asal gazlarla, zeolitlerle etkileşebilen basit gazların kinetik çapları Tablo 5.1' de sunulmuştur. Burada He ve Ar gazları yerli olup BOS (Birleşik Oksijen Sanayii) firmasından, Ne ve Xe gazları ithal olup d'Air Liquide (mümessil firma Aligaz) firmasından, % 99.99 saflıklarda temin edilmiştir. N₂, O₂ ve CO₂ gazları ise Aligaz firmasından satın alınmıştır. Polar olmayan oksijen gazı ile polar karbondioksit gazı yaklaşık olarak % 99.95 saflıkta, kuadropolar bir gaz olan azot ise % 99.99 saflıktadır.

Tablo 5.1 Kullanılan gazların kinetik çapları

Gaz	He	Ne	Ar	Xe	CO ₂	O ₂	N ₂
Kinetik Çap(Å)	2.6	2.75	3.42	4.06	3.30	3.46	3.64

5.2.3 Deneylerde Kullanılan Zeolitlerin Karakteristik Özellikleri

Bu çalışmada zeolit A' nın üç farklı katyon formu olan 3A, 4A, 5A, 13X, ZSM-5, silikalit, dealümine edilmiş Y (DAY) sentetik zeolitleri kullanılmıştır. Kullanılan zeolitlerden 2-5 μ tanecik büyüklüğüne sahip zeolit 4A örnekleri, Degussa tarafından deterjan katkı maddesi olarak üretilmiş ticari zeolit olup Procter&Gamble firmasından sağlanmıştır. Zeolit A' nın Na formu olan 4A örneklerinin bir kısmı Bölüm 4' de verilen yöntemle göre tekrarlı iyon değişimleri ile K ve Ca formuna dönüştürülerek sırasıyla 3A ve 5A örnekleri hazırlanmıştır.

Katalizör olarak kullanılmak üzere H formunda üretilen ve Si/Al oranı 40 olan ZSM-5 örnekleri Philadelphia Quartz firması tarafından bağışlanmış ve tekrarlı iyon değişimi ile Na formuna dönüştürülmüştür. Na formunda olan 13X örnekleri, Alpha Norton Thiokol Inc. firmasından temin edilmiştir. Dealuminasyon işlemi ile kafeslerdeki Al atomları giderilen ve dolayısıyla yapısında hiç katyon içermeyen DAY zeolitleri ticari olarak temin edilmiştir. Ortalama tanecik büyüklüğü 2-3 μ m olan silikalit örneği ise Aldrich firmasından satın alınmıştır.

Zeolit 3A, 4A, 5A, 13X hidrofilik zeolitleri ile ZSM-5, silikalit ve DAY hidrofobik zeolitleri gözeneklerinde ve dış yüzeylerinde tutulan suyun uzaklaştırılmasını sağlamak üzere membran matrisine katılmadan önce 300 °C sıcaklıktada yaklaşık 6 saat süre ile aktive edilmiştir. Bir önceki bölümde hidrofilik zeolitlerle elde edilen ayırma özelliklerinin sonuçların zeolitlerin aktivasyon sıcaklığından etkilenmediği görüldüğünden hidrofobik zeolitlerin de yüksek sıcaklıklarda kristal yapılarında bozulma görülebileceğinden deney şartlarının bütün zeolitler için aynı olmasını sağlamak üzere zeolit aktivasyon sıcaklığı 300 °C olarak seçilmiştir.

Kullanılan zeolitler kristal yapıları Şekil 2.16' da görüldüğü üzere gerek gözenek açıklıkları ve geometrileri gerekse Si/Al oranları ve buna bağlı olarak yüzey polariteleri ve hidrofiliklik özellikleri ile ilginç bir seri oluştururlar. Üç boyutlu gözenek

yapısı 8-üyeli oksijen halkalarından oluşan kanallarla bağlanmış kafesler içeren zeolit A, yüksek alüminyum ve katyon içeriğinden dolayı çok hidrofilik bir zeolittir. Zeolit 3A, 4A ve 5A olarak bilinen K, Na ve Ca formlarının etkin gözenek açıklığı sırasıyla 3 Å, 4 Å ve 5 Å' dur.

Diğer yandan ZSM-5 ve silikalit-1' in MFI olarak bilinen kristal yapılarındaki iki boyutlu gözenek yapısı, 10-üyeli oksijen halkalarından oluşan biri düz diğeri sinüzoidal iki set kesişen kanal sistemi içermektedir. Bu kanalların etkin çapları 5.3 x 5.6 Å ve 5.1 x 5.5 Å ' dur. Silikalit-1 ZSM-5 serisinin saf silika uç üyesidir. Yapısında yalnızca sentez sırasında kullanılan reaktanlardaki safsızlıklardan kaynaklanan eser miktarda alüminyum ve dolayısıyla da katyon bulunduğundan denenen zeolitler arasında dealümine edilmiş Y zeolitinden sonra en fazla hidrofobik olanıdır. Silikalite kıyasla daha fazla Al (ve katyon) içeren ZSM-5 örneği, silikalite kıyasla daha hidrofilik, zeolit A' ya göre ise çok hidrofobiktir.

Fojasit yapısındaki X ve Y tipi zeolitler büyük gözenekli zeolitler olarak sınıflandırılırlar. Üç boyutlu kanallarıyla zeolit X ve Y, 7.4 Å çapında 12-üyeli oksijen halkalarıyla çevrili kanalların ve 11.8 Å çapındaki boşlukların birbiriyle bağlanmasından oluşan üç boyutlu, kübik bir yapıdadır. 13X, X zeolitinin Na formunda olduğunu gösterir ve Si/Al oranı 1.0-1.5 arasında değişerek, zeolit A' ya kıyasla daha az hidrofilik, zeolit Y ' ye (Si/Al oranı 1.5-3 arasında) kıyasla daha çok hidrofilik özelliktedir. Yinede her iki zeolit de hidrofilik zeolit grubuna girmektedir. Ancak yapısında Al (dolayısıyla katyon) bulunmayan DAY kullanılan zeolitler içinde en büyük etkin gözenek açıklığı ve hidrofobiklik özelliğe sahiptir. Tablo 5.2 kullanılan zeolitlerin hidrofobiklik sırasına göre karakteristik özelliklerini göstermektedir.

Tablo 5.2 Zeolitlerin karakteristik özellikleri

Zeolitler	Si/Al Oranı	Gözenek açıklığı (Å)	Gözenek Boyutu
Zeolit 3A	1	3.8	3 Boyutlu
Zeolit 4A	1	4.2	3 Boyutlu
Zeolit 5A	1	5	3 Boyutlu
13 X	1-1.5	7.4	3 Boyutlu
Zeolit Y	1.5-3	7.4	3 Boyutlu
NaZSM-5	40	5.3x5.6 5.1x5.5	2 Boyutlu
Silikalit-1	∞	5.3x5.6 5.1x5.5	2 Boyutlu
DAY	~∞	7.4	3 Boyutlu

5.2.4 Membranların Hazırlanışı ve Karakterizasyonları

Zeolit katkısının etkisini inceleyebilmek için ağırlıkça % 40 zeolit oranı içeren katkılı membranlar ve kıyaslama amacıyla bir de katkısız PDMS membran hazırlanmıştır. Bölüm 4' de belirtildiği şekilde hazırlanan membranlarda zeolit polimer içerisindeki dağılımı taramalı elektron mikroskopta (SEM) incelenmiştir.

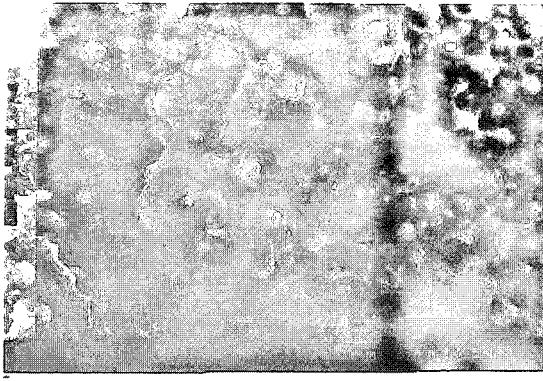
Hazırlanan membranların He, Ne, Ar ve Xe asal gazları için yatışkın hal geçirgenlik katsayıları Bölüm 3' de tanımlanan sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında ölçülmüştür. Elde edilen geçirgenlik değerlerinden geçirgenlik artış oranları (GAO) hesaplanmış ve moleküler elek mekanizması açısından açıklanmıştır.

5.3 Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

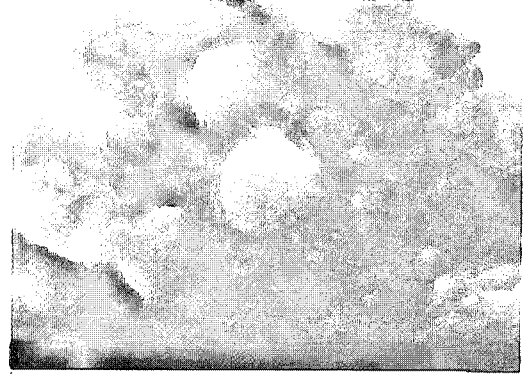
Bu çalışmada zeolit ile etkileşime girmeyecek, zeolit tarafından adsorplanmayan ve polar olmayan değişik kinetik çaplardaki asal gazların (He, Ne, Ar, Xe) PDMS membranlardaki geçirgenliklerine, etkin gözenek çapları farklı olan ve kanal yapıları bilinen 3A, 4A, 5A, 13X, ZSM-5, silikalit-1 ve DAY zeolitlerinin katılmasının etkilerinin incelenmiş, moleküler elek mekanizmasının etkin olup olmadığı araştırılmıştır.

Öncelikle bu çalışmada hazırlanan zeolit katkılı silikon kauçuk membranlar taramalı elektron mikroskobunda incelendiğinde polimer içerisinde zeolit homojen olarak dağıldığı ve polimerin zeolit taneciklerinin etrafını tamamen sararak seçici olmayan boşluklar oluşmasına izin vermediği görülmüştür (Şekil 5.2.a ve 5.2.b). Ancak seçici olmayan boşluklar, yüksek geçirgenlik düşük seçicilikle sonuçlanan % 70 zeolit katkısından daha yüksek oranlarda gözlenmiştir. Bu durum PDMS içerisine zeolit katılmasının bir optimum katkı oranı olduğunu göstermektedir. Yüksek katkı oranlarında zeolit tanecikleri arasına yeterince polimer girmediğinden hazırlanan membranlar kırılğan bir yapıya sahip olmaktadır.

Katkısız ve % 40 katkılı PDMS membranların He, Ne, Ar, ve Xe asal gazları için geçirgenlik deneylerinde elde edilen geçirgenlik katsayısı değerleri Tablo 5.3' de sunulmuştur. Katkısız PDMS için asal gazlarla elde edilen değerlere bakıldığında Ne hariç kinetik çap arttıkça geçirgenlik değerlerinin arttığı görülmektedir. 3A, 4A, 5A ve



(a)



(b)

Şekil 5.2 Ağırılıkça %40 silikalit-1 katkılı silikon kauçuk membranın kesit görüntüsü (a) 1000 büyütme (b) 3500 büyütme

13X zeolitleri ile %40 katkı oranında hazırlanmış membranlara ait geçirgenlik değerlerinin katkısız polimere kıyasla düştüğü görülmektedir. Silikalit, ZSM-5 ve DAY katkılı membranlarda He ve Ne gibi daha küçük inert gaz moleküllerinin geçirgenlikleri artış gösterirken Ar ve Xe gibi daha büyük gaz moleküllerinin geçirgenlikleri katkısız membrana kıyasla azalma göstermiştir.

Şekil 5.3 zeolit katkılı PDMS membranlarda söz konusu gazların geçirgenlik artış oranlarının kinetik çapla değişimini göstermektedir. Geçirgenlik Artış Oranı (GAO) zeolit katkısının geçirgenliğe etkisini veren bir ifade olup Eşitlik 5.1' de verilen formül ile hesaplanır. Geçirgenlik artış oranı bir anlamda zeolitin taşıyımındaki rolüne de ışık tutmaktadır.

Tablo 5.3 % 40 Zeolit katkılı PDMS membranlarda He, Ne, Ar, Xe, gazlarının geçirgenlik değerleri (1 Barrer= 10^{-10} .cm³ (STP).cm/cm².s.cmHg).

Membran	P _{He} Barrer	P _{Ne} Barrer	P _{Ar} Barrer	P _{Xe} Barrer
PDMS	348	243	567	1940
% 40 zeolit 3A + PDMS	208	149	323	1149
% 40 zeolit 4A + PDMS	199	135	309	1026
% 40 zeolit 5A + PDMS	210	140	313	1115
% 40 zeolit 13X + PDMS	180	123	291	1007
% 40 NaZSM-5 + PDMS	391	247	535	1451
% 40 silikalit-1 + PDMS	496	270	563	1660
% 40 DAY + PDMS	453	280	537	1348

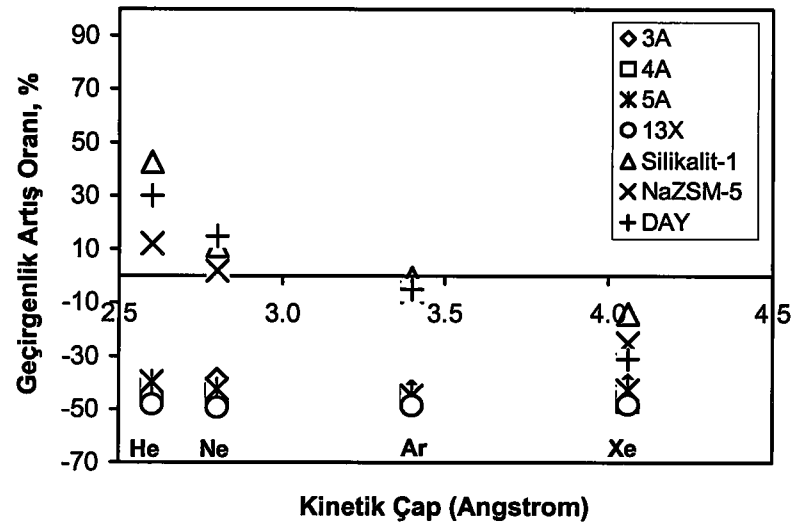
$$GAO = \left[\frac{P_{Z+P} - P_P}{P_P} \right] \times 100 \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte P_{Z+P} , zeolit katkılı polimerik membranın geçirgenlik değerini, P_P ise saf PDMS membranın geçirgenlik değerini gösterir. ZSM-5, silikalit ve DAY hariç diğer bütün zeolit katkıları geçirgenlikleri düşürdüğünden negatif geçirgenlik artış oranları elde edilmiştir. 3A, 4A, 5A ve 13X zeolitlerinin % 40 oranında PDMS' e katılması katkısız PDMS' e kıyasla geçirgenlikleri % 40-50 oranında düşürmüştür. Buradan adsorplanan gaz moleküllerinin deney koşullarında zeolitın gözenekleri içerisinde difüze olmadığı anlaşılmaktadır. Bu durum 3A, 4A, 5A ve 13X zeolitlerinin inert bir dolgu maddesi gibi davrandığı ve difüzyon yolunu uzattığını göstermektedir. Zeolit A katkılı membranlarda basit gazlarla yapılan önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmişti. Söz konusu zeolitlerin hidrofilik zeolitler olduğundan gözeneklerindeki katyonlarla birlikte bulunan adsorplanmış su moleküllerinin yeterince uzaklaştırılmamış olması böyle bir sonucu doğurabilir. Ancak bölüm 4' de elde edilen sonuçlar ışığında ve deneyler sırasında bu duruma azami itina gösterildiğinden zeolit gözeneklerinin su molekülleri ile tıkanmış olması ihtimalinin olmadığı düşünülmektedir. Diğer yandan 3A, 4A ve 5A zeolitlerinde sözkonusu gazların difüzyon hızları PDMS içerisindeki difüzyon hızlarına kıyasla çok düşük olduğundan zeolit kanalları içerisine giren moleküllerin desorplanmadığı ve gaz moleküllerinin tercihli geçiş yolunun PDMS içerisinden olduğu düşünülmektedir. Bu durum Robeson v.d. [145] tarafından polimer karışımlarına başarıyla uygulanan Maxwell modeli tahminlerine bakarak ta teyit edilebilir. Maxwell modeli katkılı membranların geçirgenliğini (P_e), dağılmış halde bulunan zeolit fazın geçirgenliğine (P_z) ve polimer fazın geçirgenliğine (P_p) bağlayan aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$P_e = P_p \cdot \left[\frac{P_z + 2 \cdot P_p - 2 \cdot \Phi_z (P_p - P_z)}{P_z + 2 \cdot P_p + \Phi_z (P_p - P_z)} \right] \quad (5.2)$$

Bu eşitlikte Φ_z , zeolit hacim fraksiyonunu ifade etmektedir.

Maxwell modeli kullanılarak zeolit 4A ve 5A için O_2 , N_2 ve Ar gazlarının geçirgenlik değerleri hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla kıyaslanarak Tablo 5.4' de gösterilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere Maxwell modeli kullanılarak hesaplanan geçirgenlik değerleri ile deneysel değerler birbirlerine oldukça yakındır.



Şekil 5.3 Zeolit katkılı PDMS membranlarda asal gazlar için geçirgenlik artış oranlarının kinetik çapla değişimi.

Tablo 5.4 Zeolit 4A ve 5A için Maxwell Modeli geçirgenlik tahminleri (1 Barrer= 10^{-10} .cm³ (STP).cm/cm².s.cmHg).

Membran	P _{O2} Barrer	P _{N2} Barrer	P _{Ar} Barrer
Polimer (PDMS)	336	156	567
Zeolit 4A [68,95,146,147]	0.77	0.021	0.034
Zeolit 5A [95]	-	-	0.048
Zeolit 4A Katkılı Membran (Hesaplanan)	201	93	339
Zeolit 4A Katkılı Membran (Deneysel)	221	106	309
Zeolit 5A Katkılı Membran (Hesaplanan)	-	-	336
Zeolit 5A Katkılı Membran (Deneysel)	-	-	313

Ayrıca literatürde 3A, 4A, ve 5A için bulunan difüzyon katsayısı değerleri zeolit içerisine giren gaz moleküllerinin difüzyon hızlarının PDMS içerisindeki difüzyon hızlarından daha yavaş olduğunu desteklemektedir (Tablo 5.5). Ancak zeolit 13X' in gözenek boyutu ZSM-5 ve silikalit zeolitlerinden daha büyük olduğu için asal gazların zeolit 13X içindeki difüzyon katsayısının da büyük olması gerekir. Tablo 5.5' den görüldüğü gibi 13X içerisindeki Ar' nun difüzyon katsayısı PDMS'e kıyasla çok büyük bir değere sahiptir. Bu nedenle 13X katkısı ile geçirgenliklerde görülen düşüş

difüzyon hızının yavaş olmasına bağlanamaz. Hidrofilik zeolitlerin PDMS'e katılması ile hazırlanan katkılı membranlar için elde edilen sonuçlar moleküler elek mekanizmasının etkin olduğuna dair bir ipucu verememiştir.

Tablo 5.5 Kullanılan asal gazların zeolit 3A, 4A, 5A ve 13X, NaZSM-5, Silikalit-1, NaY içerisindeki difüzyon katsayısı değerleri.

Malzeme	D_{He} cm ² /s	D_{Ne} cm ² /s	D_{Ar} cm ² /s	D_{Xe} cm ² /s
PDMS [148]	4.1×10^{-5}	1.6×10^{-5}	1.2×10^{-5}	4.8×10^{-6}
3A [100]	-	3.6×10^{-13}	2.44×10^{-17}	1.27×10^{-20}
4A [100,149]	-	-	6×10^{-10}	3.8×10^{-11}
5A [100]	-	-	4.3×10^{-10}	9.8×10^{-12}
13X [95,150]	-	-	4.3×10^{-2}	7.0×10^{-4}
NaZSM-5 [150]	-	-	-	4×10^{-5}
Silikalit-1 [151]	-	-	-	2.7×10^{-5}
NaY [152]	-	-	-	7.75×10^{-5}

ZSM-5, silikalit ve DAY zeolitlerinin % 40 oranında PDMS'e katılması ile hazırlanan membranların geçirgenlikleri daha küçük inert gaz molekülleri (He, Ne) için artış gösterirken, daha büyük inert gaz molekülleri (Ar, Xe) için katkısız membrana kıyasla azalma göstermiştir. Şekil 5.3' de de görüldüğü üzere bu artış yapısında hiç katyon içermeyen silikalit katkısıyla He için % 40, Ne için ise % 10 civarındadır. Buna karşın azda olsa katyon içeren yapısıyla ZSM-5 katkısı He için % 12, Ne için ise % 2 geçirgenlik artış oranı göstermiştir. Buradan katyonların silikalit ile aynı boyut ve ölçüdeki kanalları daralttığı ve gaz difüzyonunu zorlaştırdığı görülmektedir. Argon ve Xe gazlarında ise geçirgenliklerde katkısız membrana kıyasla azalma kaydedilmiştir. Silikalit, ZSM-5 ve DAY zeolitleri için kinetik çap arttıkça geçirgenlik artış oranlarının azalması zeolit ve gaz molekülleri arasında bir etkileşim olmaksızın moleküler elek mekanizmasının varlığını işaret etmekle birlikte kullanılan bütün gazların kinetik çapları bu zeolitlerin gözenek boyutundan daha küçük olduğundan kesin bir sonuca varmak mümkün değildir.

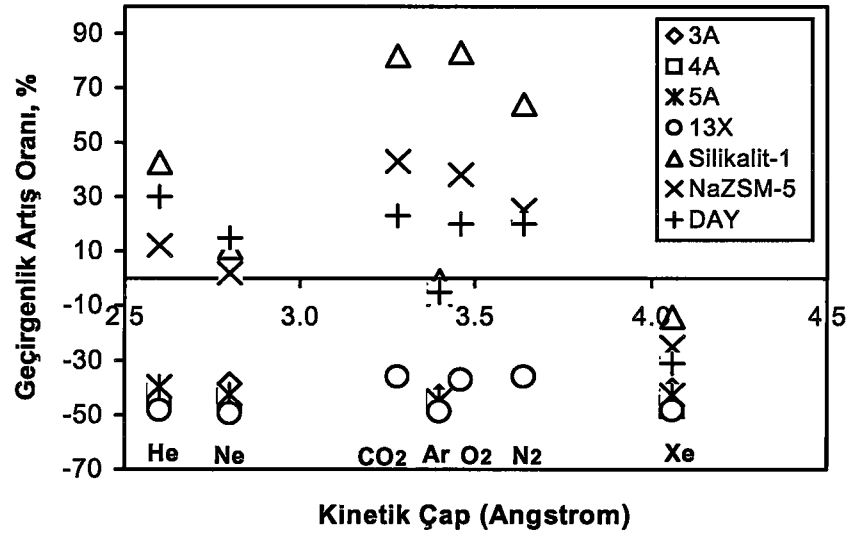
Tablo 5.6' da % 40 zeolit katkılı PDMS membranların CO₂, O₂ ve N₂ gazları için geçirgenlik ve seçicilik değerleri verilmektedir. % 40 13X katkısı ile elde edilen sonuçlar asal gazlarla elde edilen sonuçlara benzemektedir. % 40 zeolit A katkısıyla yapılan çalışmada geçirgenliklerde yaklaşık % 40 azalma görülmüş olması sebebi

ile Tablo 5.6' da zeolit A katkılı membranlarda CO₂, O₂ ve N₂ gazları geçirgenlik sonuçlarına yer verilmemiştir.

Tablo 5.6 % 40 Zeolit katkılı PDMS membranlarda CO₂, O₂ ve N₂ gazlarının geçirgenlik ve seçicilik değerleri (1 Barrer=10⁻¹⁰ .cm³ (STP).cm/cm².s.cmHg)

Membran	P _{O2} Barrer	P _{N2} Barrer	P _{CO2} Barrer	α _{O2/ N2}	α _{CO2/ O2}	α _{CO2/ N2}
PDMS	466	212	2313	2.20	4.96	10.91
% 40 zeolit 13X + PDMS	295	135	1483	2.19	5.03	10.99
% 40 NaZSM-5 + PDMS	642	265	3300	2.42	5.14	12.45
% 40 silikalit-1 + PDMS	853	348	4208	2.45	4.93	12.09
% 40 DAY + PDMS	562	254	2841	2.21	5.06	11.19

ZSM-5, silikalit ve DAY zeolitleri ile hazırlanmış membranlar söz konusu gazlar için katkısız membrana kıyasla geçirgenliklerde % 20–85 oranında artış göstermiştir. Bu durum söz konusu gazların polariteleri ile zeolitlerin özelliklerine bağlı olarak değişen kuvvetli bir zeolit gaz molekülü etkileşiminin olduğunu göstermektedir. ZSM-5 katkısı ile geçirgenliklerdeki artışa paralel olarak CO₂/N₂, CO₂/O₂ ve O₂/N₂ seçiciliklerinde de bir artış görülmektedir. Şekil 5.4' de genel olarak % 40 zeolit katkılı membranların geçirgenlik artış oranlarının kullanılan tüm gazlar için kinetik çapla değişimini göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi ZSM-5 katkısıyla geçirgenliklerdeki artış oranları kinetik çap büyüdükçe azalmaktadır. Bu durum zeolit gözenekleri içinde taşınım gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer bir gözlem Jia v.d. tarafından literatürde belirtilmiştir [8]. Silikalit katkısıyla ZSM-5 katılmış membrana kıyasla tüm geçirgenliklerde çok daha büyük artışlar elde edilmesi, alüminyum içermeyen ve dolayısıyla da kanallarda katyonlar bulunmayan silikalit yapısında mikrogözenek difüzyonunun belirgin bir şekilde kolaylaştığını gösterir. Silikalit katkılı membran ile elde edilen O₂/N₂ seçiciliğinin, ZSM-5 katkılı membran ile elde edilene çok yakın olması O₂ ile N₂ arasındaki ayırımın hemen hemen tümüyle difüzyon kontrollü olduğunu doğrulamaktadır. Öte yandan, CO₂/N₂ ve CO₂/O₂ seçiciliklerinde ZSM-5 katkılı membrana kıyasla görülen düşüş silikalitin ZSM-5' e kıyasla CO₂ için daha az adsorpsiyon seçiciliği olduğuna işaret etmektedir. Gerçektende katyonlara duyarlı olan CO₂ ile polar olmayan silikalit yüzeyleri arasında daha zayıf etkileşimler söz konusudur [153].



Şekil 5.4 Zeolit katkılı PDMS membranlarda geçirgenlik artış oranlarının kullanılan bütün gazların kinetik çapları ile değişimi.

Daha küçük inert gaz molekülleri ile elde edilen geçirgenliklerdeki artışın, daha büyük etkileşime giren gaz molekülleri ile elde edilen artıştan daha az olması gaz-zeolit etkileşimin pozitif bir etkisi olduğunu göstermektedir. Şekil seçici zeolitlerle kuvvetli etkileşime giren gaz moleküllerin geçirgenliklerindeki artışları sadece kinetik seçiciliğe dayandırmak doğru değildir. Aynı zamanda zeolit adsorpsiyon seçiciliği de zeolit katkılı polimerik membranların performansını belirleyen önemli bir faktördür.

Polimerik faz olarak seçilen PDMS içerisinde bu çalışmada denenen tüm gazların difüzyonunun yüksek olması ve buna karşılık, özellikle kullanılan gazların kinetik çapları göz önüne alındığında kritik gözenek açıklığıyla küçük molekül büyüklüğüne sahip gazların geçirgenliklerini olumlu etkilemesi beklenen, zeolit 3A ve 4A içerisindeki difüzyonlarının nispeten çok daha yavaş olması, moleküler elek davranımının etkisi olup olmadığının gösterilmesine olanak tanımamıştır. Bu durumda başta 3A ve 4A olmak üzere bu çalışmada kullanılan zeolitlerin, sözkonusu gazların geçirgenliklerinin düşük olduğu (gazların zeolitlerdeki difüzyonu ile aynı mertebelerde olduğu) bir polimere katılması daha uygun olacaktır.

6. ZEOLİT TANECİK BÜYÜKLÜĞÜNÜN GAZ AYIRMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

6.1 Kapsam

Zeolit katkılı polimerik membranlarda bir gazın geçirgenliğinin zeolit ve polimere ait karakteristik özelliklere, zeolit-polimer arasındaki etkileşime ve zeolit katkısı miktarına bağlı olduğu gerek bu tezde gerçekleştirilen çalışmalardan gerekse literatürden bilinmektedir [68]. Ancak zeolit katkılı membranlarda zeolitlerin tane büyüklüğünün gaz geçirgenliğini nasıl etkilediğini gösteren bir çalışma henüz mevcut değildir. Ticari uygulamalarda kullanılacak membranların ince ($<2\mu\text{m}$) olması istendiğinden zeolit katkılı membranlar hazırlanırken zeolit tanecik büyüklüğü membranın kalınlığını kontrol eden bir parametre olarak ortaya çıkacaktır. Bu tip membranlar, Şekil 2.14' de gösterildiği üzere ince bir polimerik tabaka (ayırıcı tabaka) ve bunu destekleyen, ince tabaka ile aynı veya farklı polimerik malzemeden üretilmiş gözenekli destek tabakadan oluşan içi boş asimetric membranlardır. Ayırıcı tabakanın istenen incelikte hazırlanabilmesi için sub-mikron büyüklüğünde olan zeolit tanecikleri kullanılması gerekecektir.

Bu bölümde, zeolit katkı miktarına bağlı olarak zeolit tane büyüklüğünün katkılı membranların gaz ayırma özelliklerine etkisi incelenmiştir.

6.2 Deneysel Çalışma

6.2.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Adsorban katkı malzemesi olarak seçilen silikalit örnekleri altı farklı tanecik büyüklüğüne sahiptir. Bu örneklerden iki tanesi (tanecik büyüklüğü: $0.8\mu\text{m}$ ve $8\mu\text{m}$) İTÜ laboratuvarlarında sentezlenmiş, koloidal halde bulunan silikalit örnekleri (tanecik büyüklüğü: $0.1\mu\text{m}$, $0.4\mu\text{m}$, ve $0.7\mu\text{m}$) ise Luleå Teknoloji Üniversitesi'nde [154] hazırlanmıştır. Ticari olan son silikalit örneği (tanecik büyüklüğü: $1.5\mu\text{m}$) ise Aldrich firmasından temin edilmiştir. $0.8\mu\text{m}$ ve $8\mu\text{m}$ tanecik büyüklüğündeki örnekler O_2 sirkülasyonlu bir fırında $500\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında 6 saat süre ile kalsine edilmiştir.

Ticari silikalit ile daha önceden çok düşük sıcaklıkta kalsine edilen koloidal silikalit örnekleri ise 300 °C da 6 saat aktive edilmiştir. Kalsinasyon ve aktivasyon işlemleri için 100 °C/saat ısıtma hızı kullanılmış ve işlem sonunda silikalit örnekleri membran malzemesi olarak kullanılmasına kadar desikatörde saklanmıştır.

Katkısız, %20 ve %40 olmak üzere iki farklı silikalit katkısı içeren membranlar bölüm 5' te tanımlanan PDMS komponentleri (RTV 615 A/B) ile döküm-evaporasyon-çapraz bağlanma yöntemi ile hazırlanmıştır. Polimerizasyonu tamamlanan membranların yapıları taramalı elektron mikroskopta incelenmiş ve tüm membranlarda zeolit taneciklerinin polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı ve membranların herhangi bir seçici olmayan kusur içermediği görülmüştür. Membranların son kalınlıkları 400-600 µm arasında değişmektedir.

6.2.2 Silikalit-1 Numunelerinin Sentezlenmesi

Daha önce laboratuvarlarımızda yapılan çalışmada [10] polimer matrisi içinde kolay dağılabilmesi için daha küçük ve tane büyüklüğü dağılımı homojen silikalit tanecikleri elde edebilmek üzere bir seri silikalit sentezlenmiştir. Daha sonra tane büyüklüğünün membran özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmak amacıyla bu silikalit serisinden iki farklı büyüklükteki silikalit örnekleri seçilmiştir. Tanecik büyüklüğü 0.8µm ve 8µm olan bu iki silikalit örneklerinin sentez deneylerinde kullanılan reaksiyon karışımının molar oksit formülleri sırasıyla:



olarak alınmıştır. Sentez şartları hakkında daha fazla bilgi literatürden temin edilebilir [10].

6.2.3 Geçirgenlik Ölçümleri

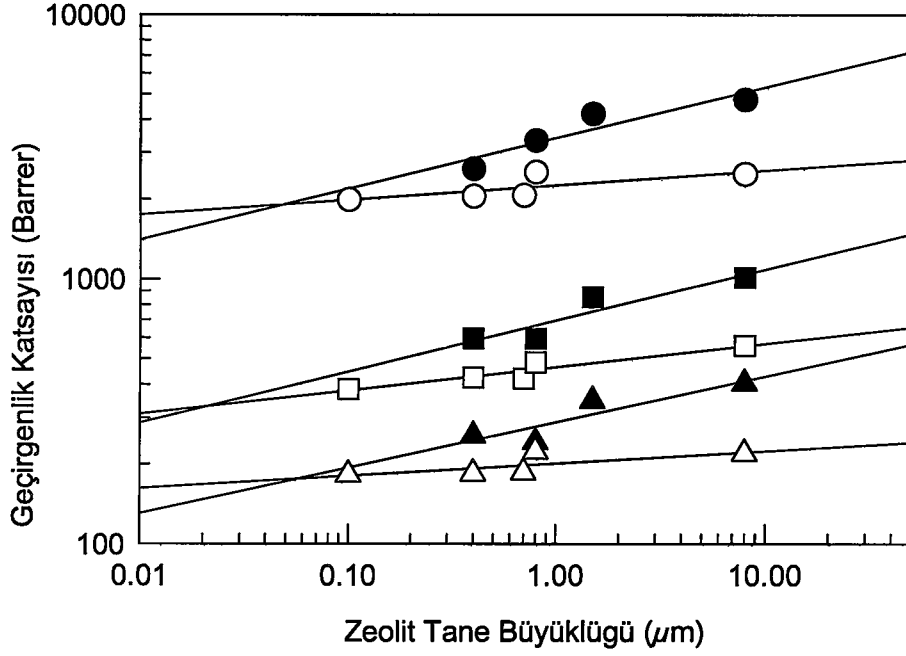
Hazırlanan membranların O₂, N₂ ve CO₂ geçirgenlikleri ayrıntıları Bölüm 3' te verilmiş olan gaz geçirgenlik cihazında 28 °C' da ölçülmüş ve saf gaz geçirgenlik katsayıları oranlanarak ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır.

6.3 Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

Silikalit katkılı PDMS membranlarla elde edilen O₂, N₂ ve CO₂ geçirgenlik değerlerinin silikalitin tane büyüklüğüne bağlı olarak değişimi log-log grafik kullanılarak şekil 6.1' de gösterilmiştir. %20 ve %40 olmak üzere iki farklı zeolit katkısı incelenmiştir. şekilde görüldüğü gibi kullanılan tüm gazlar için elde edilen geçirgenlik katsayıları tanecik büyüklüğünün artması ile lineer olarak artmaktadır. Bu artış özellikle %40 silikalit katkısında daha da belirgindir. Çok küçük tanecik boyutu kullanıldığında, yüksek zeolit katkılı örneğe ait geçirgenlik değerleri düşük katkılı örneklere yakın çıkmaktadır. Bu eğilimin daha küçük tanecikler kullanılması durumunda da devam etmesi halinde %20 ve %40 zeolit katkısı ile elde edilen doğruların belirli bir noktadan sonra akışabileceği ve hatta %20 zeolit katkısı ile elde edilen geçirgenlik değerlerinin %40 zeolit katkısı ile elde edilenleri geçebileceği tahmin edilebilir. Bu davranışın sebebini açıklamak zor olmakla birlikte çok küçük taneciklerin aynı katkı oranında membran içerisine katılması ile elde edilen örnekte büyük tanecikli örneğe kıyasla zeolit tane sayısının artacağı göz önüne alınmalıdır. Bu durumda %40 katkılı membranın içindeki zeolit tanecik sayısı %20 katkılı membrana kıyasla daha fazla olacaktır.

Küçük tanecik kullanıldığında elde edilen geçirgenliklerdeki düşüş tanecik sayısına bağlı olarak zeolit yüzey alanının ve zeolit/polimer arayüzey sayısının artmasına ve dolayısıyla gaz moleküllerinin daha çok sayıda dirençle karşılaşmasına bağlanabilir. Zeolit tanecikleri küçüldükçe, sırasıyla toplam dışyüzey alanı ve tanecik sayısı R_1/R_2 ve $(R_1/R_2)^3$ oranlarına bağlı olarak artmaktadır. Burada R_1 ve R_2 , sırasıyla daha büyük ve daha küçük tanecik boyutunu göstermektedir.

şekil 6.1' de geçirgenlik değerlerinin zeolit büyüklüğünden etkilendiği açıkça görülmektedir. Gerçekte tanecik büyüklüğüne bağlı olarak değişen dışyüzey alanının büyüklüğü zeolitın esas adsorpsiyon kapasitesini belirleyen iyzey alanının yanında ihmal edilebilecek kadar küçük olduğu için zeolitın adsorpsiyon kapasitesindeki toplam değişmeden kaynaklanan önemli bir etki beklenemez. Ancak adsorpsiyon kapasitesindeki değişimin etkin olması durumunda bile, tanecik boyutu küçüldükçe şekil 6.1' de grlen davranışın aksine geçirgenlik değerlerinin artması beklenirdi. Zeolit/polimer arayüzeylerinde ktle iletim dirençlerinin mevcut olması beklenebilir.

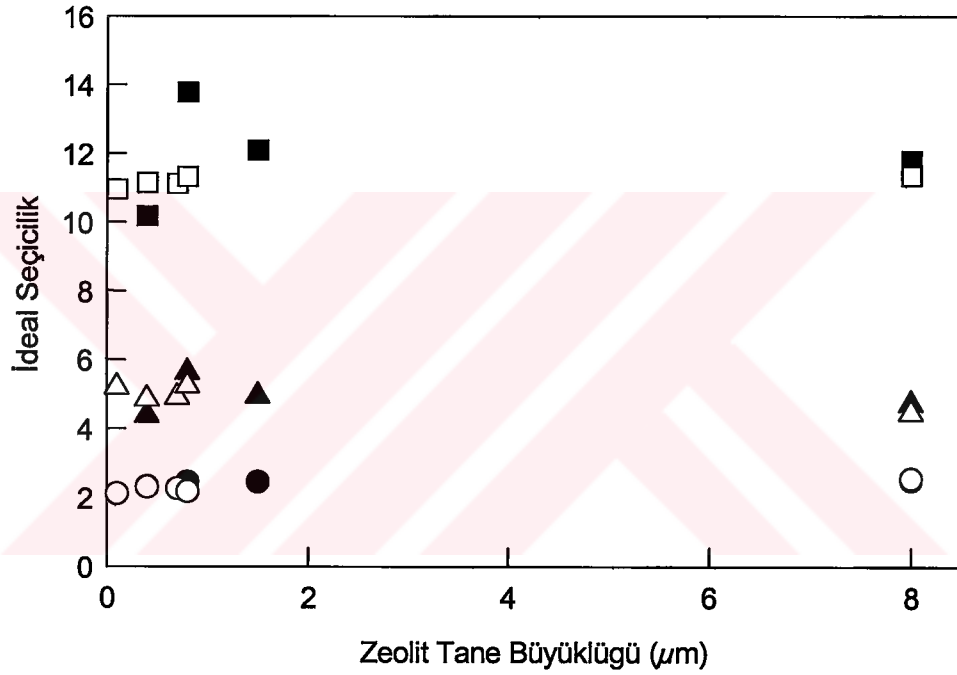


Şekil 6.1 %20 ve %40 silikalit katkıli membranlarda zeolit tane büyüklüğünün gaz geçirgenliğine olan etkisi (●)CO₂-%40, (○) CO₂-%20, (■) O₂-%40, (□) O₂-%20, (▲) N₂-%40, (Δ) N₂-%20

Küçük taneciklerin membrana katılmasıyla daha geniş toplam dışyüzey alanı (yani daha geniş arayüzey alanı) ve daha çok sayıda polimer/zeolit arayüzeyi oluşmaktadır. Daha çok sayıda zeolit tanecikleri ve polimer/zeolit arayüzeyi demek gaz moleküllerinin geçmesi gereken daha çok sayıda arayüzey demektir. Söz konusu bu etkiler kütle iletim dirençlerinde önemli bir artışa sebep olmakta ve bu durum zeolit katkı oranı arttıkça daha da belirginleşmektedir. Öte yandan zeolit katkı miktarının geçirgenliğe olan etkisinin tanecik büyüklüğünün etkisinden daha büyük olduğu söylenebilir. Farklı tanecik büyüklükleri ile farklı katkı oranlarında zeolitlerin katılması ile elde edilen membranlar kıyaslanırsa, 0.4μm tanecik büyüklüğündeki silikalitin %40 oranında katılması ile elde edilen geçirgenlik değerlerinin 8μm tanecik büyüklüğündeki silikalitin %20 oranında katılması ile elde edilenlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Burada ilk durumdaki toplam arayüzey alanı ve tanecik sayısının ikinci durumdakinden 40 kez daha büyük olduğuna dikkat edilmelidir.

Şekil 6.2 %20 ve %40 zeolit katkısı için CO₂/O₂, CO₂/N₂ ve O₂/N₂ ideal seçiciliklerinin tanecik büyüklüğüne bağlı olarak değişimini göstermektedir. Tanecik büyüklüğünün ve zeolit katkısının artması ile geçirgenlikler artmasına rağmen, benzer bir davranış seçiciliklerde gözlenmemiştir. 0.8μm tanecik büyüklüğündeki silikalitin membran matrisine %40 oranında katılması ile CO₂/O₂ ve CO₂/N₂

seçicilikleri, bir miktar artış göstermekle birlikte genel olarak bu davranımı tanecik büyüklüğünün artması ile seçiciliklerde azalma takip etmektedir. Bu durum, en yüksek seçicilik değerine ulaşabilmek için bir optimum tanecik büyüklüğünün varlığına işaret ediyor olabilir. Zeolit katkı miktarı ve tanecik büyüklüğü değiştirildiğinde kullanılan gazların geçirgenlik değerlerindeki değişimlerin seçiciliklerde görülmemesi zeolit katkı oranları ve tanecik büyüklükleri değiştirildiğinde bütün gazlar için geçirgenliklerin aynı miktarda değiştiğini göstermektedir.



Şekil 6.2 %20 ve %40 silikalit katkılı membranlarda zeolit tane büyüklüğünün ideal seçiciliklere olan etkisi (●)O₂/N₂ -%40, (○) O₂/N₂ -%20, (■) CO₂/O₂ -%40, (□) CO₂/O₂ -%20, (▲) CO₂/N₂ -%40, (Δ) CO₂/N₂ -%20

Tablo 6.1 katkılı ve katkısız olarak hazırlanan PDMS membranlara ait geçirgenlik ve seçicilik değerlerini göstermektedir. Zeolit katkılı membranlarla elde edilen geçirgenlik ve seçicilik değerleri ancak daha yüksek zeolit katkılarında ve daha büyük tanecik kullanılmasıyla katkısız membrana ait değerlerin üstüne çıkabilmiştir. CO₂/N₂ ve O₂/N₂ seçiciliklerinde bir miktar artışa karşın CO₂/O₂ seçiciliği kayda değer bir değişim göstermemiştir.

Tablo 6.1 Silikalit katkı ve katkısız PDMS membranlarda basit gazlar için geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri (1 Barrer= 10^{-10} cm³ (STP).cm.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹).

Membran	P _{O2} Barrer	P _{N2} Barrer	P _{CO2} Barrer	$\alpha_{O2/N2}$	$\alpha_{CO2/O2}$	$\alpha_{CO2/N2}$
PDMS	459	215	2317	2.13	5.05	10.78
%20 silikalit (0.1 μ)	384	182	1989	2.11	5.19	10.95
%20 silikalit (0.4 μ)	424	184	2049	2.30	4.84	11.14
%20 silikalit (0.7 μ)	421	186	2065	2.26	4.90	11.11
%20 silikalit (0.8 μ)	484	223	2529	2.17	5.23	11.32
%20 silikalit (8 μ)	560	219	2488	2.55	4.44	11.34
%40 silikalit (0.4 μ)	595	256	2603	2.32	4.37	10.17
%40 silikalit (0.8 μ)	594	242	3337	2.45	5.62	13.77
%40 silikalit (1.5 μ)	853	348	4208	2.42	5.14	12.45
%40 silikalit (8 μ)	1010	404	4761	2.50	4.71	11.78

Sonuç olarak silikalit katkılı PDMS membranlarda zeolit tane büyüklüğünün artması ile geçirgenlik değerleri de artmaktadır. Bu davranış küçük tanecik büyüklüğünde zeolit kullanıldığında zeolit/polimer arayüzeyi sayısının ve arayüzey alanının artmasına bağlanabilir. Geçirgenlik değerlerindeki bu artış yüksek zeolit katkılarında daha da belirginleşmiştir. Öte yandan katkılı membranların ideal seçiciliklerinin zeolit tanecik büyüklüğündeki değişikliklerden daha az etkilendiği gözlenmiştir. Bu durum kullanılan gazların geçirgenlik değerlerinin, zeolit katkı miktarı ve tanecik büyüklüğü değiştirildiğinde, benzer değişimler gösterdiğine işaret etmektedir. Silikalit katkılı membranların geçirgenlikleri katkısız polimerin geçirgenliğini ancak yüksek katkı oranlarında ve büyük tane boyutlu zeolit kullanılması durumunda geçebilmiştir.

Bugüne kadar literatürde aynı tip zeolit katkılı polimerik membranlar için bildirilen geçirgenlik değerlerindeki farklılıkların nedeni, kullanılan zeolitlerin tanecik büyüklüklerinin farklı olması ile ilişkili olabilir.

Zeolit tanecik boyutunun geçirgenlikler üzerindeki etkisi zeolit polimer arayüzeyinin detaylı bir şekilde incelenmesinin gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

7. ZEOLİT/POLİMER ARAYÜZEY VARLIĞININ ARAŞTIRILMASI

7.1 Kapsam

Membranlarla gazların ayrılması ve saflaştırılması proseslerinde membranın ayırma performansının geliştirilmesinde polimer matrisi içerisine zeolit gibi bir adsorbanın katılmasının gelecek vaat eden bir strateji olduğu artık yadsınamaz. Mikrogözenekli kristal zeolitlerin gözenek yapısını ve boyutunu belirlemek ve amaca göre değiştirmek oldukça kolaydır. Zeolitlerin üstün seçici adsorpsiyon ve gaz ayırma özellikleri polimerin işlenebilme özelliği ile birleştirildiğinde endüstriyel gaz ayırma uygulamalarında kullanılabilecek “tailor-made” membranlar hazırlanabilir.

Zeolit katkılı polimerik membranlarda gaz geçirgenliğinin, hem zeolit hem de polimerin karakteristik özelliklerine, zeolit-polimer arasındaki etkileşime ve zeolit katkısı miktarına olduğu kadar zeolit tanecik büyüklüğüne de bağlı olduğu bir önceki bölümde belirtilmişti. Zeolitlerin tanecik boyutu arttıkça geçirgenlikler de artmış, bu durum zeolit katkı oranının artması ile daha da belirginleşmiştir. Bu davranış zeolit katkılı membranlarda muhtemel bir zeolit/polimer arayüzey varlığına işaret etmektedir. Zeolit tanecik boyutu R_1 ' den R_2 ' ye doğru azaldıkça, sırasıyla toplam dışyüzey alanı ve tanecik sayısı R_1/R_2 ve $(R_1/R_2)^3$ oranlarına bağlı olarak artmaktadır. Bu durumda, alan ve zeolit/polimer arayüzey sayısındaki artış daha küçük tanecik içeren membranlarla elde edilen geçirgenliklerin azalmasında önemli bir rol oynuyor olabilir [156].

Literatürde zeolit katkılı da dahil olmak üzere polimerik kompozit membranların ayırma özelliklerini tahmin edebilen çeşitli modeller mevcuttur [11-14]. Bu modellerin en basit olanları membran içerisinde polimer ve zeolit fazların seri ve paralel dirençler halinde dizildiği varsayımına dayanır. Seri ve paralel modeller etkin geçirgenliğin sırasıyla daha az geçirgen veya daha geçirgen fazların geçirgenliğine yakın olduğu sınırlayıcı durumları ortaya koyar. Öte yandan plakaların farklı diziliş varsayımına dayanan ve tanecik şeklinin etkilerini vurgulayan daha gelişmiş modeller de bulunmaktadır. Ancak bütün bu modeller etkin geçirgenliğin, polimer ve

katkı malzemesinin ayrı ayrı geçirgenliklerinin ve hacim fraksiyonlarının bir fonksiyonu olduğunu kabul eder ve polimer ve katkı malzemesi arasındaki muhtemel faz etkileri bu modellerin hiçbirisi ile açıklanamaz. Katkılı polimerik membranlarda zeolit ve polimer fazları arasında Bölüm 6' da görüldüğü üzere arayüzey etkisinin varlığına işaret eden belirgin bulgular vardır.

Bu çalışmada öncelikle zeolit katkılı membranların etkin geçirgenlik değeri tahminleri için literatürde [15,157] mevcut teoriler hakkında bilgi verilecektir. Daha sonra literatürde önerilen ve etkin geçirgenlik tahminlerinde polimer ve zeolit fazları arasında arayüzey varlığı ve doğasını göz önüne alan Modifiye Etkin Ortam Teorisi (EMT) modelinden bahsedilecektir. Bu modelin geliştirilmesinde Bölüm 6' da O_2 , CO_2 , N_2 gazları için silikalit katkılı PDMS membranlarla elde edilen geçirgenlik değerleri kullanılmıştır. Önerilen bu yeni yaklaşımda zeolit/polimer arayüzey varlığının yanısıra bu arayüzeyin hacim fraksiyonu ve geçirgenliği de hesaplamalara katılmıştır. Bu bölümde geliştirilmiş EMT modeli ve Bölüm 6' da sunulan deneysel sonuçlar kullanılarak hesaplanan zeolit/polimer arafazının varlığının deneysel olarak kanıtlanması yer alacaktır.

7.2 Teori

Laminat bir faz içeren kompozit membranlarda taşınım daha kolay tanımlanabilirken, içinde zeolit gibi tekdüze ve sürekli dağılmış bir faz içeren membran matrisinde taşınım çok daha karışıktır. Taneciklerin büyüklüğü, şekli, duruş yönleri (oryantasyonları) gibi faktörler kütle taşınımını etkilemektedir. Zeolit katkılı polimerik membran içindeki taşınımı çeşitli model ve teorilerle tanımlamak mümkündür. Bu modellerde genellikle seri, paralel veya ikisinin kombinasyonu olacak şekilde dirençlerin farklı dizilişlerini içeren elektrik devrelerine benzer sistemler gözönüne alınmıştır. Geçirgenliğin, molekül akımına karşı gelen direnç ile ters orantılı olduğu varsayılırsa, kompozit membranların performansını tahmin etmede çeşitli modeller ortaya atılabilir. "Seri ve Paralel" modellerde, zeolit ve polimer faz dirençlerinin sırasıyla seri ve paralel halde dizilişlerini göz önüne aldığından bu modeller sınırlayıcı bir durumları temsil eder [68]. Diğer yandan Maxwell modeli, bir matris içerisinde bulunan küreciklerin seyreltik süspansiyon halindeki dizilişlerini gözönüne alır ve bu modelle hesaplanan geçirgenlik tahmini, seri ve paralel modellerle elde edilen geçirgenlik değerleri arasında bir değerdir [68]. "Etkin Ortam Teorisi (EMT)" ise, rastgele dağılmış bir kompozit ortam içindeki moleküllerin difüzyonu için geliştirilmiştir [158]. Bu model homojen olmayan ikili metalik karışımlar içindeki

iletkenliği tanımlar ve düzensiz karışmış (disordered) metal ve metal olmayan çözeltileri, rastgele ağ yapılı iletkenliği ve düzensiz karışmış sıvılar içinde elektron difüzyonunun v.b. içeren çeşitli durumlara uygulanabilir [159]. Kompozit bir malzemeyi oluşturan farklı fazların rastgele dağılımı tahminine dayanan EMT modelinin zeolit katkılı membranlara ait etkin geçirgenlik değerlerini ifade etmede oldukça uygun olduğu görölmüştür [68]. Te Hennepe v.d. [160] tarafından önerilen diğer bir model de silikalit katkılı PDMS membranlar ile yapılan pervaporasyon uygulaması için geliştirilmiş olup gaz ayırmaya da uyarlanabilir. Etkin geçirgenliğin tahmininde bir diğer basit tahmin yöntemi olan “Geometrik Ortalama Değer (Geometrical Mean)” eşitliği geçirgenliklere karşı zeolit hacim yüzdelerinin çizildiği grafiğe eksponansiyel eğri uydurmaya yönelik bir eşitliktir [7]. Bütün bu modellerde, etkin geçirgenlik değerleri, polimer fazı (sürekli faz) ile zeolit fazının (dağılmış faz) ayrı ayrı geçirgenlik ve hacim yüzdelerinin bir fonksiyonu olarak hesaplanır.

Bölüm 6’ da zeolit tanecik büyüklüğüne bağlı olarak geçirgenliklerde gözlenen farklılığın, polimer ve zeolit arasında olduğu tahmin edilen üçüncü bir fazdan kaynaklandığı sonucuna varılmıştı. Bu arayüzey etkisinin varlığı O₂, N₂, ve CO₂ gazlarının silikalitteki geçirgenliklerinin, yukarıda bahsedilen seri, paralel, Maxwell, EMT, geometrik ortalama ve te Hennepe modellerinin Bölüm 6’ da sunulan farklı tanecik büyüklüklerinde silikalit katkılı PDMS membranların geçirgenlik verilerine uydurulmasıyla hesaplandığında da görölebilir. Bunun için öncelikle literatürdeki modellerden birinin seçilmesi gerekmektedir. Bu amaçla zeolit sayısının daha az olması nedeniyle arayüzey etkisinin ihmal edilebileceği düşünölen ve diğer taneciklere göre daha büyük olan 8 µm çapındaki (r=4 µm) silikalitin PDMS içine %20 katılmasıyla hazırlanan membranların geçirgenlik verilerine uydurularak zeolit içindeki geçirgenlikler hesaplanmıştır. Farklı modeller kullanılarak hesaplanan O₂, N₂, ve CO₂ gazları için silikalit geçirgenlikleri Tablo 7.1’ de sunulmuştur.

Tablo 7.1’ den de göröldüğu üzere EMT, Maxwell ve geometrik ortalama modelleri birbirine daha yakın zeolit geçirgenlik değerlerini vermektedir. Daha öncede bahsedildiği gibi seri ve paralel modeller sınırlayıcı durumlar temsil ettiği için gerçek değerden uzaklaşan (doğru olmayan) değerler vermektedir. Örneğin seri model ile silikalit içindeki O₂ geçirgenliği hesaplandığında negatif bir değer elde edilmiştir. Te Hennepe modeli ise diğer modellerle kıyaslandığında çok daha yüksek zeolit geçirgenlikleri vermektedir. Bu modelde ayrıca doğru olmadığı görölen önemli bir kritik noktada zeolit ve polimer geçirgenlikleri eşit olsa bile etkin geçirgenliğin katkı maddesinin hacim yüzdesinin bir fonksiyonu olmasıdır [7]. Hangi modelin daha

doğru tahmin değerleri verdiği deneysel zeolit geçirgenlikleri değerleri ile kıyaslama yaparak ta değerlendirilebilir. Silikalit içinde CO₂' in geçirgenliği literatürden elde edilen adsorpsiyon [161] ve difüzyon [162] verileri kullanılarak hesaplanmış ve 4000 Barrer olarak bulunmuştur. Bu veri, özellikle EMT, Maxwell ve geometrik ortalama modelleri kullanılarak yukarıda hesaplanan silikalit geçirgenliklerinin daha gerçekçi değerler olduğunu desteklemektedir.

Tablo 7.1 Zeolit tanecik boyutu 8 µm olan silikalitin farklı modellerle hesaplanmış CO₂, O₂, N₂ geçirgenlik tahminleri

Model	P _z (Barrer)		
	CO ₂	O ₂	N ₂
EMT	3922.1	1878.3	247.9
Maxwell	3937.1	2061.3	248.1
Paralel	3663.4	1265.1	246.5
Seri	5049.0	-	251.1
te Hennepe	10515.6	3532.8	771.7
Geometrik ortalama	4059.1	2197.5	248.5

Geometrik model basit bir yaklaşıma dayanır ve kompozit bir malzeme içinde (distinct) fazların rastgele dağılımını gözönüne almaz. Maxwell modeli, kompozit ortamda seçilmiş fazların ya sürekli (continuous) veya dağılmış (dispersed) olduğunu kabul eder. Hesaplanan etkin geçirgenlikler bu kabullere göre değişim gösterebilirler. Bu model ile özellikle kompozit içinde seçilmiş komponentlerin hacim yüzdeleri birbirine çok yakınsa hatalı tahminler yapılabilir. Etkin ortam teorisi, rastgele dağılmış kompozit ortamlarda iletkenliğin tanımlanması için geliştirilmiştir. Katı parçacıkların rastgele dağılımı, katkılı membranların etkin geçirgenlik değerlerinin daha iyi tahmin edilmesini sağlayabilir. Bu nedenle, EMT modeli temel alınarak arayüzey etkisi gösterilebilir.

Bölüm 6' da farklı zeolit tanecik boyutunda kullanıldığında EMT modeli ile elde edilen silikalit içindeki O₂, N₂ ve CO₂ geçirgenlik tahminleri Tablo 7.2' de sunulmuştur. EMT modeli de dahil olmak üzere yukarıda bahsedilen hiçbir modelin zeolit tane büyüklüğünün etkisini gözönüne almadığı bilinmektedir. Tablo 7.2' den de görüldüğü üzere zeolit geçirgenlikleri tanecik büyüklüğü ile değişmekte ve Tablo 7.1' de elde edilen 8 µm tanecik büyüklüğündeki silikalit için elde edilen geçirgenlik tahminlerinden oldukça farklı sonuçlar vermektedir. Zeolit içindeki geçirgenliklerinin

her gaz için sabit bir değer alması beklenirken böyle bir sonucun elde edilmesi, küçük tane boyutu (0.1-0.7 μm) söz konusu olduğunda bir arayüzeyin varlığına işaret etmektedir. Vankelekom v.d. [163] zeolit katkılı PDMS membranlarında, zeolit-PDMS arasında çapraz bağlanma gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. Bu durum, zeolit yüzeyinde bulunan yüzey hidrosilleri ile kimyasal olarak etkileşime girdiği, zeolit taneciklerini çevreleyen polimer bölgesi için doğru olabilir. Bu bölgede zeolit ile etkileşime giren polimerin özelliklerinin değişiyor olması, katkılı membranların geçirgenlikleri üzerine gözlenen tanecik boyutu etkisi için bir açıklama getirebilir [163]. Sonuç olarak arayüzey etkisine bağlı olarak etkin geçirgenliklerde oluşabilecek değişimleri kapsayacak bir model gerektiği söylenebilir. Erdem-Şenatalar v.d. [15] tarafından EMT modeli modifiye edilerek geliştirilen böyle bir model bir sonraki alt bölümde anlatılacak ve Bölüm 6' da sunulan deneysel verilerle kıyaslaması sunulacaktır.

Tablo 7.2 Farklı zeolit tanecik boyutu kullanıldığında, klasik EMT modeli ile silikalit geçirgenlik tahminleri

Tanecik Büyüklüğü (μm)	P_z (Barrer)		
	CO_2	O_2	N_2
0.1 ($r=0.05$)	415.4	43.2	28.3
0.4 ($r=0.20$)	677.5	226.3	36.55
0.7 ($r=0.35$)	752.9	210.5	44.54

7.3 Modifiye Edilmiş Etkin Ortam Teorisi (EMT) ile ArafazTanımı

Klasik EMT modeli

$$\Phi_z \left(\frac{P_e - P_z}{P_z + 2P_e} \right) + \Phi_p \left(\frac{P_e - P_p}{P_p + 2P_e} \right) = 0 \quad (7.1)$$

şeklinde ifade edilmektedir. P_e , P_z ve P_p sırasıyla etkin, zeolit ve polimer fazların geçirgenliklerini, Φ_z ve Φ_p sırasıyla zeolit ve polimer fazlarının hacim fraksiyonlarını göstermektedir. EMT modelinde önemli bir kabul de, bir karışımda bir bölgenin hemen yanındaki bölge, karışımı karakterize eden iletkenliğe -veya geçirgenliğe- sahip tekdüze bir ortam olarak işlem görebilir [158]. Böylece farklı tipteki bölgelerin durumları arasında hiçbir bağıntı bulunmamalıdır. Zeolit katkılı polimerik membranların, zeolit tanecikleri etrafını saran ve özellikleri saf polimerinkinden farklı

bir polimer fazı olduğu düşünölen üçüncü bir faz içerdğı durumda, Eşitlik 7.1 bütün yukarıda belirtilen kabulleri gözönüne alarak yeniden modifiye edilmiştir. Buna göre arafaz olan bu üçüncü fazın, katkılı membranlarda polimer fazı içinde kompozit bir malzeme haline gelerek rastgele dağılmış olan zeolit fazı ile seri halde olduğu kabul edilebilir. Arafazın zeolit taneciklerinin etrafını sardğı bilindiğine göre, bu iki faz birbirlerine göre rastgele dağıldğı düşünölemez. Bu kabuller gözönüne alınarak Eşitlik 7.1 aşağıdaki şekilde modifiye edilebilir [15]:

$$\Phi_{zi} \left(\frac{P_e - P_{zi}}{P_{zi} + 2P_e} \right) + \Phi_p \left(\frac{P_e - P_p}{P_p + 2P_e} \right) = 0 \quad (7.2)$$

Burada P_{zi} ve Φ_{zi} sırasıyla zeolit-arafaz kompozit ortamın geçirgenliğini ve hacim fraksiyonunu gösterir. Seri modele göre P_{zi} , şu şekilde tanımlanabilir;

$$P_{zi} = \frac{P_i \cdot P_z}{(P_i \cdot \Phi_z + P_z \cdot \Phi_i)} \quad (7.3)$$

Burada P_i ve Φ_i sırasıyla tanımlanan arafazın geçirgenliğini ve hacim fraksiyonunu temsil eder. Φ_{zi} , zeolit ile arafazın hacim fraksiyonlarının toplamına eşittir ve geri kalan hacim fraksiyonu polimer fazına aittir.

$$\Phi_{zi} = \Phi_z + \Phi_i \quad (7.4)$$

$$\Phi_p = 1 - \Phi_z - \Phi_i \quad (7.5)$$

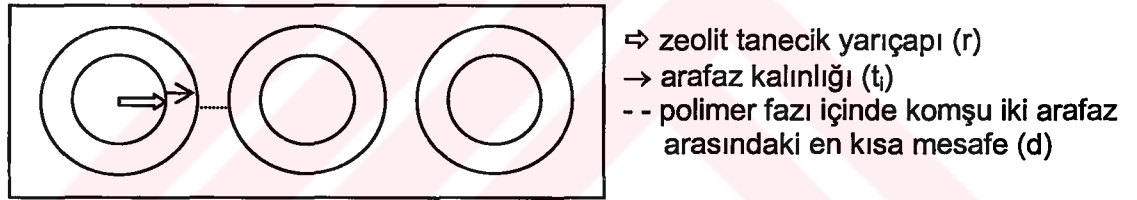
Arafazın hacim fraksiyonu, aşağıda gösterildiğı üzere zeolit taneciklerinin yarıçapı ve arafazın kalınlığı ile bağıntılıdır.

$$\Phi_i = \Phi_z \left(\frac{3 \cdot t_i}{r} + \frac{3 \cdot t_i^2}{r^2} + \frac{t_i^3}{r^3} \right) \quad (7.6)$$

Eşitlik 7.6, r yarıçaplı bir zeolit tanesinin etrafında t_i kalınlığında bir arafaz olduğu tahminine göre elde edilmiştir. Zeolit taneciklerinin küresel bir şekle sahip olduğu kabul edildiğinde zeolit ve arafaz hacimleri sırasıyla $4\pi r^3/3$ ve $4\pi[(r+t_i)^3 - r^3]/3$ 'e eşittir ve zeolit ve arafaz hacimleri arasındaki ilişki belirlenmiştir. Katkılı membranlarda

olduğu kabul edilen ve, zeolit fazı, polimer fazı ve arafaz olarak adlandırılan bu üç fazın ilişkisi Şekil 7.1' de gösterilmiştir.

Sözü edilen arafazın geçirgenliği ve kalınlığı, Eşitlik 7.2' nin Bölüm 6' da farklı tanecik boyutunda silikalit katkılı PDMS membranlarla deneysel olarak elde edilen O_2 , N_2 , CO_2 geçirgenlik değerlerine uygulanmasıyla belirlenebilir. Hesaplamalarda ayrıca yarıçapı $0.05 \mu m$, $0.20 \mu m$ ve $0.35 \mu m$ olan üç farklı tanecik boyutundaki koloidal silikalitlerin klasik EMT modeli ile belirlenmiş geçirgenlik tahminleri (Tablo 7.2 de verilen) kullanılmıştır. Bu aşamada koloidal silikalitlerin homojen bir tanecik boyutu sergilediğinin hatırlatılması yerinde olacaktır. Bu analiz, arafazın kalınlığı (t_i) ve geçirgenliği (P_i) olmak üzere iki bilinmeyen değişken içermektedir. Önce, sistemin belirli bir hacmi içinde yer alan zeolit tanecik sayısına göre elde edilebilmesi mümkün olan maksimum arafaz kalınlığı belirlenmiştir. Daha sonra (1) zeolit tanecik büyüklüğü sabit tutulduğunda, arafaz kalınlığı farklı gazlar için sabit olacak şekilde, (2) zeolit tanecik büyüklüğü değiştiğinde, arafaz geçirgenliği aynı gaz için sabit olacak şekilde hesaplamalara devam edilmiştir. İterasyon yöntemi kullanılarak, yukarıdaki kabullerden en az sapma (deviation) veren, en uygun t_i ve P_i değerleri, sırasıyla tanecik yarıçapı ve farklı gazların bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.1 Zeolit katkılı polimerk membranların içerdği üç faz; zeolit fazı, polimer fazı ve arafaz [15].

7.4 Teorinin Deneysel Verilerle Kıyaslanması

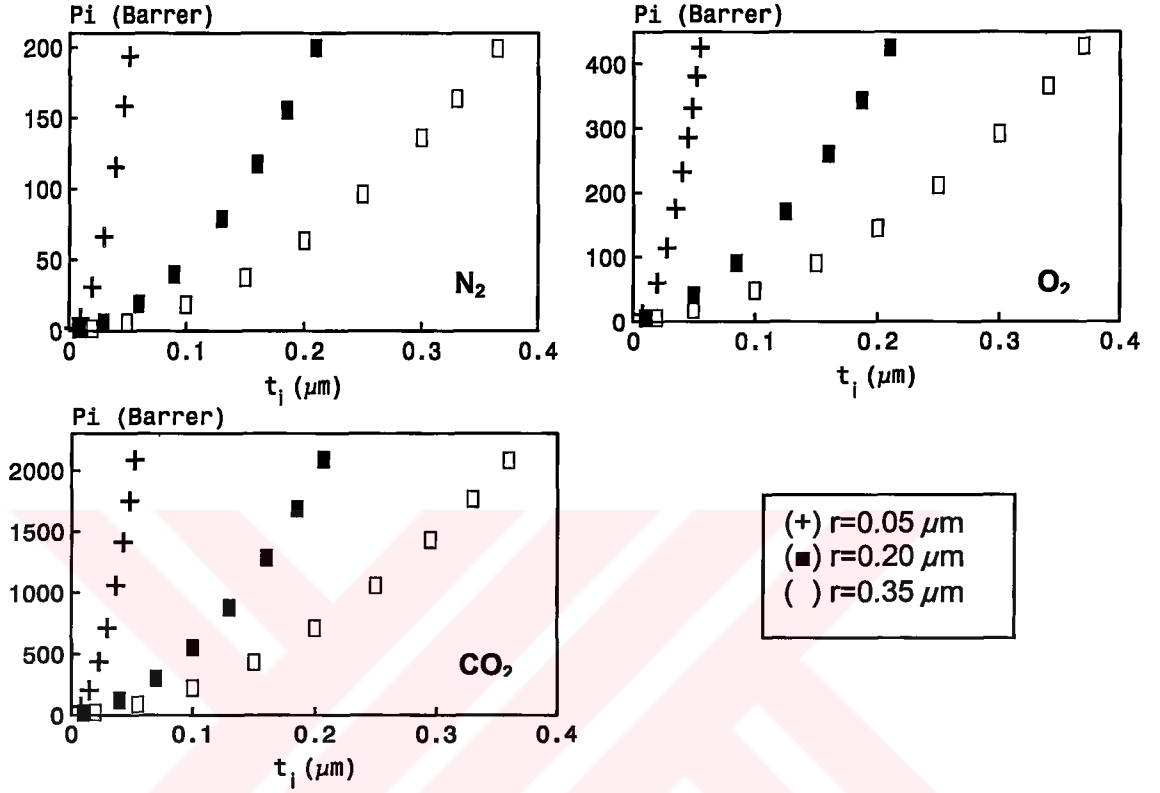
Edem-Şenatalar v.d. [15] Eşitlik 7.2' yi kullanarak arafazın kalınlığı ve geçirgenliği arasında zeolit tanecik yarıçapının bir fonksiyonu olarak bir ilişki elde etmişlerdir. Hesaplamalarda Bölüm 6' da sunulan silikalit katkılı PDMS membranlarla elde edilen O_2 , N_2 , CO_2 geçirgenlik değerleri kullanılmıştır. Arafazın geçirgenliğinin kalınlığa bağlı olarak değişimi Şekil 7.2 (a-c)' de sırasıyla O_2 , N_2 , CO_2 gazları ve yarıçapı $0.05 \mu m$, $0.20 \mu m$ ve $0.35 \mu m$ olan üç farklı tanecik boyutu için gösterilmiştir. Daha önce silikalit geçirgenlikleri hesaplanırken, arafazın etkin geçirgenliğe katkısı olmadığı kabul edilerek $4 \mu m$ tanecik boyutunda silikalit verileri kullanıldığından, $4 \mu m$ tanecik çapı bu analize dahil edilmemiştir. Şekil 7.2' de de

görüldüğü üzere arafaz geçirgenliği arafazın olmadığı yerde ($t_i=0$) sıfıra eşittir. Arafazın geçirgenliği, arafazın kalınlığı arttıkça artmaktadır. Bu artış, arafazın kalınlığının daha yüksek değerlerinde (farklı tanecik boyutu söz konusu olduğunda) daha da belirginleşmektedir. Arafaz kalınlığının üst sınır değerinin, detayları daha sonra verilecek olan, zeolit yarıçapları, katkı oranları ve Eşitlik 7.6' nın getirdiği kısıtlamaları içeren bir sistemde bir maksimum değere karşılık geldiği göz önüne alınmalıdır. Ayrıca şekilde arafaz kalınlığının, sabit bir arafaz geçirgenliğinde zeolit yarıçapı ile arttığı görülmektedir.

Erdem-Şenatalar v.d. [15] silikalit katkılı PDMS membranlarda arafazın kalınlığı ve geçirgenliğini temsil eden t_i ve P_i değerlerini benzer şekilde belirlemek üzere detaylı bir analiz yürütülmüştür. Farklı gazlar ve zeolit tane boyutu kullanıldığı bütün durumlar hesaba katılmıştır. Öncelikle, Eşitlik 7.6' ya ve "toplam zeolit ve arafaz hacim fraksiyonları 1' i geçemez" gerçeğine bağlı olarak t_i değerinin, yarıçapı 0.05 μm , 0.20 μm ve 0.35 μm olan zeolitler için sırasıyla 0.05 μm , 0.20 μm ve 0.35 μm değerlerinden küçük olması gerektiği belirtilmelidir. Belirli bir sistem hacmi içinde yer alan zeolit tane sayısına bağlı olarak elde edilmesi mümkün olan maksimum arafaz kalınlığını belirlemek için sistemde komşu iki zeolit tanesi arasındaki ortalama mesafe, tane boyutları ve zeolit katkı oranları gözönüne alınmıştır. Arafazın maksimum kalınlığı ancak, Şekil 7.1' de resmedilen, komşu iki arafazın arasındaki mesafenin (d) sıfıra eşit olduğu durumda bulunabilir. Bu durumda 0.05 μm , 0.20 μm ve 0.35 μm yarıçaplı zeolitler için mümkün olan maksimum arafaz kalınlıklarının, sırasıyla 0.03 μm , 0.12 μm ve 0.21 μm değerlerine eşit olduğu belirlenmiştir.

İkinci adımda, arafaz kalınlık ve geçirgenlik değerleri iki farklı kabul yapılarak belirlenmiştir; (1) zeolit tane büyüklüğü sabit tutulduğunda, arafaz kalınlığı farklı gazlar için eşit olmalıdır, (2) zeolit tane büyüklüğü değiştiğinde, arafaz geçirgenliği aynı gaz için sabit olmalıdır. İterasyon yöntemi kullanılarak, yukarıdaki kabullerden en az sapma (deviation) veren, en uygun t_i ve P_i değerleri, sırasıyla tanecik yarıçapı ve farklı gazların bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, yarıçapı 0.05 μm olan zeolit için bir t_i değeri kabul edilmiş ve buna karşılık gelen P_i değeri Eşitlik 7.2 kullanılarak hesaplanmıştır. P_i değeri bir gaz için sabit tutularak, diğer tane büyüklükleri için t_i değerleri hesaplanmıştır. Bu işlem, araştırılan diğer gazlar için tekrarlanmıştır. Farklı gazlar, ancak aynı tanecik büyüklüğü kullanılarak tahmin edilen arafaz kalınlıklarında ki sapmalar (deviation) , yarıçapı 0.20 μm ve 0.35 μm olan zeolitler için hesaplanmıştır. Yukarıda belirlenen kalınlık aralığında, en az

sapma gösteren arafaz kalınlığının, 0.05 μm , 0.20 μm ve 0.35 μm yarıçaplı zeolitler için, sırasıyla 0.028 μm , 0.104 μm ve 0.182 μm değerlerine eşit olduğu hesaplanmıştır. Bu durumda, yarıçapı 0.05-0.35 μm aralığında değişen zeolitler için zeolit yarıçapı ve arafaz kalınlığı arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.



Şekil 7.2 Silikalit katkılı PDMS membranlarda, farklı zeolit tane yarıçapları için arafaz kalınlığı ve arafaz geçirgenliği arasındaki ilişki [15].

$$t_i = 0.49419 \cdot r^{0.9591} \quad (7.7)$$

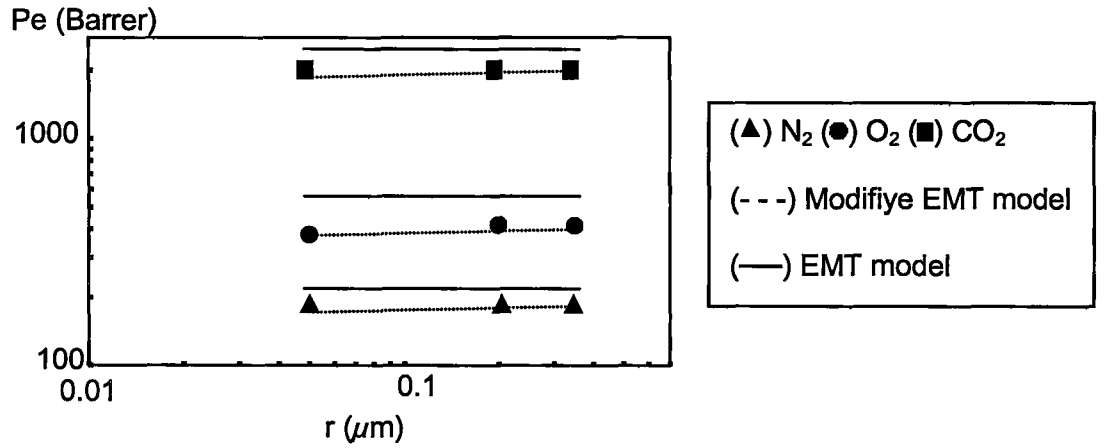
r ve t_i arasındaki ilişkinin hem logaritmik hem de lineer formları, yaklaşık 0.9999 değerinde yüksek korelasyon katsayısı vermiştir. Öte yandan, kolloidal silikalitlere oranla daha büyük tanecik boyutunda, arafaz etkisi büyük bir olasılıkla belirginliğini kaybedecektir. Böylece logaritmik ilişki, zeolit yarıçapı ile arafaz kalınlığı arasındaki ilişkiyi daha iyi ifade etmektedir. Daha büyük tanecik boyutu, incelenen aralıktaki tane büyüklüğüne dahil edilseydi, Eşitlik 7.2 ile en büyük tane için hesaplanan değere oranla arafaz etkisinde keskin bir azalma elde edilebilirdi. Eşitlik 7.7' nin bahsedilen diğer tane büyüklüğü aralığı içinde geçerliliği için daha fazla inceleme yapılması gerektiği görülmektedir.

N_2 , O_2 ve CO_2 gazları için hesaplanan en uygun arafaz kalınlığına karşılık gelen, arafaz geçirgenlikleri sırasıyla 50.1 Barrer, 107.0 Barrer ve 540.3 Barrer olarak hesaplanmıştır. Bölüm 6' daki verilere bağlı olarak özellikle N_2 ve CO_2 gazları için elde edilen arafaz ve polimer geçirgenlikleri arasında oldukça benzer bir ilişki olduğu gözlenmiş ve dolayısıyla metodun daha da genelleştirilerek, farklı gazlar (deneyde kullanılan) için ortalama bir eğilim veren aşağıdaki bağıntı elde edilmiştir [15].

$$P_i = 0.233 \cdot P_p \quad (7.8)$$

Bu eşitliğin birçok gaza uygulanabilirliği için daha fazla araştırma yapılmalıdır.

Silikalit katkılı PDMS membranlarla elde edilen O_2 , N_2 ve CO_2 etkin geçirgenlik değerlerinin (deneysel ve tahmin edilen) silikalit yarıçapına bağlı olarak değişimi log-log grafik kullanılarak Şekil 7.3' te gösterilmiştir. Şekil 7.3 hem Eşitlik 7.2–7.8 kullanılarak hem de klasik EMT modeli (Eşitlik 7.1) kullanılarak hesaplanan etkin geçirgenlik tahminlerini ve deney sonuçları ile kıyaslamasını içermektedir. Zeolit katkılı polimerik membranlarda üçüncü bir faz olan arafazın varlığını kabul eden bu çalışmada geliştirilen yöntem ile zeolit tane boyutuna bağlı olarak değişen etkin geçirgenlik tahminleri deneylerle uyumlu sonuçlar vermiştir. Diğer yandan klasik EMT modeli ile hesaplanan etkin geçirgenlik değerleri, tanecik boyutundaki değişimleri içermediği gibi kullanılan gazlar için elde edilen deneysel verilerden sapmalar göstermiştir.



Şekil 7.3 Silikalit katkılı PDMS membranlarda zeolit tane yarıçapının bir fonksiyonu olarak deneysel ve hesaplanan etkin geçirgenlikler [15].

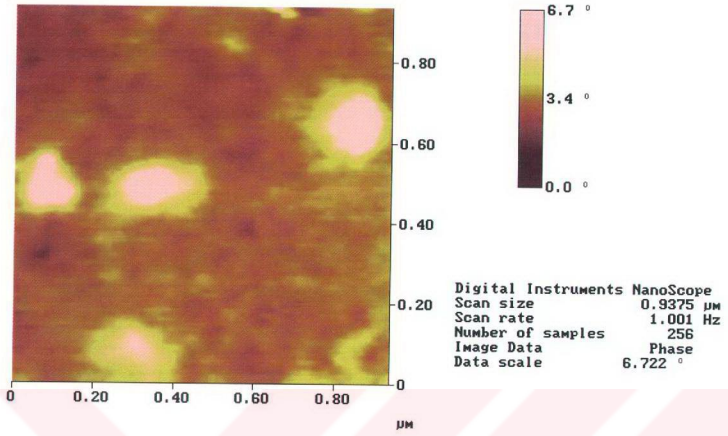
şekilde bir çelik pul üzerine yapıştırılmıştır. İncelenen numune polimer içerdiği için silikon uç kullanılarak maksimum yüzey alanı $17 \times 17 \mu\text{m}^2$ olan bir yüzey taranmış, büyütme ile istenilen bölgelerin AFM faz görüntüleri elde edilmiştir.

Şekil 7.4 ve Şekil 7.5' de % 20 katkı oranında sırasıyla $0.1 \mu\text{m}$ ve $0.4 \mu\text{m}$ tane büyüklüğünde silikalit içeren PDMS membranın AFM faz görüntüsü sunulmuştur. Şekilde, zeolit tanesini çevreleyen ve polimer ve zeolit fazlarından farklı üçüncü bir faz olduğu açıkça görülmektedir. Bu arafazın kalınlığı $0.1 \mu\text{m}$ tane büyüklüğü için $\sim 0.025 \mu\text{m}$, $0.4 \mu\text{m}$ tane büyüklüğü için ise $\sim 0.1 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiş olup modifiye EMT modeli ile tahmin edilen değerlerle uyumludur.

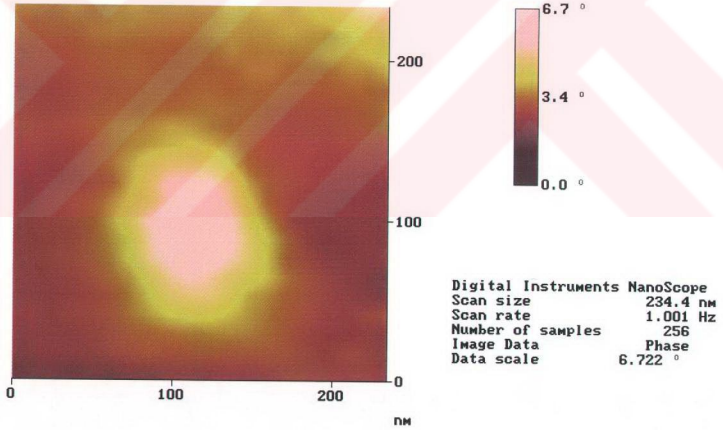
7.6.2 Gözenek Boyutu Dağılım Ölçümleri (BET)

Silikalit katkılı ve katkısız PDMS membranların adsorpsiyon izotermeleri "Quantachrome Autosorp™" otomatik gas adsorpsiyon sisteminde azot adsorpsiyonu ile elde edilmiştir. Ölçümler için % 20 katkı oranında 0.1 , 0.4 ve $8 \mu\text{m}$ tane boyutu içeren silikalit katkılı PDMS membranlar ile katkısız PDMS membran kullanılarak yapılmıştır. Adsorplanma işlemi başlamadan önce katkılı ve katkısız membranlar 80°C ' de, silikalit örneği ise 400°C ' de aktive edilmiştir. Şekil 7.6' da sunulan gözenek dağılım profilleri ve Tablo 7.3' de sunulan adsorpsiyon kapasiteleri Bölüm 3' de belirtilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır. Zeolit %20 silikalit içeren kompozit malzemenin toplam kapasitesine katkıda bulunmadığı durumu temsil ettiği varsayılan ve katkısız membrana ait değerlerin %80'inin alınmasıyla hesaplanmış olan adsorpsiyon kapasitesi ve gözenek boyutu dağılımı değerleri de Şekil 7.6 ve Tablo 7.3'de gösterilmiştir. Silikalit gözeneklerinin yaklaşık $5.6 \text{ \AA}$ 'dan küçük olduğu ve silikalitin gözenek hacminin yaklaşık $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğu bilindiğine göre bu varsayımın söz konusu gözenek boyutu dağılımı aralığında makul olduğu söylenebilir. Bu temsili durum ağırlıkça %20 inert bir malzeme katılmış PDMS membranda katkısız polimere kıyasla görülebilecek maksimum adsorpsiyon kaybını göstermektedir.

Gözenek dağılımı ölçümleri silikalit katkılı membranların N_2 adsorpsiyon kapasitelerinin PDMS ve zeolit ayrı ayrı adsorpsiyon kapasitelerinin toplamından daha az olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu düşüş, silikalitin tanecik boyutu azaldıkça belirginleşmektedir. Aynı zeolit katkı oranında zeolit

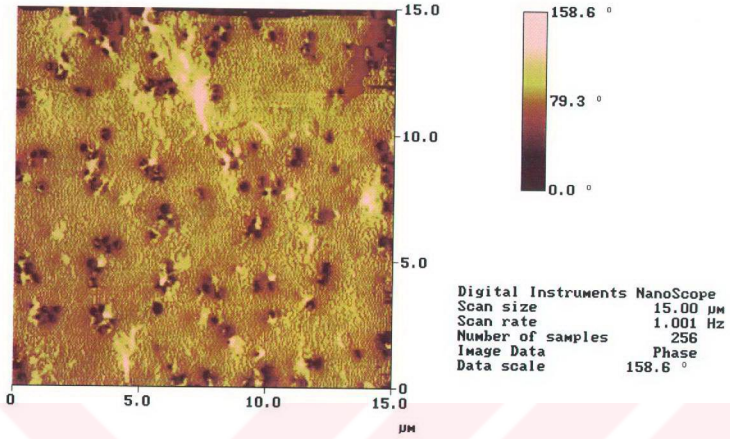


(a)

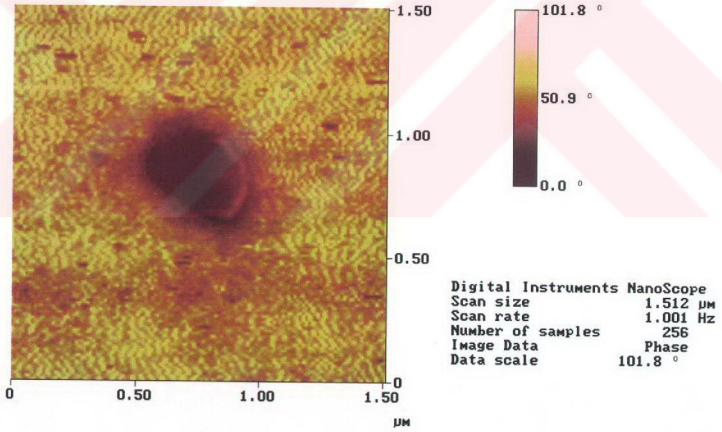


(b)

Şekil 7.4 % 20 katkı oranında 0.1 μm tane büyüklüğünde silikalit içeren PDMS membranın AFM faz görüntüsü

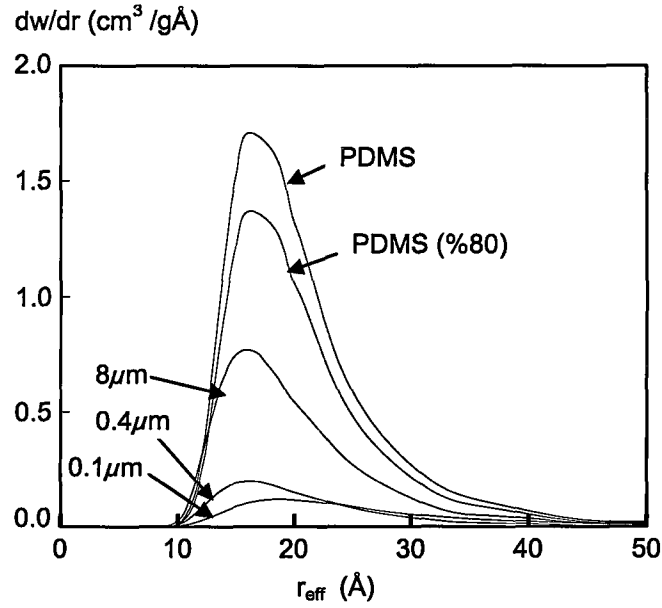


(a)



(b)

Şekil 7.5 0.4 μm tane büyüklüğünde silikalit içeren PDMS membranının AFM faz görüntüsü



Şekil 7.6 % 20 Silikalit katkılı ve katkısız PDMS membranların gözenek dağılım eğrileri

tanecik boyutu küçüldükçe zeolit tanecik sayısının artacağı ve bunun da zeolit-polimer arayüzeyi alanını arttıracığı bilinmektedir. Bu durum PDMS'ten farklı özelliklere (daha düşük adsorpsiyon kapasitesine) sahip üçüncü bir fazın varlığını desteklemektedir. Ancak adsorpsiyon kapasitelerindeki azalma beklenenden daha yüksek gözükmemektedir.

Tablo 7.3 % 20 Silikalit katkılı ve katkısız PDMS membranların adsorpsiyon kapasiteleri

Malzeme	Adsorpsiyon Kapasitesi w (cm ³ /g)	PDMS içinde değişim (%ağ.)
PDMS	19.55	0
MMC içinde PDMS (%80)*	15.64	20
%20 silikalit (8 μm)-PDMS	9.21	51.8
%20 silikalit (0.4 μm)-PDMS	2.58	86.7
%20 silikalit (0.1 μm)-PDMS	2.12	89.2

* hesaplanan

7.6.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Zeolit katkılı ve katkısız PDMS membranların ısı karakterizasyonları düşük sıcaklığa inebilen Netzsch 204 model DSC kullanılarak elde edilmiştir. Aynı miktarlarda alınan

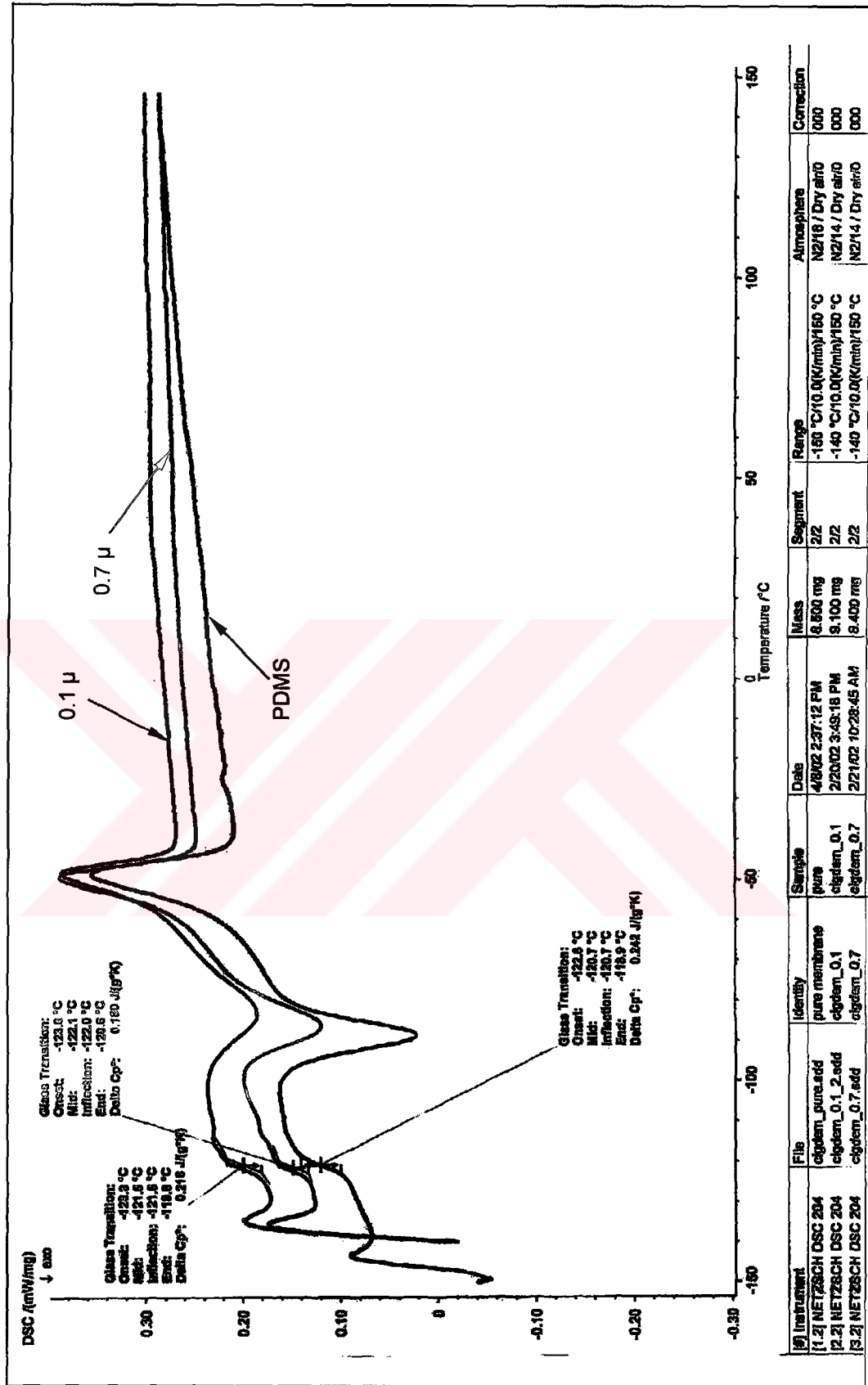
numuneler önce sıvı azot yardımıyla $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye soğutulmuş, daha sonra $10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ısıtma hızıyla $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye ısıtılmıştır. Numuneler DSC ölçümünden önce vakumda tutulmuştur. PDMS ve silikalitin hidrofobik özelliğinden dolayı ölçümlerde su pikine rastlanmamıştır. Ölçümlerde camsı geçiş sıcaklığı, T_g , ısı kapasitesi değişiminin orta noktasından hesaplanmıştır.

% 20 katkı oranında ve $0.1\mu\text{m}$, $0.7\mu\text{m}$, $8\mu\text{m}$ tanecik büyüklüğünde silikalit ile hazırlanan katkılı ve katkısız PDMS membranların DSC termogramları Şekil 7.7' de gösterilmiştir. Katkısız membran ile elde edilen siyah renkli eğriye bakıldığında camsı geçiş sıcaklığının $-121\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, kistalizasyon sıcaklığının $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ve PDMS kristallerinin erime pikine karşılık gelen endotermik pikin $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de olduğu ve bu değerlerin literatürde verilen değerlerle ($T_g = -123\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_c = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_m = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [133,164] uyumlu olduğu görülmektedir. Literatürdeki değerlerle, elde edilen değerler arasındaki farklılıklar, başlangıç malzemesinin, deneysel şartların ve ekipmanların farklılığından kaynaklanmaktadır. Şekil 7.7' de ayrıca $1\mu\text{m}$ ' nin altında olan $0.1\mu\text{m}$ (mavi eğri) ve $0.7\mu\text{m}$ (kırmızı eğri) tanecik büyüklüğündeki silikalit katkılı membranlarla elde edilen eğrilerin, katkısız membranla elde edilenin üzerinde yer aldığı görülmektedir. Katkılı ve katkısız membranların ısı değişimleri için gerekli enerjiyi (entalpiyi) karakterize eden ısı kapasitesi farkları (ΔC_p) incelendiğinde, katkısız membrana kıyasla (0.242 J/g.K) tanecik boyutunun artmasıyla giderek azaldığı ($0.1\mu\text{m}$ için 0.216 J/g.K , $0.7\mu\text{m}$ için 0.180 J/g.K) görülmektedir. Polimerin ısısal değişimi için gerekli enerjinin polimer miktarının azalmasına bağlı olarak düştüğü göz önüne alınırsa tanecik büyüklüğü arttıkça gerekli enerjinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, Bölüm 7.4' te önerilen en büyük tane boyutu için zeolit/polimer arafazının oluşmadığı, daha küçük tanecik boyutları için arafazın var olduğu tezi ile uyum göstermektedir. Katkısız ve silikalit katkılı membran karşılaştırılmasında polimerin % 100 miktarına karşılık % 80 miktarının kıyaslandığı unutulmamalıdır. Aynı şekilde kristalizasyon sıcaklıkları kıyaslandığında kistalizasyon sıcaklığının katkılı membranlarda arttığı, katkısız polimere en yakın kistalizasyon sıcaklığının $0.7\mu\text{m}$ tanecikli silikalit katkılı membranla elde edildiği, daha sonra $0.1\mu\text{m}$ tanecik boyutunda silikalit katkısının bunu takip ettiği görülmektedir. Buna karşın kristalizasyon için gerekli enerji alanı da bu sıraya göre azalmaktadır. Katkısız membrana en yakın değerleri veren $0.7\mu\text{m}$ büyüklüğündeki silikalit katkılı membranla elde edilmesi sözü geçen koloidal silikalit katkılı membranlarda olduğu düşünülen arafaz kalınlığının bu tanecik büyüklüğünde daha fazla olduğu teorisini desteklemektedir. Erime sıcaklıklarına bakıldığında katkısız ve

silikalit katkılı membranlarda hemen hemen aynı sıcaklık değeriinde pik verdiklerini, ancak gerekli enerji dağılımına bakıldığında, kristalizasyon için gerekli enerji ile benzer davranışta olduğu gözlenmektedir.

Silikalit katkılı membranların camsı geğış sıcaklığına bakıldığında, katkısız membranın camsı geğış sıcaklığı ile hemen hemen aynı değeri verdiğ i (~ -122 °C) ve bu 1-2 °C' lik değ işimin yapı hakkında bir değ erlendirme yapmaya izin vermediğı görülmüştür.





Şekil 7.7 Silikalit katkılı ve katkısız PDMS membranların DSC termogramları

8. ZEOLİT/POLİMER ARAYÜZEYİNDE BAĞLANMA PROBLEMİNİN GİDERİLMESİ YÖNÜNDE ÇALIŞMALAR

8.1 Kapsam

Zeolit katkılı polimerik membranların hazırlanmasında uygun zeolit ve polimer seçimi en önemli unsurlardan biridir. Literatürde zeolit katkılı polimerik membranlar üzerine yapılan birçok çalışma bulunmasına rağmen, ancak birkaç tanesi membran malzemesinin ayırma özelliklerini geliştirebildiğini göstermişlerdir. Kauçuksu polimerlerin birçok gazı karşı gösterdikleri yüksek geçirgenlik ve düşük seçiciliklerinden dolayı zeolitlerin kauçuksu polimerlere katılmasıyla geçirgenliklerde ve seçiciliklerde önemli bir gelişme görülmemiştir. Kauçuksu polimerlerle yapılan çalışmalar, önceki bölümlerde de görüldüğü üzere membran içindeki gazların taşınımı sırasında zeolit katkısının rolünü anlamaya yardımcı olmuştur.

Daha önce yapılan çalışmalarda [10,16] camsı bir polimer olan selüloz asetat içerisine zeolit 4A katıldığında membran içerisindeki katkı miktarı arttıkça geçirgenlik değerlerinde büyük artışlar elde edilirken seçicilik değerlerinde büyük düşüşler gözlenmesi hazırlanan membranların seçici olmayan boşluklar içerdiğine işaret etmiştir. Zeolit katkılı camsı polimerlerle ayırma özelliklerinin artırılması için öncelikle zeolit/polimer arayüzeyindeki seçici olmayan bu boşlukların giderilmesi ve bağlanma probleminin çözülmesi gereklidir. Ayrıca Bölüm 7' de görüldüğü üzere başarılı bir zeolit katkılı membran tasarımı için zeolit/polimer arayüzeyindeki ilave kütle taşıma direnci de göz önüne alınmalıdır.

Bu bölümde, zeolit katkılı membranlarda hem ayırma özelliklerinin geliştirilmesi, hem de arayüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesi için camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığına yakın ve aynı zamanda geçirgenliklerin PDMS' e kıyasla daha düşük olduğu polivinilasetat (PVAc) polimeri ile hazırlanan katkılı membranların ayırma özellikleri araştırılmıştır. PVAc polimerinin bağ yapısı, camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının çok üzerinde olan diğer polimerlere kıyasla daha esnek olduğundan zeolit yüzeyine daha iyi bağlanacağı düşünülmektedir. Zeolit fazı olarak da O₂, N₂ ve

CO₂ gazlarının geçişine izin verecek gözenek açıklığına sahip, farklı difüzyon ve adsorpsiyon özelliğindeki silikalit ve A zeolitleri seçilmiştir. Ayrıca bu bölümde çözünme-difüzyon tipi camsı polimerlerde, CO₂ gibi kolayca polarize olabilen gazların geçişinde ortaya çıkan plastizasyon etkisi de incelenerek, PVAc-CO₂ sistemi için plastizasyona sebep olabilecek basınç aralığı belirlenmiştir. Kullanılan zeolitlerin ve hazırlanan membranların yapıları taramalı elektron mikroskop (SEM) ile incelenmiştir.

8.2 Deneysel Çalışmalar

Daha önce de belirtildiğı gibi zeolit katkılı membranların hazırlanmasında polimer ve zeolit seçimi önemli bir rol oynamaktadır. Amaca uygun zeolit seçimi yapıldıktan sonra zeolite uygun bir polimer seçilmesi gerekmektedir. Polimer ve zeolit seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır: polimer ve zeolit kimyasal yapıları ayrılacak gaz karışımına uygun seçilmeli, polimer ve zeolit aynı bileşene karşı seçici olmalı, ve zeolit-polimer arayüzeyindeki bağlanmanın iyi olması sağlanmalıdır.

8.2.1 Polimer Seçimi

Daha öncede belirtildiğı gibi Robeson üst sınır doğrusunu ancak camsı polimerler yakalayabilmekte, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip camsı polimerler gaz ayırma uygulamalarında kauçuksu polimerden daha yüksek ayırma performansı göstermektedir. Ancak T_g 'nin artmasıyla polimer zincirlerinin elastikiyeti azalır ve böyle hareketi sınırlı zincir sistemi içine inorganik tanelerin katılması polimer/zeolit arayüzeyinde bağlanma problemini daha da artırır. Bu sebeple deneysel çalışmada oda sıcaklığında hem camsı hem de kauçuksu özellik gösteren polivinilasetat (PVAc) polimeri seçilmiştir. PVAc, Robeson v.d. tarafından tanımlanan bir “üst sınır” polimeri olmadığı halde membran matrisi için uygun bir seçimdir;

- Düşük camsı geçiş sıcaklığı ($T_g=35$ °C) ile son derece esnek zincir yapısına sahiptir ve matris içine zeolit katılmasıyla bağlanma probleminin olmayacağı veya daha az olacağı düşünülmüştür.
- Aluminaya afinitesi olduğu için alumina proseslerinde bağlayıcı olarak kullanılır [119,165].
- PVAc polimerinde basit gazların geçirgenlikleri, PDMS'e kıyasla daha düşüktür [166].

Bu çalışmada kullanılan PVAc 500 000 molekül ağırlığında olup Polysciences Inc. firmasından temin edilmiştir. Çözücü olarak Reidel de Haen firmasından temin edilen ve PVAc için iyi bir çözücü olan % 99.9 saflıkta toluen kullanılmıştır.

8.2.2 Zeolit Seçimi

Polimer matrisi seçimi minimum membran performansını belirler, uygun seçilen zeolitlerin ilavesi ise kusurlar içermeyen membranın seçiciliğini geliştirir. Kullanılacak zeolit ayrılacak gazlara karşı boyut ve şekil seçici olmalıdır. Örneğin zeolit 4A, 3.8-4 Å gözenek açıklığıyla sırasıyla 3.75 Å ve 4.07 Å molekül uzunluğundaki O₂ ve N₂ ayırımı için oldukça uygundur. Buna karşılık 10 Å gözenek açıklığı ile zeolit 13X her iki gazında geçişine izin verdiğinden 4A kadar yüksek seçicilik göstermez.

Bunun yanısıra Bölüm 5' te elde edilen sonuçlara bakıldığında, zeolitlerin moleküler elek özelliği yanısıra içerdiği katyonlara, gözenek yapısına ve etkileşimlere bağlı olarak adsorpsiyon özelliği de seçiciliği etkileyen bir faktördür. Bu çalışmada etkin gözenek açıklığı O₂, N₂, CO₂ gazlarının geçişine izin verecek büyüklükte ancak farklı difüzyon ve adsorpsiyon özelliklerine sahip olan zeolit 5A (5 Å) ile silikalit (5.2 x 5.8 Å) ile özellikle N₂ gazının geçişine izin vermemesi nedeniyle O₂/N₂ ayırımı için moleküler elek işlevi olan 4A kullanılmıştır. Burada zeolit A' nın zeolit serisi içerisinde en hidrofilik, silikalitin ise en hidrofobik özellikte olduğu hatırlanmalıdır.

Kullanılan zeolitlerden ortalama tanecik büyüklüğü 2-3 µm olan silikalit ve 5A zeolitleri Aldrich firmasından, zeolit 4A ise Advanced Speciality Gas Equipment firmasından ticari olarak satın alınmıştır.

8.2.3 Membran Hazırlama

PVAc polimeri hidrofilik karakterdedir ve ortam rutubetinden kolayca etkilenir [167]. Bu sebeple membran malzemesi olarak kullanılmadan önce mutlaka kurutulmalıdır. Katkisız ve zeolit katkılı PVAc membranlar döküm-evaporasyon yöntemine göre hazırlanmıştır. Bu yöntemle göre:

Katkısız membran hazırlamada membranın son kalınlığı 20-30 µm olacak şekilde hesaplanmış miktarda 50 °C sıcaklıkta vakum etüvünde bir gece bırakılarak kurutulmuş PVAc polimeri, toluen içerisinde çözülerek bir polimer çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti teflon kaplı yüzey üzerinde bulunan, 11 cm çapında çelik

bir halkanın içine dökülmüştür. Çözücünün buharlaşması için bir gece azot atmosferinde bekledikten sonra oluşan membran teflon yüzeyden çıkarılarak kalan çözücünün tamamen uzaklaştırılması ve tavlama için 50 °C sıcaklıkta vakum etüvünde bir gece tutulmuştur.

Zeolit katkılı membran hazırlamada ise, 300 °C de 6 saat süresince 100 °C/saat ısıtma hızında aktive edilmiş ve daha sonra desikatörde saklanmış zeolit numuneleri toluen içerisinde, sırasıyla önce 15 dak. manyetik karıştırıcıda karıştırılmak suretiyle dağıtılmış ve topaklanmaları önlemek amacıyla birkaç dakikada ultrasonik karıştırıcıda, sonra manyetik karıştırıcıda 15 dak. daha karıştırılmıştır. Daha sonra ağırlıkça %20 PVAc-% 80 toluen oranı sabit kalacak şekilde ve zeolit katkı oranının değişmesine bağlı olarak hesaplanmış miktarda PVAc polimeri zeolit-toluene çözeltisine ilave edilerek homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan çözelti daha önceden temizlenmiş teflon kaplı yüzeye otomatik döküm bıçağı ile 250-300 µm kalınlığında ince bir film halinde dökülmüştür. Daha sonra gerçekleştirilen çözücü buharlaştırma işlemi katkısız membranla aynı şekildedir.

Hazırlanan katkılı membranların son kalınlıkları 30-50 µm arasında değişmektedir. PVAc membranları, PVAc' nin hidrofilik özelliğinden dolayı cam yüzeyinden ancak parçalanarak ayrıldığı için cam yüzey yerine polar olmayan, inert özellikteki teflon yüzeye dökülmüştür.

Zeolit A katkılı membranlar, %20 ve %40 katkı oranlarında, silikalit katkılı membranlar ise bunların yanı sıra %50 katkı oranı da içerecek şekilde üç katkı oranında hazırlanmışlardır.

Camsı polimerler kullanıldığında özellikle yüksek katkı oranlarında hazırlanan zeolit membranların membranların seçici olmayan kusurlar içerdiği bilinmektedir. Literatür [119] zeolitlerin yüzeyi "priming" adı verilen yöntemle modifiye edilerek zeolit-polimer arayüzeyindeki bağlanma sorununun giderilebileceği ve "prime" edilen zeolitlerin matris içerisinde daha iyi dağıldığını belirtmektedir. Bu çalışmada da yüksek zeolit katkılı membranların hazırlanmasında kullanılan "priming" işlemi kullanılmıştır. "Priming" membran malzemesine katılmadan önce, zeolit in ince bir polimer tabakasıyla kaplanarak modifiye edilmesi olarak tanımlanabilir.

8.2.4 Zeolitlerin Yüzey Modifikasyonu

“Priming” işleminde, önceden aktive edilmiş zeolitler toluen içinde, zeolit katkılı membranların hazırlanmasında bahsedildiği şekilde dağıtılır, daha sonra her bir taneciğin çevresini en çok 400 Å kalınlıkta kaplayacak kadar (yüzey alanları tahmin edilerek hesaplanabilir) gerekli, çok az miktarda polimer bu çözeltiye karıştırılır. Oluşturulan bu çözelti bir gece karıştırılır ve sonra adsorplanmamış polimeri de içeren fazla toluen dekante edilir. Kalan çözelti, PVAc için zayıf bir çözücü olan, hekzanın fazla miktarı içine, polimerin zeolit yüzeyine daha iyi adsorplanmasını zorlayacak şekilde enjekte edilir. Süspansiyon uzun bir süre karıştırıldıktan sonra hekzan dekante edilir. En sonunda zeolitler önce ısıtılarak kurutulur ve desikatörde saklanarak membran matrisine katılmaya hazır hale getirilir. “Prime” edilmiş zeolitlerle membran hazırlama prosedürü, modifiye edilmemiş zeolitlerle hazırlanan membranlarla aynıdır.

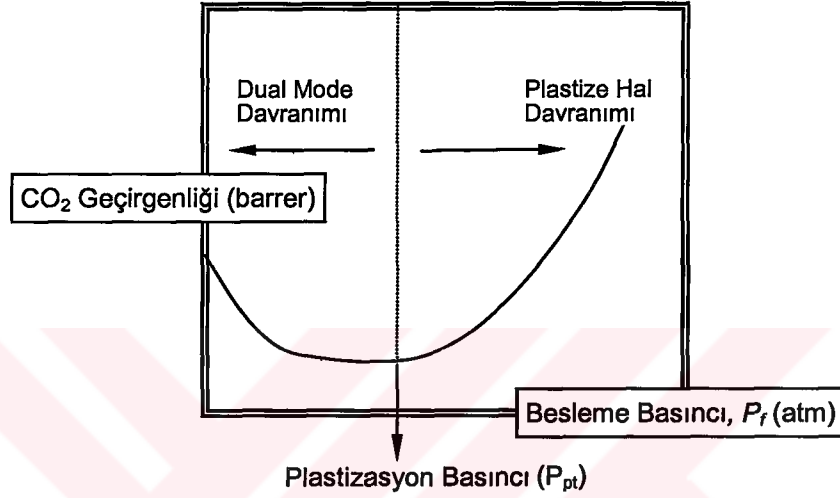
8.2.5 Geçirgenlik Ölçümleri

Hazırlanan zeolit katkılı PVAc membranların geçirgenlik deneyleri Bölüm 3’ de tanımlanan sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminde 28 °C’ de gerçekleştirilmiş ve O₂, N₂ ve CO₂ gazları için yatışkın hal geçirgenlik katsayıları hesaplanmıştır. Deneyler sırasında gazların besleme basınçları 4 atm’ de sabit tutulmuştur.

8.3 CO₂ Gazının PVAc Membranını Plastize Ettiği Basıncın Bulunması

Gaz ayırma membranlarında penetran-tesirli plastizasyon olayı son zamanların önemli bir araştırma konusudur [50-58]. Plastizasyon, özellikle camsı polimerik malzemelerle çalışıldığında ortaya çıkan bir olaydır. Birçok camsı polimer çözünürlüğü düşük, polar olmayan ve dolayısıyla polimerleri plastize etmeyen basit gazlar için dual-mode adsorpsiyon modeline uyan çözünürlük izotermi verirler [82]. Ancak yüksek çözünürlükteki penetrantın (CO₂, H₂S, NH₃, organik buharlar) camsı polimerik membrandan geçirilmesi ile polimer matrisi şişer ve segmentlerin hareketliliği artar. Bu şekilde yüksek çözünürlüğe sahip, kolay yoğunlaşabilen moleküllerin varlığı ile zincir hareketliliğinin artması olayına polimerin plastize olması denir. Plastize etkisi polimer zincirleri arasındaki çekim güçlerinin azalmasından dolayı T_g’ nin azalmasına, difüzyonun artmasına sebep olur. Dolayısıyla plastize olmuş bir polimerin geçirgenliği arttığı halde seçici geçirgenliği azalır. Camsı bir

polimer kauçuksu gibi davranır. Özellikle yüksek basınçlarda bu etki daha da artar ve hatta CO₂ br çözücü gibi polimeri çözer [53,58,76]. Camsı polimerin plastize olması besleme basıncının bir fonksiyonu olduğu için geçirgenlik artış hızının azalması için gerekli minimum basınç plastize basıncı olarak adlandırılır. Basınç artışına bağlı olarak daha yüksek plastize basıncı, geçirgenliklerde daha büyük azalışlara, artan konsantrasyon çözünürlükten çok difüzyonda daha büyük değişimlere sebep olmaktadır [56,168]. Şekil 8.1 plastizasyon davranımını temsil eden tipik geçirgenlik-basınç ilişkisini göstermektedir.

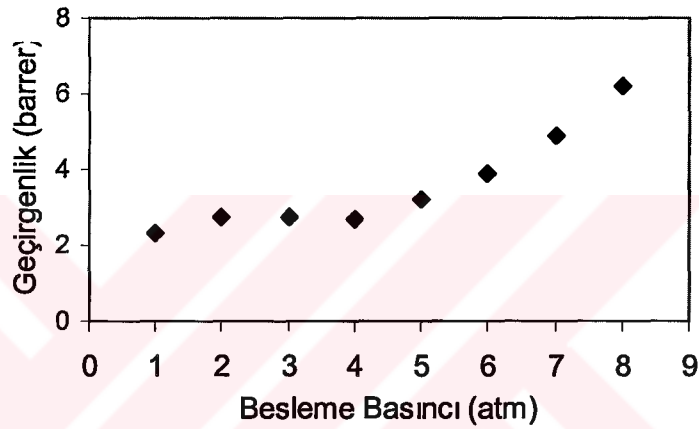


Şekil 8.1 Camsı polimerlerin genel CO₂ geçirgenliği davranımı [58,168]

Camsı bir polimer olan PVAc ile yapılan bu çalışmada, zeolit katkılı PVAc membranların O₂, N₂, ve CO₂ geçirgenlik deneylerine başlamadan önce CO₂' in katkısız polimeri plastize ettiği kritik basıncın (P_{pt}) belirlenmesi ve bu değerin altında bir basınçta çalışılması gerekmektedir. Daha önceki bölümlerde kullanılan polimer (PDMS) kauçuksu bir polimer olduğu için CO₂' in plastizasyon etkisi incelenmemiştir. Literatürde [169] 35 °C' de yapılan PDMS-CO₂ deneylerinde geçirgenlik değerleri ancak yüksek besleme basınçlarında (>200 psia) plastizasyon etkisi görülmüştür. Bu tezde deneyler 4 atm besleme basıncında yapıldığı için PDMS membranların CO₂ ile plastize olduğu düşünülemez.

PVAc-CO₂ sisteminde kritik basıncının belirlenmesi için katkısız olarak hazırlanan PVAc membranın farklı besleme basınçlarında yataşkın hal geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Bu amaçla besleme basıncı 1 ile 8 atm aralığında değiştirilerek 28 °C' de CO₂ geçirgenlikleri ölçülmüş ve geçirgenlik katsayıları basıncın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8.2). Şekil 8.2' den de görüldüğü üzere düşük

basıncıların da geçirgenlik değeri fazla değişmezken, 4 atm besleme basıncından sonra CO₂ polimeri plastize etmeye başlamıştır. Sonuç olarak CO₂' in PVAc polimerini plastize etmesi, 4 atm' den yüksek besleme basınçlarında gözardı edilemez. Ancak görülen kritik basınç değeri, bu çalışmada kullanılan giriş akımı basıncı olduğu için, membranların ayırma özelliklerini bozacak nitelikte plastizasyon riski olmadığı düşünülmektedir. Katkılı ve katkısız PVAc membranları ile yapılan bütün deneysel çalışmalarda besleme akımı 4 atm' de sabit tutulmuş, sırasıyla O₂, N₂ ve CO₂ gazlarının geçirgenlik değeri ölçülmüştür. Ölçüm tamamlandıktan sonra tekrar O₂ geçirgenliği ölçüldüğünde yine ilk seferde elde edilen geçirgenlik değerine yakın değerler bulunmuş, CO₂' nin membranda geri dönüşümü olmayan bir etki bırakmadığı görülmüştür.



Şekil 8.2 PVAc membranın CO₂ geçirgenliğinin besleme basıncına göre değişimi.

8.4 Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

Bu çalışmada zeolit A ve silikalit katkısının camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olması nedeniyle camsı polimerlerde karşılaşılan zeolit/polimer arayüzeyi boşluklarının oluşmayacağı düşünülen ve aynı zamanda geçirgenliklerin PDMS' e kıyasla daha düşük olduğu polivinilasetat membranların gaz geçirgenliklerine etkileri incelenmiştir.

Katkısız, zeolit 4A, 5A ve silikalit katkılı PVAc polimerik membranların O₂, N₂ ve CO₂ gazları için deneylerde elde edilen geçirgenlik katsayısı değerleri ve CO₂/N₂, CO₂/O₂ ve O₂/N₂ seçicilikleri Tablo 8.1' de sunulmuştur. Bu tabloda tüm geçirgenlik değerleri birden fazla ölçümün ortalamasını yansıtmaktadır. Kinetik çapları sırasıyla 3.30 Å, 3.46 Å ve 3.64 Å olan CO₂, O₂ ve N₂ gazların katkısız PVAc polimerik membranındaki geçirgenlik katsayısı değerlerine bakıldığında gazların kinetik çapı

arttıkça geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. %20 ve %40 zeolit 4A katkılı membranlar içinde aynı durum geçerlidir.

Tablo 8.1. Zeolit katkılı PVAc membranlarda CO₂, O₂ ve N₂ gazlarının geçirgenlik ve seçicilik değerleri (1 Barrer=10⁻¹⁰ .cm³ (STP).cm/cm².s.cmHg).

MEMBRAN	P _{CO2} (Barrer)	P _{O2} (Barrer)	P _{N2} (Barrer)	α _{CO2/O2}	α _{CO2/N2}	α _{O2/N2}
PVAc	2.74	0.57	0.097	4.81	28.25	5.88
% 20 4A	2.55	0.39	0.049	6.54	52.00	7.96
% 20 primed 4A	2.37	0.34	0.045	6.97	52.67	7.56
% 40 primed 4A	2.73	0.34	0.037	8.03	73.78	9.19
%20 5A	2.77	0.39	0.06	7.10	46.17	6.50
%40 primed 5A	1.70	0.32	0.051	5.31	33.33	6.27
%20 silikalit	3.38	0.52	0.08	6.50	42.25	6.50
%20 primed silikalit	2.89	0.45	0.07	6.42	41.28	6.43
%40 silikalit	3.52	0.57	0.07	6.18	50.29	8.14
%40 primed silikalit	2.95	0.45	0.064	6.46	46.09	7.03
%50 primed silikalit	3.22	0.68	0.083	5.07	41.57	8.19

Katkısız membranla kıyaslandığında, zeolit katkılı membranların CO₂, O₂ ve N₂ gazları için geçirgenlik katsayıların azaldığı, seçicilik oranlarının ise arttığı görülmektedir. Zeolit 4A' nın kanal boyutu ile CO₂, O₂ ve N₂ gazlarının kinetik çapları karşılaştırıldığında, daha öncede belirtildiği gibi yaklaşık 4 Å kanal boyutuna sahip olan zeolit 4A' nın, kanal boyutundan küçük kinetik çapa sahip olan O₂ (molekül uzunluğu: 3.75 Å) geçişine izin verirken, N₂ (molekül uzunluğu: 4.07 Å) moleküllerinin kanal boyutu ile hemen hemen aynı çapa sahip olması nedeni ile N₂ geçişine izin vermemesi ile kinetik seçicilik göstermesi beklenir. % 20 zeolit 4A katkısında geçirgenliklerde az bir düşüş, seçiciliklerde ise belirgin bir artış görülmektedir.

Modifiye edilmemiş zeolitlerle hazırlanan % 40 zeolit katkılı membran ile yapılan deneylerde geçirgenliklerde astronomik artışlar, seçiciliklerde de azalışlar elde edildiğinden membranların zeolit/polimer arayüzeyinde seçici olmayan boşluklar içerdiği düşünülmüştür. Yüksek katkı oranlarında aynı zamanda bu durumun zeolitlerin polimer içerisinde iyi dağılamama problemi ile birleşmesiyle kusur dolu membranlar elde edilmiştir. Bu sebeple bölüm 8.2.4' te tanımlanan "priming"

yöntemiyle dış yüzeyleri modifiye edilmiş %20 ve %40 zeolit A katkılı membranlar hazırlanmıştır. Yüzeyi modifiye edilmiş %20 zeolit 4A katkılı PVAc polimerik membranına ait geçirgenlik değerleri, modifiye edilmemiş %20 zeolit 4A katkılı membranla elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında geçirgenlik katsayılarının düştüğü görülmektedir. “Priming” işleminin, zeolit ve polimerin birbirine daha iyi yapışmasını sağlaması ve böylece arayüzeydeki boşlukların elimine edilmesi beklenirken, ilave bir direnç oluşturarak zeolit/polimer fazları arasında oluşturulan arayüzey tabakasının geçirgenlikleri düşürdüğü düşünülmektedir. Bu durum ilerdeki sayfalarda model kıyaslamaları ile de irdelenecektir.

Genel olarak zeolit 4A katkı oranı arttıkça CO₂ geçirgenliği biraz artmış ve O₂ geçirgenliği fazla değişmemiş, ancak N₂ geçirgenliği oldukça azalmıştır. Bu sonuçlar, CO₂/O₂ seçiciliğini biraz arttırırken, CO₂/N₂ ve O₂/N₂ seçiciliklerinin önemli oranda artmasına neden olmuştur. Öyle ki, O₂/N₂ seçicilik oranları ticari kullanım için uygun değerlere yaklaşmıştır.

Zeolit 5A' nın PVAc' matrisine katılmasıyla elde edilen membranların geçirgenlik değerlerine bakıldığında, katkısız membrana kıyasla, %20 5A katkısında CO₂ geçirgenliği hariç bütün geçirgenliklerde azalma, seçicilikler de ise artış görülmektedir.

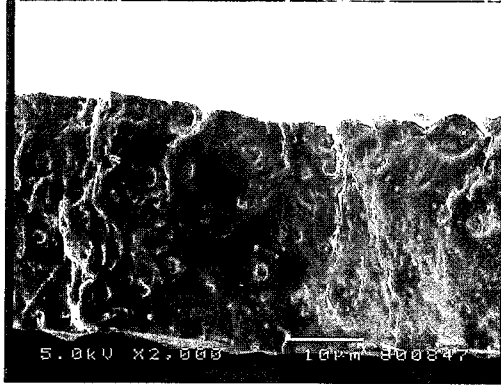
Zeolit 4A katkısında olduğu gibi zeolit 5A katkısında da zeolit/polimer arayüzeyinde bağlanma sorunu olmayan % 20 katkılı membran hazırlanabildiği halde, % 40 katkılı membranlarda ancak “priming” işlemi ile kusur içermeyen membranlar hazırlanabilmiştir. Şekil 8.3.a ve 8.3.b' de sırasıyla yüzeyleri modifiye edilmemiş % 20 silikalit ve zeolit A katkılı PVAc membranların SEM görüntüleri sunulmuştur. Şekil 8.3' de görüldüğü üzere daha önce Şekil 5.1' de verilen selüloz asetat camsı polimeriyle hazırlanan zeolit katkılı membranın yapısından farklı olarak katkılı PVAc membranlarda zeolit/polimer arayüzeyinde yapışmanın daha iyi olduğu görülmektedir. Zeolit katkılı PVAc membranları için elde edilen geçirgenlik değerleri de söz konusu membranların seçici olmayan boşluklar içermediğine işaret etmektedir. Gerek zeolit A gerekse silikalit katkılı membranlarda polimer matrisi içinde zeolit taneciklerin homojen olarak dağıldığı şekillerden açıkça görülmektedir. Silikalit katkılı membranda silikalit ve PVAc arasında belirgin bir boşluk göze çarpmamaktadır. Öte yandan zeolit A katkılı membranlarda, zeolit A/PVAc arayüzeylerinde polimerin zeolite iyi tutunamadığı ve arada boşluklar kaldığı görülmektedir. Katkı oranı arttıkça bu sorun taneciklerin matris içinde iyi

dağılamaması ve topaklaşmalar ile daha da belirginleşmiştir. İki zeolit arasındaki bu farklılığın zeolit A taneciklerinin silikalite kıyasla daha büyük ve keskin köşeli kübik bir yapıda olması nedeniyle zeolit/polimer arayüzeylerinde tutunmayı zorlaştırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum zeolitlerinin tane boyutunun yanısıra morfolojilerinin de polimer matrisine katılmasında önemli bir unsur olabileceğine dikkat çekmektedir.

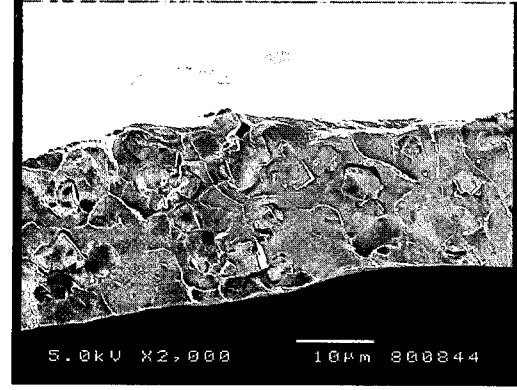
Şekil 8.4' de %40 "prime" edilmiş zeolit A katkılı membranın kesit görüntüleri sunulmuştur. Zeolit A'nın "prime" edilmesi ile yüksek katkı oranlarında dahi iyi bir dağılım ve daha iyi bir bağlanma elde edilmiştir. Ancak çok yüksek SEM büyütme oranına çıkılamadığı için polimer/zeolit arayüzeyini yakından görüntülemek mümkün olmamıştır. Arayüzeyin AFM gibi nanometrik büyütme oranına çıkabilen karakterizasyon yöntemleriyle incelenmesi daha uygun olacaktır.

Silikalit katkılı membranlar ise "priming" uygulanmadan %40 katkı oranına kadar hazırlanabilmiş ve hazırlanan membranların seçici olmayan kusurlar içermediği SEM görüntüleriyle de teyid edilmiştir (Şekil 8.5). "Priming" uygulanan membranların geçirgenlik değerlerinin, "prime" edilmemiş zeolitlerle hazırlanan membranlara kıyasla azaldığı ("priming" uygulamasının geçirgenlikleri düşürdüğü) düşünülürse bu durum bir avantaj getirmektedir. Şekil 8.6 % 40 katkılı "prime" edilmiş silikalit katkılı PVAc membranın iki farklı büyütmedeki SEM görüntülerini göstermektedir. "prime" edilmiş silikalit katkılı membran ile "prime" edilmemiş silikalit katkılı membranların görüntülerinde belirgin bir fark görülmemektedir.

Tablo 8.1' de sunulan silikalit katkılı membranların bütün seçicilik değerleri katkısız membrana kıyasla önemli oranda artış göstermiştir. Geçirgenliklerde en fazla artışı CO₂ vermiş, O₂ geçirgenliği fazla değişmemiş, N₂ geçirgenliği azalmıştır. Zeolit katkı oranı arttıkça seçiciliklerdeki artış ile geçirgenliklerdeki gazların kinetik çapına bağlı olarak gösterdikleri artış devam etmiştir. "Prime" edilmiş silikalit katkılı membranlar, genel olarak zeolit 4A katkılı membranlarda olduğu gibi "prime" edilmemiş olanlara kıyasla biraz daha düşük geçirgenlik ve seçicilikler vermiştir. Özellikle %40 silikalit ("prime" edilmemiş) katkısıyla O₂/N₂ seçiciliği, katkısız membranın 5.88 değerinden 8.14 değerine çıkmış, %20 4A ("prime" edilmemiş) katkılı membranın 7.96 değerini yakalayabilmiştir. Literatürde hacimce % 15 4A katkılı PVAc membranıyla O₂/N₂ seçiciliği 7.3-7.6 olarak, "priming" kullanılarak hazırlanmış hacimce % 25 4A katkılı PVAc membranıyla ise 8.3-8.5 olarak bildirilmişti (küçük fark deney şartlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır) [119].



(a)

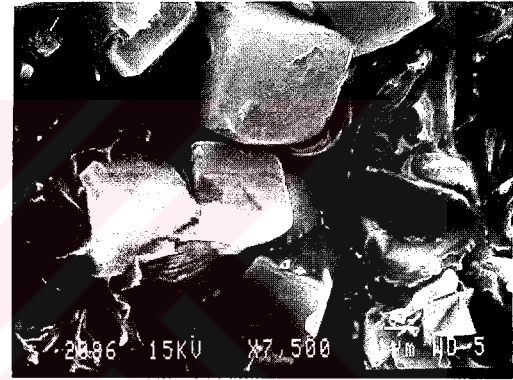


(b)

Şekil 8.3 Ağırlıkça %20 (a) silikalit, (b) zeolit A katkılı polivinilasetat membranların kesit görüntüsü (2000 büyütme)



(a)

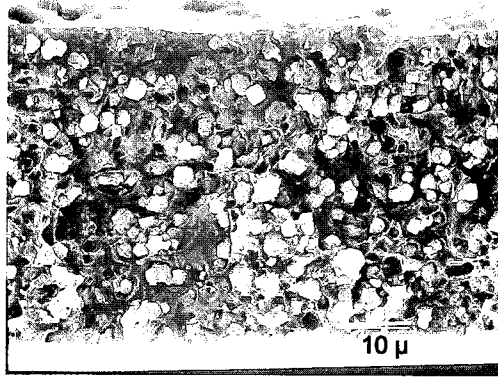


(b)

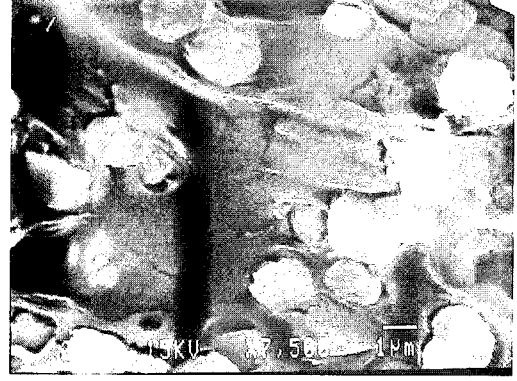


(c)

Şekil 8.4 Ağırlıkça %40 "prime" edilmiş zeolit A katkılı polivinilasetat membranın kesit görüntüsü (a) 1700 büyütme (b) 7500 büyütme (c) 15 000 büyütme

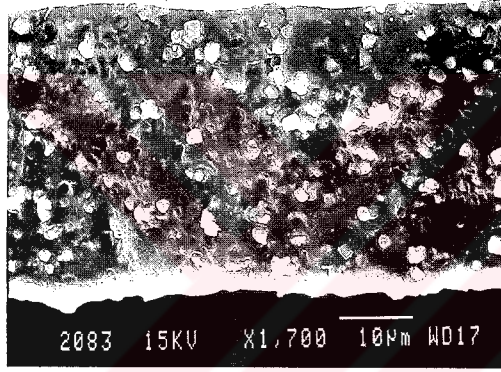


(a)

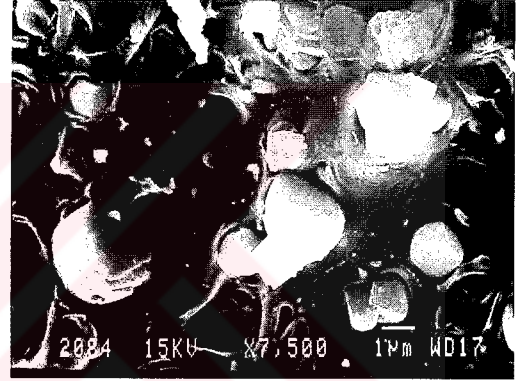


(b)

Şekil 8.5 Ağırlıkça %40 silikalit katkılı polivinilasetat membranının kesit görüntüsü (a) 1700 büyütme (b) 7500 büyütme



(a)



(b)

Şekil 8.6 Ağırlıkça %40 "prime" edilmiş silikalit katkılı polivinilasetat membranının kesit görüntüsü (a) 1700 büyütme (b) 7500 büyütme

%40 silikalit katkısında elde edilen seçicilik değeri %40 4A ("prime" edilmiş) katkılı PVAc membran ile elde edilen değerden (9.19) az olmasına rağmen geçirgenlikler kıyaslandığında silikalit katkısıyla elde edilen değerlerin belirgin bir şekilde zeolit 4A ile elde edilen değerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Hatta 8.14 O₂/N₂ seçiciliği gösteren %40 silikalit ("prime" edilmemiş) katkılı membranın O₂ geçirgenliği (0.57 Barrer), %40 katkılı zeolit 4A ile elde edilen geçirgenliğin (0.34) hemen hemen iki katıdır. Gaz ayırma uygulamalarında yüksek seçiciliği yanında yüksek geçirgenlikte arzu edildiğinden bu durum silikalit için nispeten düşük seçiciliğine karşın bir avantaj getirmektedir. Silikalit ile elde edilen bu sonuç aynı zamanda zeolit-polimer seçiminde zeolitın ayrılacak gaz çifti için bir moleküler elek olması gerekliliğinin de

olmadığını göstermesi açısından önemlidir ve Bölüm 5' te elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Daha öncede belirtildiği üzere zeolit katkılı polimerik membranların ayırma özellikleri Maxwell modeli kullanılarak tahmin edilebilir. Bunun için gazların zeolit ve polimer içinde ayrı ayrı geçirgenlik değerleri gereklidir. Polimer içindeki geçirgenlikler bu çalışmada ölçülmüş, zeolit içindeki geçirgenlikler ise literatürden alınmıştır. Tablo 8.2' de deneysel olarak elde edilen zeolit 4A katkılı membranların geçirgenlik değerleri ile Maxwell eşitliği kullanılarak hesaplanan tahmin değerlerinin karşılaştırılması sunulmuştur.

Tablo 8.2' de verilen deneysel ve hesaplanan değerlere bakıldığında seçiciliklerde yakın değerler elde edilirken geçirgenliklerde deneysel ile teorik değerler arasında farklılık görülmektedir. Bu durum, zeolit geçirgenliğinin doğru ölçülemediğinden (henüz kusursuz zeolit 4A inorganik membranları üretilmedi), ve dolayısıyla doğru tahmin edilememesinden kaynaklanıyor olabilir. Burada zeolit geçirgenliği, gaz adsorpsiyonu temeline dayanan gravimetrik ölçümlerle elde edilen çözünürlük katsayısı ve difüzyon katsayısının çarpımı olarak hesaplanmıştır [68]. Tekdüze dağılmış zeolit kristal boyutu elde etmenin zorluğu ve farklı kristal boyutu dağılımının difüzyon hesaplamalarının hassasiyetini azaltması sebebiyle bu ölçümler hatalar içerebilir. Bir diğer açıklama ise daha önceki bölümlerde sözü edilen, zeolit/polimer arasında olduğu düşünülen arafazın etkin geçirgenliği azaltması olasılığıdır. Söz konusu bu arafaz, zeolit yüzeyinde polimerin adsorplanması sebebiyle polimer-zeolit arasında zincir hareketliliğini kaybetmiş, daha sıkı bir polimerik yapıda olabilir ve gaz moleküllerinin akısına ilave bir direnç oluşturabilir. Bölüm 7' de belirtildiği gibi geçirgenliği ve kalınlığı zeolit tane büyüklüğüne göre değişen bu arafazın geçirgenliği, zeolit ve polimer fazlarının geçirgenliğinden az olması durumunda toplam geçirgenliğin azalmasına neden olmaktadır. Bu durum literatürde farklı şekillerde başka araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir [119,170,171]. Geçirgenlik tahminlerinde kullanılan Maxwell modeli, böyle bir arafazın olmadığı, membran matrisi boyunca tekdüze bir polimer geçirgenliği olduğunu kabul eder. Yüzey segmentlerinin hareketliliğinin azalmasıyla oluşan bu etkiler, zeolit katkı oranı arttıkça daha da etkin hale gelecektir.

Tablo 8.2 Zeolit 4A katkılı PVAc membranların Maxwell modeli tahminleri.

Membran	P_{O_2} Barrer	P_{N_2} Barrer	α_{O_2/N_2}
Polimer (PVAc)	0.57	0.097	5.88
Zeolit 4A [68,146,147]	0.77	0.021	37.0
% 20 Zeolit 4A Katkılı Membran (Hesaplanan)	0.60	0.080	7.50
% 20 Zeolit 4A Katkılı Membran (Deneysel)	0.39	0.049	7.96
% 40 Zeolit (pr) 4A Katkılı Membran (Hesaplanan)	0.64	0.065	9.85
% 40 Zeolit (pr) 4A Katkılı Membran (Deneysel)	0.34	0.037	9.19

Silikalit katkılı PVAc membranların ayırma özellikleri de, Maxwell modeli ile hesaplanabilir. Maxwell modeli kullanılarak hesaplanmış silikalit katkılı PVAc membranların CO_2 ve N_2 geçirgenlik ve seçicilik değerleri Tablo 8.3' de deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Silikalit- O_2 ikilisine ait geçirgenlik verileri bulunamadığından O_2 geçirgenlikleri bu değerlendirmelere dahil edilmemiştir.

Tablo 8.3' ten de görüldüğü üzere zeolit katkı oranı arttıkça CO_2 geçirgenliği hem teorik hesaplarda hem de deneysel verilerde artmaktadır. N_2 geçirgenliği ise teorik hesaplarda artmakta, deneysel verilerde ise azalmaktadır. Hesaplanan ve deneysel olarak bulunan geçirgenlik değerlerinin farklı olması, 4A katkısıyla elde edilen Maxwell sonuçlarının değerlendirilmesi ile aynı şekilde açıklanabilir. Ancak deneysel elde edilen seçicilik değerlerinin, teorik tahmin değerlerinden daha yüksek olması literatürden alınan silikalit geçirgenliklerinin doğru olmadığı ihtimalini de düşündürmektedir.

Tablo 8.3 Silikalit katkılı PVAc membranların Maxwell modeli tahminleri

Membran	P_{CO_2} Barrer	P_{N_2} Barrer	α_{CO_2/N_2}
Polimer (PVAc)	2.74	0.097	28
Silikalit [15,172]	3937	299	13
% 20 Silikalit Katkılı Membran (Hesaplanan)	4.07	0.14	29
% 20 Silikalit Katkılı Membran (Deneysel)	3.38	0.08	42
% 40 Silikalit Katkılı Membran (Hesaplanan)	6.42	0.23	28
% 40 Silikalit Katkılı Membran (Deneysel)	3.52	0.07	50

Bu aşamada Bölüm 7' de sunulan Modifiye EMT modelinin zeolit katkılı PVAc membranlara uygulanabilirliği test edilebilir. Tablo 8.4 %20 silikalit ve 4A katkılı PVAc membranlarda N₂, O₂ ve CO₂ gazları için etkin geçirgenlik değerlerinin Bölüm 7' de verilen eşitlik 7.2, 7.3 ve 7.8 kullanılarak tahmin edilmesi ve deneysel verilerle kıyaslanması sunulmuştur. Burada silikalit için gaz geçirgenlik değerlerinde Tablo 7.1' de klasik EMT modeli kullanılarak 8 µm tanecik büyüklüğündeki silikalit için hesaplanan N₂, O₂ ve CO₂ geçirgenlikleri ile zeolit 4A için literatürde [68] verilen O₂ ve N₂ geçirgenlikleri kullanılmıştır. Silikalit ve zeolit 4A için ortalama tanecik büyüklüğü 2 µm olarak hesaplanmıştır.

Tablo 8.4' ten de da görüldüğü üzere hesaplamalarda sadece %20 zeolit katkısı kullanılmıştır. Modifiye EMT modeli zeolit tanecikleri arasında belirli bir mesafe olduğunu kabul etmektedir. %40 zeolit katkısında zeolit taneciklerinin aglomere olması ihtimali olduğundan modelin tanımladığı durumun dışına çıkılacağından bu hesaplamaların dışında bırakılmıştır.

Tablo 8.4 incelendiğinde hesaplanan değerler ile deneysel değerlerin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Buradan zeolit etrafında varolan arafaz etkisini de göz önüne alan Modifiye EMT modelinin diğer polimerlere de uygulanabileceği ve zeolit katkılı polimerik membranların hazırlanmadan önce etkin geçirgenliklerin tahmininde kullanılabilecek uygun bir model olduğu söylenebilir.

Tablo 8.4 Silikalit ve 4A katkılı PVAc membranlarda Modifiye EMT modeline göre etkin geçirgenliklerin hesaplanması ve deneysel verilerle kıyaslanması

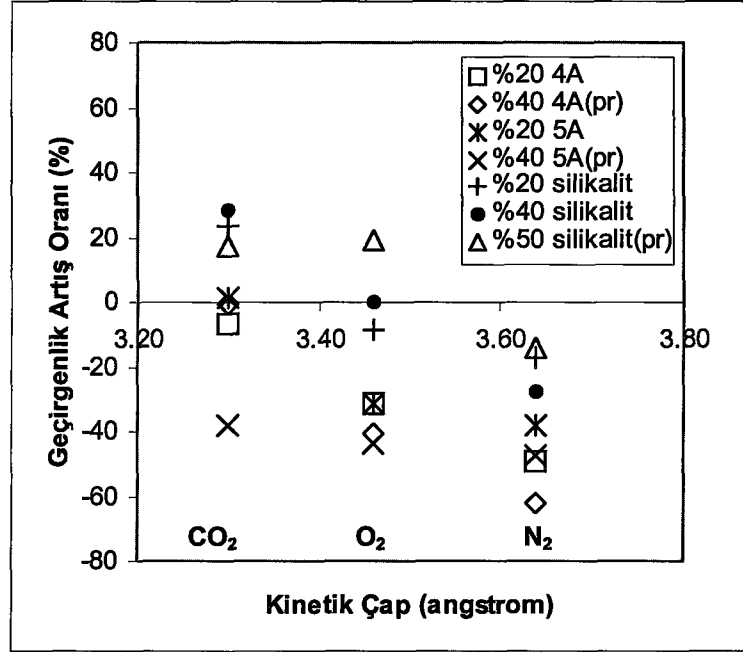
Membran	P _{CO2} Barrer	P _{O2} Barrer	P _{N2} Barrer
PVAc Polimeri	2.74	0.57	0.097
Silikalit [Tablo 7.1]	3922.1	1878.3	247.9
Zeolit 4A [68,146,147]	-	0.77	0.021
% 20 Silikalit Katkılı Membran (Deneysel)	3.38	0.57	0.08
% 20 Silikalit Katkılı Membran (Hesaplanan)	2.3499	0.4889	0.0832
% 20 Zeolit 4A Katkılı Membran (Deneysel)	-	0.39	0.049
% 20 Zeolit 4A Katkılı Membran (Hesaplanan)	-	0.4105	0.0597

Şekil 8.7 zeolit katkılı PVAc membranlarda CO₂, O₂ ve N₂ gazları için Bölüm 5' de verilen Eşitlik 5.1 ile hesaplanan geçirgenlik artış oranlarının (GAO) kinetik çapla değişimini göstermektedir. Bütün zeolit katkılı PVAc membranlarda katkısız membrana kıyasla CO₂, O₂, N₂ gazları için hesaplanan geçirgenlik artış oranları gazların kinetik çapı azaldıkça artmaktadır. %20 Zeolit 4A katkılı membranla elde edilen geçirgenlik artış oranının kullanılan gazların kinetik çapının azalmasına bağlı olarak artması, yaklaşık 4 Å kanal boyutuna sahip olan zeolit 4A' nın, kanal boyutundan küçük kinetik çapa sahip CO₂ ve O₂ gazlarının geçişine izin verdiği, kanal boyutuyla hemen hemen aynı kinetik çapa sahip N₂ moleküllerinin geçişini engellediğini göstermektedir. Katkı oranı arttıkça bu moleküler elek davranışı daha da belirginleşmiştir. Ancak zeolit 4A katkısıyla elde edilen geçirgenlik katsayıları azaldığı için negatif geçirgenlik artış oranları elde edilmiştir. Kullanılan tüm gazların kinetik çaplarından daha büyük kanal boyutuna sahip zeolit 5A katkısında moleküler elek davranışı azalmakta, özellikle %40 zeolit 5A (pr.) katkısında, GAO değerleri kinetik çapla çok fazla değişmemektedir. Silikalit katkılı membranlarla elde edilen GAO değerleri zeolit A katkısıyla elde edilenlerden daha yüksektir ve hatta CO₂ geçirgenlikleri katkısız membrana kıyasla arttığı için pozitif değerler almıştır. Bu durumda en iyi geçirgenlik artış oranları silikalit katkısıyla elde edilmiştir. Söz konusu gazların silikalit içerisindeki geçirgenlikleri polimer içerisindeki geçirgenliklerden daha yüksek olması bu sonucu doğrulamıştır. Gözenek açıklığı kullanılan gazların kinetik çaplarından daha büyük olan silikalitin kinetik seçicilik gösterdiği gözlenmektedir.

Zeolit katkılı PVAc membranların O₂ ve N₂ gazları için ayırma özellikleri aşağıdaki eşitlikte tanımlanan "Ayırma gücü, S.P." ile de ifade edilebilir [7].

$$S.P_{O_2} = P_{O_2} \cdot \alpha_{O_2/N_2} \text{ (Barrer)} \quad (8.1)$$

O₂-N₂ gaz karışımı için Eşitlik 8.1 kullanılarak hesaplanan O₂ ayırma gücü Tablo 8.5' de sunulmuştur. Tablodaki değerler katkısız PVAc polimerinin 3.3516 değeri ile kıyaslandığında en iyi ayırma gücü silikalit katkısıyla elde edilmiş ve katkı oranı arttıkça membranların O₂ ayırma gücü artmış ve hatta % 50 silikalit katkısıyla 5.5692 değerine ulaşmıştır. Zeolit 4A katkısı ile elde edilen S.P_{O₂} değeri katkısız membranla elde edilenin altında kalmış, zeolit katkı oranının artmasıyla bu durum değişmemiştir. En kötü ayırma gücü zeolit 5A katkısıyla elde edilmiş, katkı oranı arttıkça S.P_{O₂} daha da azalmıştır. Bu durumda silikalitin, PVAc polimerinin ayırma gücünü en çok arttıran zeolit katkısı olduğu görülmektedir.



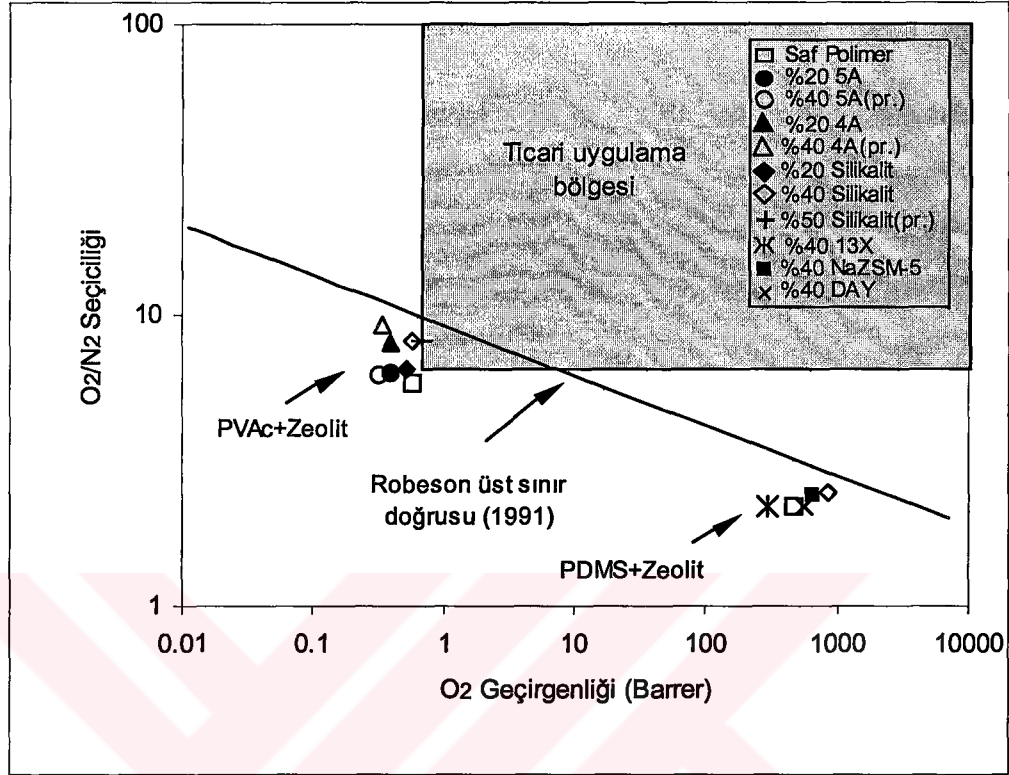
Şekil 8.7 Zeolit katkılı PVAc membranlarda CO₂, O₂ ve N₂ gazları için geçirgenlik artış oranlarının kinetik çapla değişimi.

Tablo 8.5 O₂-N₂ gaz sistemi için farklı zeolitlerin PVAc polimerine katılmasının O₂ ayırma gücüne etkisi

Ayırma Gücü, S.P _{O₂} (Barrer)	Zeolit 4A	Zeolit 5A	Silikalit
% 20 zeolit katkılı membran	3.1044	2.5350	3.3800
% 40 zeolit katkılı membran	3.1246	2.0064	4.6398
% 50 zeolit katkılı membran	-	-	5.5692

Bu çalışmada özellikleri belirli zeolitlerin polimer matrisine katılmasının çözünme-difüzyon tipi polimerik membranlarda seçici adsorpsiyon ve difüzyon hızına etkileri değerlendirilmiş zeolit katkılı polimerik membranlarda gazların taşınım mekanizmaları hakkında önemli bilgiler edinilmiştir. Bu çalışma kapsamında kullanılan zeolit katkılı polimerik membranların ayırma özellikleri Robeson grafiği üzerinde gösterilerek üst sınır doğrusunu ne derece yakalayabildiği değerlendirilebilir. Şekil 8.8' de O₂-N₂ ayırma uygulaması için bu tezde hazırlanan membranların ayırma özelliklerini ve Robeson eğrisi ile kıyaslanmasını göstermektedir. Zeolit katkılı PVAc membranlar, zeolit katkılı PDMS membranlara kıyasla üst sınır doğrusuna daha yakındır ve ticari uygulama bölgesine daha yakın yerlerde ayırma özelliği göstermektedir. PVAc membranların zeolit katkısının artmasıyla üst sınır doğrusunu yakalayabileceği, buna karşın ticari bölgeye oldukça

uzak olan PDMS membranlarda ise ancak çok yüksek zeolit katkısıyla üst sınır doğrusunun aşılabileceği ancak ticari uygulama bölgesine geçmesinin oldukça zor olduğu şekilden de görülmektedir.



Şekil 8.8 Zeolit katkılı polimerik membranların O_2-N_2 ayırma özelliklerinin Robeson grafiği üzerinde değerlendirilmesi

Zeolit katkılı PVAc membranlarda zeolit 4A katkısı ile, katkı oranı arttıkça üst sınır doğrusuna ticari bölgenin tersine sola doğru yönelerek, silikalit katkısı ile ticari bölgenin bulunduğu sağa doğru yönelerek yaklaşmaktadır. Bu değerlendirmeler silikalit katkısı kullanılarak uygun bir camsı polimerin seçimi ile hazırlanabilecek zeolit katkılı polimerik membranların ayırma özelliklerinin üst sınır doğrusunu ticari öneme haiz bölgede aşabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak bu çalışma, hedeflenen uygulamalar için zeolit katkılı membran tasarımında, sadece zeolit katkısının moleküler elek özelliğini değil, aynı zamanda adsorpsiyon ve kinetik ayırma özelliklerini de değerlendirmek gerekliliğini ortaya koymaktadır. Ayrıca bu çalışma ticari uygulamalarda, zeolit katkılı polimerik membranların oldukça önemli bir potansiyele sahip olduğunu, ancak katkılı membranların performansını belirlemede üst sınır doğrusuna daha yakın bir polimerin seçiminin önemli bir unsur olduğunu göstermektedir. PVAc-zeolit ikilisi

seçimi daha sonraki zeolit katkılı camsı polimerik membranlarla yapılacak çalışmalara bir temel oluşturmaktadır. Üst sınır doğrusuna yakın bir polimerle hazırlanacak zeolit katkılı membranlarda ayırma özelliklerinin geliştirilmesi için iki önemli unsur bulunmaktadır; zeolit yüzeyine polimerin yapışmasını sağlayan moleküler adsorpsiyonun iyi olması ve polimer yapısının membran hazırlama sırasında yeterince esnek olması. Bu çalışmada uygulanan “priming” işlemi ile PVAc-zeolit sisteminde polimer/zeolit arayüzeyinde seçici olmayan boşlukların oluşumu engellenmiştir. Ancak ayırma özellikleri daha iyi olan camsı polimerler için “priming” işlemi yeterli olmayabilir. Zincir yapıları daha az esnek olan bu tip polimerlerle zeolit katkılı membran hazırlama sırasında yapışma sorununun giderilmesi için uygun plastize edici mekanizmaların kullanılması önerilmektedir.



9. VARGILAR VE ÖNERİLER

- Zeolit A katkılı PDMS membranların O_2 , N_2 ve CO_2 gazları için gösterdiği geçirgenlik değerleri üzerinde 150-400 °C' de aktivasyon sıcaklığının önemli bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.
- Zeolit 5A katkılı membranlarla elde edilen O_2 , N_2 , CO_2 geçirgenlik değerlerinin zeolit 4A katkılı membranlarla elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Na formundaki zeolit A' nın Ca formuna kıyasla dengedeki O_2 adsorpsiyonunun daha düşük olması, diğer yandan 5A' nın 4A' ya kıyasla N_2 ' u daha zayıf, CO_2 ' i ise daha kuvvetli adsorplaması nedeniyle yüksek katkı oranlarında 4A katkısı ile O_2/N_2 seçiciliği artmakta 5A katkısı ile CO_2/N_2 seçiciliği azalmaktadır.
- Zeolit A katkısında söz konusu gazlar için düşük katkı oranlarında gözlenen maksimum geçirgenlik değeri adsorpsiyon seçiciliği ile difüzyon etkilerinin yarışıyor olmasıyla açıklanabilir. Gaz moleküllerinin zeolit içindeki difüzyon hızının kauçuksu polimerdeki difüzyon hızından daha yavaş olması nedeniyle zeolit katkısından beklenen geçirgenlik artışı ancak düşük katkı oranlarında görülebilmektedir. Düşük zeolit içeriklerinde adsorpsiyon seçiciliğinden, yüksek zeolit içeriklerinde ise difüzyon sınırlamalarından kaynaklanan etkiler belirgindir.
- 3A, 4A, 5A ve 13X zeolitlerinin PDMS' e katılması katkısız PDMS' e kıyasla He, Ne, Ar, Xe asal gazları ve O_2 , N_2 , CO_2 gazları için geçirgenlikleri katkı oranı kadar düşürmüştür. Hidrofilik özellikteki bu zeolitler kullanılan asal gazlar için de basit gazlarda olduğu gibi inert bir dolgu maddesi gibi davranmıştır. Kullanılan gaz moleküllerinin 3A, 4A ve 5A zeolitleri içindeki difüzyon hızlarının PDMS' e göre daha yavaş olması zeolit katkı oranı kadar geçirgenlik değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. Ancak söz konusu gazlar için PDMS' e kıyasla daha büyük difüzyon katsayısına sahip 13X katkısı ile elde edilen geçirgenlik azalması difüzyon hızının yavaş olmasına bağlanamamaktadır. 13X katkısı ile geçirgenliklerin düşmesi 13X' in içerdiği katyonlarla ilgili olabilir.

- Silikalit-1, ZSM-5 ve DAY katkılı PDMS membranlar küçük kinetik çaplı asal gazların (He, Ne) geçirgenliklerinde artış gösterirken büyük kinetik çaplı asal gazların (Ar, Xe) geçirgenliklerinde katkısız membrana kıyasla düşüş göstermiştir. Bu durum zeolit ile etkileşime girmeyen asal gazlar için moleküler elek mekanizmasını ifade eden bir kinetik seçiciliğin olduğunu göstermektedir.
- Silikalit-1, ZSM-5, ve DAY zeolitleri ile hazırlanmış katkılı PDMS membranlar CO₂, O₂ ve N₂ için katkısız membrana kıyasla geçirgenliklerde artış göstermiştir. Bu durum söz konusu gazların polariteleri ile zeolitlerin özelliklerine bağlı olarak değişen kuvvetli bir zeolit-gaz molekülü etkileşiminin varlığını ortaya koymaktadır. Şekil seçici zeolitlerle kuvvetli etkileşime giren gaz moleküllerin geçirgenliklerindeki artışları sadece kinetik seçiciliğe dayandırmak doğru değildir. Aynı zamanda zeolit adsorpsiyon seçiciliği de zeolit katkılı polimerik membranların performansını belirleyen önemli bir faktördür.
- Moleküler elek özelliğinin olup olmaması geçirgenliklerin iyileştirilmesi için şart değildir. Ancak gaz moleküllerinin hem zeolit hem de polimer matrisinin içerisindeki taşınım hızlarının birbirleri ile uyumlu olması gereklidir.
- Zeolit katkılı polimerik membranlarda gaz geçirgenliğinin, hem zeolit hem de polimerin karakteristik özelliklerine, zeolit-polimer arasındaki etkileşime ve zeolit katkı miktarına olduğu kadar zeolit tanecik büyüklüğüne de bağlıdır.
- Silikalit katkılı PDMS membranlarda zeolit tane büyüklüğünün artması ile geçirgenlik değerleri artmaktadır. Bu artış zeolit katkı oranı arttıkça daha da belirginleşmektedir. Bu davranış zeolit katkılı membranlarda muhtemel bir zeolit/polimer arayüzeyinin varlığına işaret ediyor olabilir. Küçük tanecik ile elde edilen geçirgenliklerdeki azalış, tanecik sayısının artmasına bağlı olarak zeolit yüzey alanının ve zeolit/polimer arayüzey sayısının artmasına ve dolayısıyla gaz moleküllerinin daha çok sayıda dirençle karşılaşmasına bağlanabilir. Zeolit tanecik boyutu R_1 ' den R_2 ' ye doğru azaldıkça, sırasıyla toplam dışyüzey alanı ve tanecik sayısı R_1/R_2 ve $(R_1/R_2)^3$ oranlarına bağlı olarak artmaktadır. Silikalit katkılı membranların geçirgenlikleri katkısız polimerin geçirgenliğini ancak yüksek katkı oranlarında ve büyük tane boyutlu zeolit kullanılması durumunda geçebilmiştir.

- Zeolit katkı miktarının geçirgenliğe olan etkisinin tanecik büyüklüğünün etkisinden daha büyük olduğu söylenebilir. Ancak yüksek katkı oranlarında hazırlanan membranların mekanik dayanıklılığı azalmaktadır.
- Bugüne kadar literatürde aynı tip zeolit katkılı polimerik membranlar için bildirilen geçirgenlik değerlerindeki farklılıkların nedeni, kullanılan zeolitlerin tanecik büyüklüklerinin farklı olması ile ilişkili olabilir.
- Zeolit katkılı da dahil olmak üzere polimerik kompozit membranların ayırma özellikleri çeşitli modeller kullanarak tahmin edebilebilir. Etkin geçirgenlik tahminlerinde Modifiye Etkin Ortam Teorisi (EMT) modeli zeolit/polimer arayüzey varlığının yanısıra bu arayüzeyin hacim fraksiyonu ve geçirgenliğini de göz önüne alarak hesaplama yaptığı için zeolit katkılı polimerik membranları en iyi şekilde ifade eden modeldir.
- Çeşitli karakterizasyon yöntemleri (AFM, BET ve DCS vs.) ile elde edilen deneysel sonuçlar, zeolitlerin tanecik büyüklüğünün küçülmesine bağlı olarak zeolit fazı ile polimer fazı arasında “arafaz” olarak adlandırılan üçüncü bir fazın varolduğuna dair belirgin kanıtlar göstermiştir. Bu arafazın kalınlığının yaklaşık olarak zeolit tane büyüklüğünün dörtte bir oranına karşılık geldiği hem bahsedilen model kullanılarak hem de deneysel olarak gösterilmiştir.
- Düşük camsı geçiş sıcaklığı ($T_g=35\text{ }^{\circ}\text{C}$) ile son derece esnek zincir yapısına sahip ve matris içine zeolit katılmasıyla yapışma zorluğu belli bir katkı oranına kadar görülmeyen PVAc polimerinin geçirgenlik özelliği, taşınım mekanizmasını ve zeolit katkılı polimerik membranlarda gaz taşınımını açıklamada PDMS'e kıyasla daha uygundur. Yüksek zeolit katkı oranlarında “priming” denilen zeolit yüzey modifikasyonu ile zeolit ve polimerin birbirine daha iyi yapışması sağlanmış ve böylece arayüzeydeki boşluklar elimine edilerek zeolit polimere bağlanamama sorunu çözülmüştür. Ancak uygulanan “priming” işlemi, zeolit/polimer fazları arasında yeni bir direnç oluşturmuş ve bu ilave arayüzey direnci nedeniyle geçirgenliklerin biraz azaldığı görülmüştür.
- Katkisız PVAc membranla kıyaslandığında, genel olarak zeolit 4A ve 5A katkılı membranların CO_2 , O_2 ve N_2 gazları için geçirgenlik katsayılarını azaltmış, seçicilik oranlarını ise arttırmıştır. Zeolit 4A' nın kanal boyutu ile CO_2 , O_2 ve N_2

gazlarının kinetik çapları karşılaştırıldığında, yaklaşık 4 Å kanal boyutuna sahip olan zeolit 4A katkısı, kanal boyutundan küçük kinetik çapa sahip olan O₂ moleküllerinin geçişine izin verirken, kanal boyutu ile hemen hemen aynı kinetik çapa sahip olan N₂ geçişini engelleyerek kinetik seçicilik göstermiştir. Zeolit katkı oranının artmasıyla O₂/N₂ seçicilikleri önemli oranda artmış, öyle ki ticari kullanım için uygun değerlere yaklaşmıştır. Zeolit 4A katkısı O₂ ve N₂ gazları ile kıyaslandığında CO₂ geçirgenliğini fazla değiştirmedikleri için katkısız membrana göre CO₂/O₂ seçiciliğini iki katına, CO₂/N₂ seçiciliğini ise üç katına çıkarmıştır.

- Zeolit 5A' nın PVAc' matrisine katılmasıyla elde edilen membranların geçirgenlik değerlerine bakıldığında, katkısız membrana kıyasla, % 20 5A katkısında CO₂ geçirgenliği hariç bütün geçirgenliklerde azalma, seçicilikler de ise artış görülmektedir. Seçiciliklerdeki bu artış % 20 5A katkısı durumunda daha da fazladır.
- Silikalit katkılı PVAc membranların hazırlanmasında, silikalite "priming" işlemi uygulanmadan zeolit/polimer arayüzeyinde bağlanma sorunu olmayan % 40 katkılı membran hazırlanabildiği halde, %40 zeolit 4A ve 5A katkılı membranlarda ancak "priming" işlemi ile kullanılabilir membranlar hazırlanmıştır. Zeolit katkılı membranların hazırlanmasında "priming" uygulamasının geçirgenlikleri düşürdüğü göz önüne alınırsa bu durum bir avantaj getirmektedir.
- Silikalit katkılı PVAc membranların O₂/N₂, CO₂/O₂ ve CO₂/N₂ seçicilik değerleri katkısız membrana kıyasla önemli oranda artış göstermiştir. Geçirgenliklerde en fazla artış CO₂ için görülmüş, O₂ geçirgenliği fazla değişmemiş, N₂ geçirgenliği azalmıştır. Zeolit katkı oranı arttıkça seçiciliklerdeki artış ile geçirgenliklerdeki gazların kinetik çapına bağlı olarak gösterdikleri artış devam etmiştir. %40 silikalit ("prime" edilmemiş) katkılı membranın O₂/N₂ seçiciliği %20 zeolit 4A katkılı membranın seçiciliğine karşılık gelmesine rağmen, O₂ geçirgenliği %40 katkılı zeolit 4A ile elde edilen geçirgenliğin hemen hemen iki katıdır. Hatta %50 silikalit katkısıyla katkısız membranın O₂ geçirgenliğinin üzerine çıkılabilmektedir. Silikalit katkılı membranlar katkı oranı arttıkça katkısız membrana kıyasla, CO₂/O₂ ve CO₂/N₂ seçiciliğini de önemli oranda arttırmış, ancak %50 katkısında bu seçicilikler tekrar azalmaya başlamıştır. Bu durum % 40-50 katkı oranını arasında optimum bir "prime" edilmiş silikalit katkı oranı olduğunu göstermektedir.

- Geçirgenlik tahminlerinde kullanılan Maxwell modeli, zeolit ve polimer arasında bir arafazın olmadığı, membran matrisi boyunca tekdüze bir polimer geçirgenliği olduğu kabulüne dayanmaktadır. Bu sebeple bu modelin kullanılmasıyla hesaplanan geçirgenlik tahminleri deneysel verilerden farklı çıkmaktadır. Ancak her durumda da Maxwell model yardımıyla belirlenen sonuçlar uygun zeolitlerin, uygun polimer matrislerine katılmasıyla taşınım özelliklerinin artırılabilceğini göstermektedir.
- Zeolit katkılı PVAc membranları ile elde edilen sonuçlar Modifiye EMT modeline uygulandığında hesaplanan değerler ile deneysel değerlerin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Buradan zeolitın etrafında varolan arafaz etkisini de göz önüne alan Modifiye EMT modelinin diğer polimerlere de uygulanabileceği ve zeolit katkılı polimerik membranların hazırlanmadan önce etkin geçirgenliklerin tahmininde kullanılabilecek uygun bir model olduğu söylenebilir.
- Kullanılan gazların kinetik çapları ile geçirgenlikler karşılaştırıldığında, PVAc membranlarda en iyi geçirgenlik artış oranı silikalit katkısıyla elde edilmiştir. Silikalitin gözenek açıklığı kullanılan bütün gazların kinetik çaplarından daha büyük olduğundan bu sonuçlar geçirgenliklerde difüzyon etkisi kadar adsorpsiyon etkisinin de önemli olduğunu göstermektedir.
- Zeolit katkılı PVAc membranların O₂ ve N₂ gazları için ayırma özellikleri, “ayırma gücü (Geçirgenlik*Seçicilik)” ile de ifade edildiğinde en iyi ayırma gücü silikalit katkısıyla elde edilmiş ve katkı oranı arttıkça membranların O₂ ayırma gücü artmış ve hatta % 50 silikalit katkısıyla en yüksek değerine ulaşmıştır. Zeolit 4A katkısı ile elde edilen ayırma gücü değeri katkısız membranla elde edilenin altında kalmış, zeolit katkı oranının artmasıyla bu durum değişmemiştir. En kötü ayırma gücü zeolit 5A katkısıyla elde edilmiş, katkı oranı arttıkça ayırma gücü değeri daha da azalmıştır. Bu durum silikalitin, PVAc polimerinin ayırma gücünü en çok arttıran zeolit katkısı olduğunu göstermektedir.
- O₂-N₂ ayırma uygulaması için bu tezde hazırlanan membranların ayırma özellikleri ve Robeson eğrisi kıyaslanmıştır. Sonuç olarak zeolit katkılı PVAc membranlar, zeolit katkılı PDMS membranlara kıyasla üst sınır doğrusuna daha yakındır ve ticari uygulama bölgesine daha yakın bölgelerde ayırma özelliği göstermektedir. PVAc membranların zeolit katkısının artmasıyla üst sınır doğrusunu yakalayabileceği, buna karşın ticari bölgeye oldukça uzak olan

PDMS membranlarda ise ancak çok yüksek zeolit katkısıyla üst sınır doğrusunun aşılabileceği ancak ticari uygulama bölgesine geçmesinin oldukça zor olduğu düşünülmektedir.

- Hedeflenen uygulamalar için istenilen ayırma özellikleriyle zeolit katkılı membran tasarımında, sadece zeolit katkısının moleküler elek özelliğini değil, aynı zamanda kinetik ayırma olanaklarını da değerlendirmek gerekmektedir.
- PVAc-zeolit ikilisi seçimi daha sonraki zeolit katkılı camsı polimerik membranlarla yapılacak çalışmalara bir temel oluşturmaktadır. Ancak daha sonraki zeolit katkılı polimerik membranlar üzerine yapılacak çalışmalarda üst sınır doğrusuna yakın (yani ayırma özellikleri yüksek, ticari önemi olan ve daha ekonomik) bir polimerin seçilmesinin daha uygun olacağı düşünülmektedir.
- Bu çalışmada uygulanan “priming” işlemi ile PVAc-zeolit sisteminde polimer/zeolit arayüzeyinde seçici olmayan boşlukların oluşumu engellenmiştir. Ancak ayırma özellikleri daha iyi olan camsı polimerler için “priming” işlemi yeterli olmayabilir. Zincir yapıları daha az esnek olan bu tip polimerlerle zeolit katkılı membran hazırlama sırasında yapışma zorluğunun giderilmesi için uygun plastize edici kimyasalların kullanılması önerilmektedir.
- Zeolit katkılı polimerik membranların hazırlanmasında kullanılan çözücülerin etkileri de incelenmelidir. Yüksek camsı geçiş sıcaklığında bir camsı polimer kullanılması durumunda buharlaşma sıcaklığı polimerin T_g ’nin üzerinde bir sıcaklıkta olan bir çözücü seçimi ile zeolit etrafında ki polimer bağların gerilimini azaltarak daha iyi yapışmanın sağlanacağı düşünülmektedir.
- Seçilecek uygun polimer ve zeolit çifti ile hazırlanacak katkılı membranların performansını önceden belirlemede kullanılan modellerde, arafazın özelliklerinin de hesaplamalara katılması önerilmekte ve böylece deneysel değerlere daha yakın sonuçların elde edileceği düşünülmektedir.
- Hazırlanan zeolit katkılı polimerik membranlarla O_2 , N_2 , ve CO_2 basit gazlarının ayırma özelliklerinin araştırılması yanısıra bu çalışma ticari uygulaması önemli olan diğer gazların (CO_2/CH_4 ayırımı için CH_4 , N_2/H_2 ayırımı için H_2 vb. gazların

kullanılması) ve organik buharların (lineer ve dallanmış hidrokarbon ayırımı, olefin-parafin ayırımı vb.) ayrılması üzerine genişletilmelidir.

- PVAc polimeri kullanılması durumunda zeolit katkı polimerik membranlarda zeolit tane büyüklüğünün gaz geçirgenliğine etkisi ile zeolit tane büyüklüğüne bağlı olarak zeolit/polimer arayüzeyindeki etkilerinin yeniden incelenmesi ve PDMS polimeri ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanması önerilmektedir.
- Saf gaz geçirgenlik ölçümlerine dayanan bu çalışmanın gaz karışımlarının kullanılması durumunda sonuçlarının farklı olabileceği düşünülmekte ve bu çalışmanın devamında gaz karışımlarının da ölçülmesi önerilmektedir.
- Deneylerin kullanılan bütün gazlarla farklı sıcaklıklarda ve besleme basınçlarında yapılması ve böylece sıcaklık ve basıncın zeolit katkı polimerik membranların gaz geçirgenliklerine etkisinin incelenmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] **Humphrey, J. L., Keller, G. E.**, 1997, Membrane Processes, Chap 5 in Separation Process Technology, Mc Graw-Hill, USA, 225-287.
- [2] **Koros, W. J., Fleming, G. K.**, 1993, Membrane based gas separation, *J. Memb. Sci.*, **83**, 1-80.
- [3] **Parrett, T.**, 1992, Membranes succeding by separating, *Technology*, March-April Issue, 16-29.
- [4] **Loeb, S.**, 1981, The Loeb-Sourirajan membrane: how it came about, synthetic membranes; *Desalination*, **1**, A. F. Turbak Ed., *ACS Sym*, **153**, 1-10.
- [5] **Robeson, L. M.** 1991, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Memb. Sci.*, **62**, 165-185.
- [6] **Freeman, B.D.**, 1999, Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, **32**, 375-380.
- [7] **Duval, J. M.**, 1993, Adsorbent Filled Polymeric Membrane, Application to Pervaporation and Gas Separation, *Ph.D. Thesis*, University of Twente, Enchede, Netherlands.
- [8] **Jia, M., Peinemann, K. V., Behling, R. D.**, 1991, Molecular sieving effect of the zeolite filled silicone rubber membrane in gas permeation, *J. Membr. Sci.*, **57**, 289-296.
- [9] **Süer, M.G., Baç N., Yılmaz, L.**, 1994, gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *J. Memb. Sci.*, **91**, 77-86.
- [10] **Atalay, Ç.**, 1994, Zeolite Filled Polymeric Gas Separation Membranes, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Barrer, R.M., Petropoulos J.H.**, 1961, Diffusion in heterogeneous media: lattices of parallepipeds in a continuous phase, *J. Appl. Phys.*, **12**, 691-697.
- [12] **Nielsen, L.E.**, 1967, Mechanical properties of polymers and composites, *J. Macromol. Sci.*, **A 15**, 929.
- [13] **Sax, J., Ottino, J.M.**, 1983, Modeling of transport of small molecules in polymer blends: application of effective medium theory, *Polymer Eng. Sci.*, **23**, 165-176.
- [14] **Boom, J., Pünt, I.G.M., Zwijnenberg, H., De Boer, R., Bargeman, D., Smolders, C.A., Strathmann, H.**, 1998, Transport through zeolite filled polymeric membranes, *J. Memb. Sci.*, **138**, 237-258.

- [15] **Erdem-Şenatalar, A., Tatlier, M., Tanteekin-Ersolmaz, Ş. B.** 2001, Estimation of the interphase thickness and permeability in polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **35**, 154.
- [16] **Bülbül, İ., Atalay, Ç., Tanteekin-Ersolmaz, Ş.B., Erdem-Şenatalar, A.**, 1994, Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranları, *Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, ODTÜ, Ankara, Cilt 1, .469-481.
- [17] **Duval, J. M., Folkers, B., Mulder, M. H. V., Desgrandchamps, G., Smolders, C.A.**, 1993, Adsorbent filled polymeric membranes for gas separation. Part 1: Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents, *J. Memb. Sci.*, **80**, 189-198.
- [18] **Duval J. M., Kemperman, A. J. B., Folkers, B., Mulder, M. H. V., Desgrandchamps, G., Smolders C. A.**, 1994, Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes, *J. Appl. Polym Sci.*, **54**, 409-418.
- [19] **Koros, W. J.**, 1990, Gas separation, in *Membrane Separation Systems: A Research Need Assesment*, Chap 3, W. J. Koros, R. W. Baker, E. L. Cussler, W. Eykamp, R. L. Riley And H. Strathmann Eds., United States Department of Energy, Report No:DOE/ER/30133-H1, V2, 3-1.
- [20] **Koros W. J., Chern, R. T.**, 1987, Separation of gaseous mixtures using polymer membranes, *Handbook of Separation Process Technology*, Chap 20, R. W. Rousseau (Ed.), John Wiley & Sons, NewYork, 862-953.
- [21] **Mulder, M. H. V.**, 1996, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers., The Netherlands.
- [22] **Kesting, R. E.**, 1985, Synthetic Polymeric Membranes. A Structural Perspective, 2nd Ed., John Wiley & Sons, NewYork.
- [23] **Kesting, R. E., Fritzsche, A.K.**, 1993, Polymeric Gas Separation Membranes, John Wiley & Sons, New York.
- [24] **Lloyd, D. R.**, 1985 Membrane Material Science: An Overview, in *Materials Science of Synthetic Membranes*, D. R. Lloyd Ed., ACS Sym, **269**, 1-24.
- [25] **Noble, R.D., Stern, S.A.**, 1995, Membrane Separations Technology: Principle and Applications, *Membrane Science and Technology Series*, **2**, Elsevier Science, Amsterdam.
- [26] **Baker, R. W.**, 1990, Membrane and Module Preparation, in *Membrane Separation Systems: A Research Need Assesment*, Chap 1, W. J. Koros, R. W. Baker, E.L.Cussler, W. Eykamp, R. L. Riley And H. Strathmann Eds., United States Department of Energy, Report No:DOE/ER/30133-H1, V2, 1-1.
- [27] **Baker, R. W., Cussler, E.L, Eykamp, W., Koros, W. J, Riley, R. L., Strathmann, H.**, 1991, Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions, *Noyas Data Corporation*, USA.

- [28] **Lonsdale, H.K.**, 1982, The growth of membrane technology, *J. Memb. Sci.*, **10**, 81-181.
- [29] **Hagg, M. B.**, 1998, Membranes in chemical processing: a review of application and novel developments, *Separation and Purification Methods*, **27** 1, 51-168.
- [30] **Maier, G.**, 1998, Gas separation with polymer membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2960-2974.
- [31] **Tao, J. C.**, 1994, Gas separation by membranes and adsorption technology, *Separation. Technology*, E. F.Vansant Ed., Elsevier Science, 499-517.
- [32] **Fair, J. R.**, 1969, Sorption processes for gas separation, *Chem. Eng.*, July 14, 90.
- [33] **Fair, J. R.**, 1987, Distillation in *Handbook of Separation Process Technology*, Chap 5, R.W. Rousseau Ed., John Wiley & Sons, NewYork, 229-339.
- [34] **Gregg, S.J., Sing, K. S. W.**, 1982, Adsorption Surface Area and Porosity, 2nd. Ed., Academic Press, London.
- [35] **Ruthven, D. M.**, 1984, Principle of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, NewYork.
- [36] **Yang , R.T.**, 1987, Gas Separation by Adsorption Process, Butterworth-Heinemann, Boston.
- [37] **Suzuki, M.**, 1990, Adsorpsiyon Engineering, *Chemical Engineering Monographs* 25, Kodansha, Tokyo, Elsevier Science, Amsterdam.
- [38] **Spillman, R.W.** 1989, Economics of gas separation membranes, *Chem. Eng. Prog.*, **41** 1, 41-62.
- [39] **Mitchell, J. K., Philadelphia, J.**, 1831, On a new practice in acute and chronic rheumatism, *J. Med. Sci.*, **13**, 36.
- [40] **Graham,T**, 1866, On the absorption and dialytic separation gases by colloid septa. Part 1. Action of a septum of caoutchouc, *Phil Mag.*, **324**, 401.
- [41] **Loeb, S, Sourirajan, S.**, 1962, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, *Adv. Chem. Ser.*, **38**, 117.
- [42] **Gantzel, K., Merten, U.**, 1970, Gas separation with high flux cellulose acetate membranes, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **9**, 331.
- [43] **Henis, J. M. S., Tripodi, M. K.**, 1980, Multicomponent membranes for gas separation, U.S. Patent No. 4230463.
- [44] **Henis, J. M. S., Tripodi, M. K.**, 1981, Composite hollow fiber membranes for gas separations: the resistance model approach, *J. Memb. Sci.*, **8**, 233-246.

- [45] **Baker, R. W.**, 2002, Future directions of membrane gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393-1411.
- [46] **Stookey, D.J., Patton, C.J., Malcolm, G.L.**, 1986, Membranes separate gases selectively, *Chem. Eng. Prog.*, November, 36-40.
- [47] **Koros, W. J., Mahajan, R.**, 2000, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies? *J. Memb. Sci.* , **175**, 181-196.
- [48] **Koros, W. J.**, 1995, Membranes: learning a lesson from nature, *Chem. Eng. Prog.* October, 68-81.
- [49] **Zolandz, R. R., Fleming, G. K.**, 1992, Design of gas permeation systems, in *Membrane Handbook*, Ho, W. S. W., Sirkar, K. K. Eds., Chapman and Hall, NewYork, 17-101.
- [50] **Koros, W. J., Paul, D. R., Rocha, A. A.**, 1976, Carbon dioxide sorption and transport in polycarbonate, *J. Polym. Sci.*, **14**, 687-702.
- [51] **Chiou, J. S., Barlow, J. W., Paul, D. R.**, 1985, Plasticization of glassy polymers by CO₂, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2633.
- [52] **Sanders, E. S.**, 1988, Penetrant-induced plasticization and gas separation in glassy polymers, *J. Memb. Sci.*, **37**, 63.
- [53] **Petropoulos, J.H.**, 1992, Plasticization effects on the gas permeability and permselectivity of polymer membranes, *J. Memb. Sci.*, **75**, 47-59.
- [54] **Houde, A. Y., Kulkarni, S. S., Kulkarni, M. G.** 1992, permeation and plasticization behaviour of glassy polymers: a WAXD interpretation., *J. Memb. Sci.*, **71**, 117.
- [55] **Wessling, M., Schoeman, S., van den Boomgard, Th., Smolders, C. A.**, 1991, Plasticization of gas separation membranes, *Gas Sep. Purif.* , **5**, 222.
- [56] **Bos, A., Punt, I. G. M., Wessling, M., Strathmann, H.**, 1999, CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymer, *J. Memb. Sci.*, **155**, 67-78.
- [57] **Wessling, M, Lidon Lopez, M., Strathmann, H**, 2001, Accelerated plastization of thin-film composite membranes used in gas separation, *Sep. Purif. Tech.*, **24**, 223-233.
- [58] **Ismail, A.F., Lorna, W.**, 2002, Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane, *Sep Purif. Tech.*, **27**, 123-194.
- [59] **Matson, S. L., Lopez, J., Quinn, J.A.**, 1983, Separation of gases with synthetic membranes, *Chem. Eng. Sci.*, **384**, 503-524
- [60] **Volkov, V. V.**, 1991, Free volume structure and transport properties of glassy polymers-materials for separating membranes, *Polym. J.*, **235**, 457-466.

- [61] Robeson, L. M., Burgoyne, W. F., Langsam, M., Savoca, A. C., Tien, C.F., 1994. High performance polymers for membrane separation, *Polymer*, **35**, 23, 4970-4978..
- [62] Stern, S.A., 1994, Polymers for gas separations:the next decade, *J. Memb. Sci.*, **94**, 1-65.
- [63] Salame, M. 1986, Prediction of gas barrier properties of high polymers, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1543.
- [64] Bicerano, J., 1993, Prediction of Polymer Properties, Marcel Dekker, New York.
- [65] Lee, W. M., 1980, Selection of barrier materials from molecular structure, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 65.
- [66] Park, J. Y., Paul D. R., 1997, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, *J. Memb. Sci.*, **125**, 23-39.
- [67] Koros, W.J., 1994, Membranes for the 21st century: a look ahead., presented at the *Sixth Annual Meeting of the North American Membrane Society*, Boulder, CO.
- [68] Zimmerman, C.M., Singh, A., Koros, W. J. 1997, Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *J. Membrane Sci.*, **137**, 145-154.
- [69] Kesting, R. E., 1985, Phase inversion membranes, in *Metaterials Science of Synthetic Membranes*, D. R. Lloyd Ed., ACS Sym, **269**, 131-164.
- [70] Smolders, C. A., Reuvers, A. J., Boom, R. M., Wienk I. M., 1992, Microstructures in phase inversion membranes. formation of microvoids, *J. Memb. Sci.*, **73**, 259-275.
- [71] Pinnau, I., Koros, W.J., 1991, Relationship between substructure resistance and gas separation properties of defect-free integrally skinned asymmetric membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1837-1840.
- [72] Pinnau, I., Koros, W.J., 1993, A qualitative skin layer formation mechanism for membranes made by dry/wet phase inversion, *J. Polym. Sci:Part B, Polym. Phys.*, **31**, 419-427.
- [73] Aitken, C. L., Koros, W. J., Paul, D. R., 1992, Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones, *Macromolecules*, **25**, 3424-3434.
- [74] Koros, W. J., Michaels, A. S., 1999, Three score years with membranes: the legacy of R.M. Barrer, *12th International Zeolite Conference*, 25-32.
- [75] Rao, M. B., Sircar, S., 1993, Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow, *J. Memb. Sci.*, **85**, 253.
- [76] Koros, W. J., Coleman, M. R., Walker, D. R. B., 1992, Controlled permeability polymer membranes, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **22**, 47-89.

- [77] **Wijman, J.G., Baker, R. W.,** 1995, The Solution-diffusion model:a review, *J. Memb. Sci.*, **107**, 1-21.
- [78] **Dhingra, S. S., Marand E.,** 1998, Mixed gas transport study through polymeric membranes, *J. Memb. Sci.*, **141**, 45-63.
- [79] **Chern, R. T., Koros, W. J., Hopfenberg, H. B., Stannett, W. T.,** 1985, Material selection for membrane-based gas separations, in *Materials Science of Synthetic Membranes*, D.R. Lloyd Ed., ACS Sym, **269** , 25-46.
- [80] **Odani, H., Uyeda, T.,** 1991, Teories of sorption and transport in polymer membranes, *Polym. J.*, **235** , 467-479
- [81] **Boom, J.,** 1994, Transport Through Zeolite Filled Polymeric Membranes, *Ph. D. Thesis University of Twente*, Enchede, Netherlands.
- [82] **Tajar, J.G., Miller, I. F.,** 1972,The Permeation of carbon dioxide, oxygen, nitrogen through weakly basic polymer membranes, *AIChE J.*, **181**, 78.
- [83] **Staudt-Bickel, Koros, W. J.,** 1999, Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking, *J. Memb. Sci.*, **155**, 145-154.
- [84] **Rezac, M. E., Schoberl, B.,** 1999, Transport and thermal properties of polyether imide/acetylene-terminated monomer blends, *J. Memb. Sci.*, **156**, 211.
- [85] **Liu, Y, Ding, M, Xu, J.,** 1995, Gas permeabilities and permselectivity of photochemically crosslinked polyimides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **583**, 485.
- [86] **Mahajan, R., Zimmerman, C. M., Koros, W. J.,** 1999, Fundamental and practical aspects of mixed matrix gas separation membranes, in *polymer membranes for gas and vapor separation, chemistry and material science*; chap 20, ACS Symposium Series **733**, American Chemical Society, Washinton, DC, 277-286
- [87] **Mahajan, R., Koros, W. J., Thundiyil, M.,** 1999, mixed matrix membranes: important and challenging, *Membrane Technology*, Vol. 1999, Iss. **105**, January, 6-8.
- [88] **Zimmerman, C. M., Koros, W. J.,** 1999, Entropic selectivity analysis of a series of polypyrrolones for gas separation membranes, *Macromolecules*, **32** 10, 3341.
- [89] **Ismail, A. F., David, L. I. B.,** 2001, A reviev on the latest development of carbon membranes for gas separation, *J. Memb. Sci.* ,**193**, 1-18.
- [90] **Bansal, R.C., Dhami, T. L.,** 1977, Studies on adsorption from binary solutions-1. adsorpsiyon on carbons from methanol-benzene solutions., *Carbon*, **15**, 153.

- [91] **Oda, H., Yokokawa,** 1983, Adsorption of aromatic amines and o-substitute derivatives of phenol from organic solutions by activated carbon-effect of surface acidity, *Carbon*, **21**, 485.
- [92] **Karger, J., Ruthven, D.,** 1992, Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, John Wiley and Sons, USA.
- [93] **Mahajan, R.,** Formation, Characterization and Modeling of Mixed Matrix Membrane Materials 2000, *PhD Thesis*, The University of Texas, Austin, Texas.
- [94] **Stern, S. A. Shah V.M., Hardy, B. J.,** 1987, Structure-permeability relationship in silicon polymers, *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **256**, 1263.
- [95] **Breck, D. W.,** 1974, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses, Wiley-Interscience, NewYork.
- [96] **Bekkum, H.V., Flanigen, E. M., Jansen, J. C.,** 1991, Introduction to Zeolite Science, Elsevier, Amsterdam.
- [97] **Szostak, R.** 1989, Molecular Sieves, Principle of Synthesis and Identification, V.N. Reinhold Ed. NewYork.
- [98] **Flanigen, E. M.** 1984, Molecular sieve zeolite technology: the first twenty five years, in *zeolites, :Science And Technology*, F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache Eds., Nato ASI Series, **80**, 3.
- [99] **Meier, W. M., Olson, D. H.,** 1992, Atlas of Zeolite Structure Types, 3rd Ed., Butterworth-Heinemann.
- [100] **Barrer R. M.,** 1978, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London.
- [101] **Paul, D. R., Kemp, D. R.,** 1973, The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers, *J. Polym. Sci., Polym. Sym. Ed.*, **41**, 79-93.
- [102] **Kulprathipanja, S., Neunzil, R. W., Li, N. N.,** 1988, Separation of fluids by means of mixed matrix membranes, U.S. Patent No. 4740219.
- [103] **Kulprathipanja, S., Funk, E. W., Kulkarni, S. S., Chang, Y. A.,** 1988, Separation of a monosaccharide with mixed matrix membranes, U.S. Patent No. 4735193.
- [104] **Hennepe, H. J. C., Bargeman, D., Mulder, M. H. V., Smolders, C. A.,** 1987, Zeolite-filled silicone rubber membranes, part I: membrane preparation and pervaporation results, *J. Memb. Sci.*, **35**, 39-55.
- [105] **Hennepe, H. J. C.,** 1988, Zeolite Filled Polymeric Membranes; A New Concept in Separation Science, *Ph.D. Thesis*, University of Twente, Enschede, Netherlands

- [106] **Goldman, M., Frankel, D., Levin, G.**, 1989, A zeolite/polymer membrane for separation of ethanol-water azeotrope, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1791.
- [107] **Jia, M., Peinemann, K. V., Behling, R. D.**, 1992, Preparation and characterization of thin film zeolite PDMS composite membranes, *J. Membr. Sci.*, **73**, 119-128.
- [108] **Long, Y. C., Chen, X., Ping, Z. H., Fu, S. K., Sun, Y. J.**, 1994, MFI-Type zeolite filled silicone rubber membranes: preparation, composition, and performance, in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich Eds., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, Elsevier, Amsterdam, 1081-1090.
- [109] **Hamdam, H., Mohd Muhid, M. N., Yahya, A.**, 1994, Zeolite-rubber blend: a composite with improved mechanical and conducting properties, in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich Eds., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, Elsevier, Amsterdam, 1091-1098.
- [110] **Boom, J., Bargeman, D., Strathmann, H.**, 1994, Zeolite filled membranes for gas separation and pervaporation, in zeolites and related microporous materials: state of the art, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich Eds., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, Elsevier, Amsterdam, 1166-1174.
- [111] **Tantekin-Ersolmaz, S. B., Şenorkyan, L., Kalaonra, N., Tatlier, M., Erdem-Şenatalar, A.**, 2001, N-pentane/i-pentane separation by using zeolite-PDMS mixed matrix membranes, *J. Memb. Sci.*, **189**, 59-67.
- [112] **Tatlier, M., Erdem-Şenatalar, A.**, 1999, Method to evaluate the fractal dimensions of solid adsorbents, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4360.
- [113] **Hayhurst, D. T., Paravar, A. R.**, 1988, Diffusion of C₁ to C₅ normal paraffins in silicalite, *Zeolites*, **8**, 27.
- [114] **Tatlier, M., Tantekin-Ersolmaz, Ş. B., Atalay-Oral, Ç., Erdem-Şenatalar, A.**, 2001, Power-law scaling behavior of membranes, *J. Memb. Sci.*, **182**, 183-193.
- [115] **Gür, T. M.**, 1994, Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes, *J. Memb. Sci.*, **93**, 283-289.
- [116] **Gürkan, T., Baç, N., Kıran, G., Gür, T.**, 1989, A new composite membrane for selective transport of gases in *Proceedings of the 6th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry*, Tübingen, Germany.
- [117] **Battal, T., Baç, N., Yılmaz, L.**, 1995, Effect of feed composition on the performance of polymer-zeolite mixed matrix gas separation membranes, *Sep. Sci. Tech.*, **30** 11, 2365-2384.

- [118] **Flabella, J. B., Dawn, R. K., Bac, N.**, 2001, Gas separation with zeolite beta/PES mixed matrix membranes, in *Inorganic and Mixed Matrix Membranes for Reaction and/or Separations I*, presented at *North American Society Conference*, May 17, University of Toledo.
- [119] **Mahajan, R., Koros, W. J.** 2000, Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2692-2696.
- [120] **Yong, H. H., Park, H. C., Kang, Y. S., Won, J., Kim, W. N.**, 2001, Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine, *J. Memb. Sci.*, **188**, 151-163.
- [121] **Rattanawong, W., Osuwam, S., Risksomboen, T., Kulprathipanja, S.**, 2001, Zeolite-cellulose acetate mixed membrane for olefin/paraffin separation, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **46** 2, 166-167.
- [122] **Kulprathipanja, S.**, 2002, Mixed matrix membrane development, *Membrane Technology*, Iss. 4, 9-12.
- [123] **Pye, D. G., Hoehn, H. H., Panar, M.**, 1976, Measurement of gas permeability of polymers. I. Permeabilities in constant volume/variable pressure apparatus, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20** 7, 1921-1931.
- [124] **Stern, S. A., Frisch, H. L.**, 1981, The selective permeation of gases through polymers, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **11**, 523.
- [125] **O' Brien, K.C., Koros, W. J., Barbari, T. A.** , 1986, A new technique for the measurement of multicomponent gas transport through polymeric films , *J. Memb. Sci.*, **29**, 229-238.
- [126] **Pye, D. G., Hoehn, H. H., Panar, M.**, 1976, Measurement of gas permeability of polymers. II. Apparatus for determination of mixed gases and vapors, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 287.
- [127] **Bülbül, İ.**, 1994, Membranlarla Gaz Ayırma, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [128] **Kim, K. J., Fane, A.G., Fell, C. J. D., Suzuki, T., Dickson, M.R.** 1990, Quantitative microscopic study of surface characteristics of ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, **54**, 89.
- [129] **Pradanos, P., Rodriguez, M. L., Calvo, J. I., Hernandez, A., Tejerina, F., de Saja, J.A.**, 1996, Structural characterization of an UF membrane by gas adsorption-desorption and AFM measurements , *J. Memb. Sci.* **117**, 291.
- [130] **Hernandez, A., Calvo, J. I., Pradanos, , Palacio, L.** 1999, A multidisciplinary approach towards pore size distributions of microporous and mesoporous membranes, in *surface chemistry and electrochemistry of membranes*, T. S. Sorensen Ed., Surfactant Science Series, Marcel Dekker, Inc, New York, **79**, 39-86.

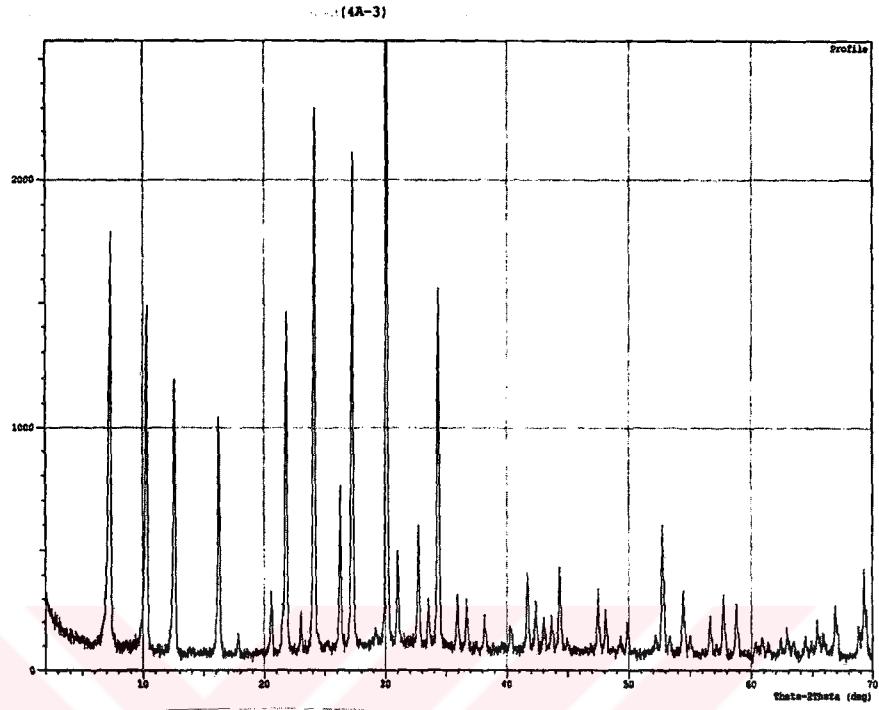
- [131] **Bowen W. R., Hilal, N., Lovitt, R. W., Wright, C. J.,** 1999, Atomic Force microscope studies of membrane surfaces, in *surface chemistry and electrochemistry of membranes*, T. S. Sorensen Ed., Surfactant Science Series, Marcel Dekker, Inc, New York, **79** , 1-28.
- [132] <http://www.di.com/AppNotes/Phase/PhaseMain.html>, Digital Instruments, Veeco Metrology Group, 1995-2001.
- [133] **Yang, H. Nguyen, Q. T., Ding, Y., Long, Y., Ping, Z.,** 2000, Investigation of polydimethyl siloxane PDMS-solvent interaction by DSC, *J. Memb Sci.*, **164**, 37-43.
- [134] **Cassidy , E.,** Thermal analysis, chap. 1 in 1980, *Thermally Stable Polymers, Synthesis and Properties* , Marcel Dekker Inc., NewYork and Basel, 15.
- [135] **Campbell, D., White, J. R.,** 1989, Thermal analysis, chap. 12 in *Polymer Characterization, Physical Techniques*, Chapman and Hall, London, NY, 301.
- [136] **Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.,** 1938, Adsorption of gases in multimolecular layers *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309.
- [137] **Dubinin, M. M.,** 1989, Fundamentals of theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents-characteristics of their adsorption properties and microporous structures , *Carbon*, **27**, 457.
- [138] **Horvath, G., Kawazoe, K.,** 1983, method for the calculation of effective pore distribution in molecular sieve carbon , *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, 470.
- [139] **Mikhail, R. Sh., Brunauer, S., Bodor, E.E.,** 1968, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 45.
- [140] **Lippen, B. C., De Boer, H. H.,** 1965, Studies on pore systems in catalysts. the t method, *J. Catal.*, **4**, 319.
- [141] **Dubinin, M. M., Astakhov, V. A.,** 1971, Description of Adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure, in *Molecular Sieve Zeolites-II* , E. M. Flanigen, L. B. Sand Eds. Advances in Chemistry series **102**, *Am. Chem. Soc.*, Washington DC., 69-85.
- [142] **Sirkecioğlu, A.,** 1994, Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH_4^+ Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [143] **Şenorkyan, L.,** 1995, Zeolit A Katkılı Silikon Kauçuk Membranlarla n-Parafin/i-Parafin Ayırımı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [144] **Şenorkyan, L., Kalaonra, N., Erdem-Şenatalar, A., Tantekin-Ersolmaz, Ş. B.,** 1996, Zeolit katkılı PDMS membranlarda n-pentan ve i-pentan geçirgenlikleri, *II. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Tebliğ Kitabı, İTÜ, İstanbul, Cilt 1., 337-342

- [145] Robeson, L. M., Noshay, A., Matzner, M., Merriam, C. N., 1973, Physical property characteristics of polysulfone/polydimethylesiloxane block copolymers, *Angew. Makrom. Chem.*, **29**, 47.
- [146] Ruthven, D. M., Derrah, R. I., 1975, Diffusion of monoatomic and diatomic gases in 4A and 5A zeolites, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **71**, 2031.
- [147] Karger, L., Ruthven, D. M., 1992, Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, Wiley Interscience Publications, New York.
- [148] Pauly, S., 1989, Permeability and diffusion data, in *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E. H. Immergut Eds., Third Ed., VI/435.
- [149] Nivarthi, S.S., McCormick, A. V., 1994, Rates of intercage hopping in naa studied by Xe^{129} inversion-recovery nuclear magnetic resonance experiments, *Microporous Materials*, **3**, 47-53.
- [150] Heink, W., Kärger, J., Pfeifer, H., Stallmach, F., 1990, Measurement of the intracrystalline self-diffusion of xenon in zeolites by the NMR pulsed field gradient technique, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2175-2178.
- [151] Pickett, S. D., Nowak, A. K., Thomas, J. M., Peterson, B. K., Swift, J. F., Cheetham, A. K., Den Ouden, C. J. J., Smit, B., Post, M. F. M., 1990, Mobility of adsorbed species in zeolites: a molecular dynamics simulation of xenon in silicalite, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1233-1236.
- [152] Yashonath, S., Sentikary, P. , 1994, diffusion of sorbates in zeolites Y And A: Novel dependence on sorbate size and strength of sorbate-zeolite interaction, *J. Phys. Chem.*, **98**, No. 25, 6368-6375.
- [153] Rees, L.V.C., Brückner, P., Hampson, J., 1991, Sorption of N_2 , CH_4 and CO_2 in silicalite-1, *Gas Sepn. and Purif.*, **5**, 67.
- [154] Persson, A. E., Schoeman, B. J., Sterte J., Otterstedt J. ., 1994, The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1, *Zeolites*, **14**, 57.
- [155] Altun, M., 1993, ZSM-5 Zeolitlerinin Sentezinde Si/Al Oranı ile Kristal Boyut ve Morfolojisinin Denetlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [156] Tantekin-Ersolmaz, Ş. B., Atalay-Oral, Ç., Tatlier M., Erdem-Şenatalar, A., Schoeman, B., Sterte, J., 2000, Effect of particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *J. Membrane Sci.*, **175**, 285-288.
- [157] Erdem-Şenatalar, A., Tatlier, M., Tantekin-Ersolmaz, 2001, Questioning the validity of present models for estimating the performances of zeolite-polymer mixed matrix membranes, presented in *2nd Chemical Engineering Conference* for Collaborative Research in Eastern Mediterranean, May 20-24, Ankara, Turkey.
- [158] Landauer, R., 1952, The electrical resistance of binary metallic mixtures, *J. Appl. Phys.*, **23**, 779.

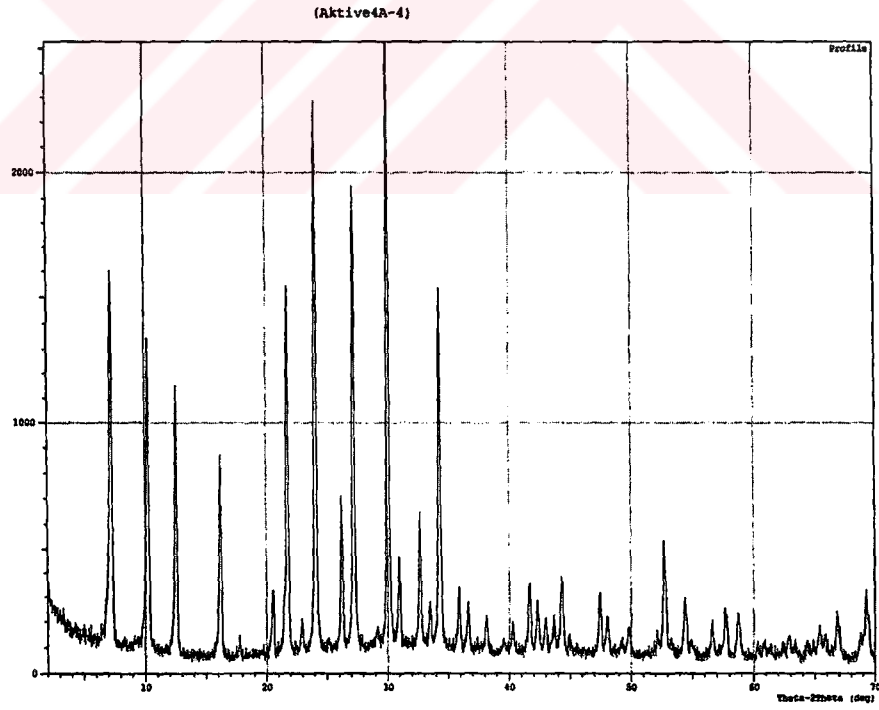
- [159] **Davis, H.T.**, 1977, Effective Medium Theory of diffusion in composite media, *J. Am. Cer. Soc.*, **60**, 499.
- [160] **Hennepe, H. J. C., Bargeman, D., Mulder, M. H. V., Smolders, C. A.**, 1991, Exclusion and tortuosity effects for alcohol/water separation by zeolite-filled PDMS membranes, *Sep. Sci. and Tech.*, **26**, 585-596.
- [161] **Sun, M. S., Shah, D. B., Xu, H. H., Talu, O.**, 1998, Adsorption equilibria of C-1 to C-4 alkanes, CO₂, and SF₆ on silicalite, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1466.
- [162] **Talu, O., Shah, D.B., Sun, S.**, 1996, Molecular diffusion in a single zeolite crystal in *fundamentals of adsorption*, M. D. LeVan Ed., Kluwer, Boston, 953.
- [163] **Vankelecom, I. F. J., Scheppers, E., Heus R., Uytterhoeven J. B.**, 1994, Parameters influencing zeolite incorporation in PDMS membranes *J. Phys. Chem.*, **98**, 12390-12396.
- [164] **Brandrup, J. Immergut, E. H.** 1989, *Polymer Handbook*, 3th Ed., John Wiley & Sons, N.Y.
- [165] **Reed, J. S.**, 1995, *Principles of Ceramics Processing*, Wiley, New York.
- [166] **Lindemann, M. K.** 1999, Physical constant of polyvinyl acetate, chap 5 in *Polymer Handbook* Forth Ed., J. Brandrup, E. Immergut, E.A. Grulke Eds, John Wiley & Sons Inc, NY.
- [167] **Blair, H. E.**, 1981, Thermal analysis of additives in polymers, chap. 10 in *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, E. A. Turi Ed., Academic Press, Orlando, FL, 2389.
- [168] **Wessling, M., Huisman, L., van den Boomgard, Th., Smolders, C. A.**, 1995, Time-dependent permeation of carbon dioxide through a polyimide membrane above the plasticization pressure., *J. Appl. Polym. Sci.* , **58**, 1959-1966.
- [169] **Jordan, M., Koros, W. J., Fleming, G. K.** 1987, The effects of CO₂ exposure of pure and mixed gas permeation behavior: comparison of glassy polycarbonate and silicon rubber, *J. Memb. Sci.* , **30**, 191-212.
- [170] **Moaddeb, M., Koros, W. J.**, 1996, Effects of colloidal silica incorporation on oxygen/nitrogen separation properties of ceramic-supported 6FDA-IPDA thin films, *J. Memb. Sci.*, **111**, 283-290.
- [171] **Moaddeb, M., Koros, W. J.**, 1997, Occlusion of pores of polymeric membranes with colloidal silica, *J. Memb. Sci.*, **136**, 273-277.
- [172] **Funke H.H, Argo, A. M., Baertsch, C. D., Falconer, J. L., Noble, R. D.**, 1996, Separation of close-boiling hydrocarbons with silicalite zeolite membranes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2499-2502. .

EKLER

EK A. Hidrofilik Zeolitlerin Aktivasyon Sıcaklığının Etkisine Ait X-Işını Kırınım Difraksiyonları

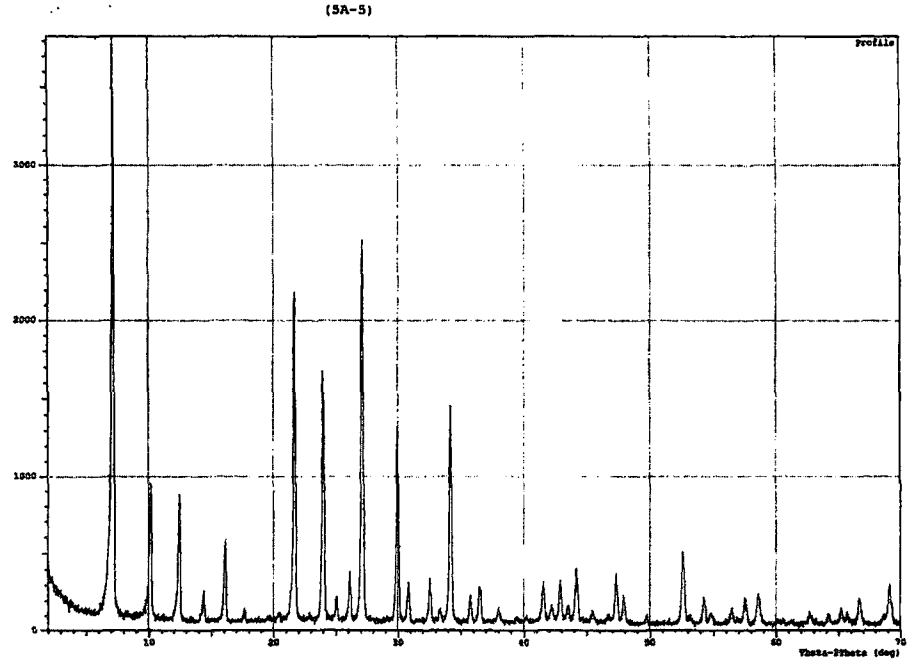


(a)

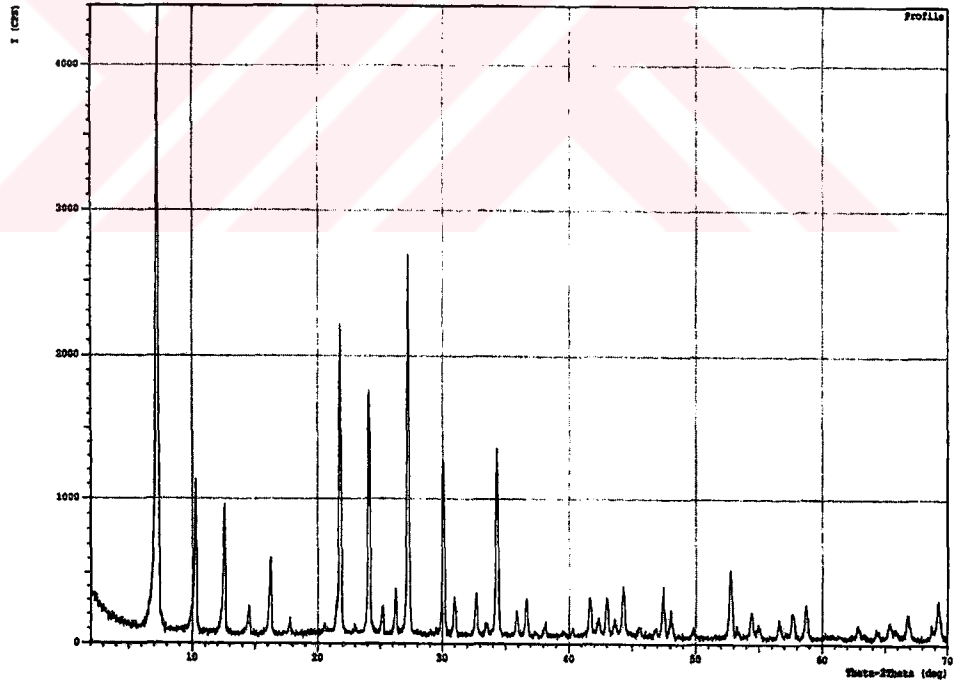


(b)

Şekil A.1 Zeolit 4A numunelerinin (a) aktive edilmemiş (b) 400°C sıcaklıkta aktive edilmiş X-ışını kırınım difraksiyonları



(a)



(b)

Şekil A.2 Zeolit 5A numunelerinin (a) aktive edilmemiş (b) 400°C sıcaklıkta aktive edilmiş X-ışını kırınım difraksiyonları

ÖZGEÇMİŞ

Çiğdem Atalay-Oral 25 Ocak 1968 tarihinde Konya' da doğdu. Fenerbahçe Lisesi' nde orta öğrenimini tamamladıktan sonra 1985 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans eğitime başladı. 1990 yılında da Kimya Mühendisi olarak bir Fransız firması olan Servier İlaç A.Ş' de bir yıl çalıştı. Aynı yıl girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilimdalı'nda Yüksek Lisans öğrenimi sırasında 1991 yılında İngilizce dil eğitimi için bir yıl USA 'da bulunarak University of California, San Diego (UCSD) ' da Yabancı Dil Programını tamamladı. 1995 tarihinde Yüksek Mühendis ünvanı aldıktan sonra aynı yılda İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programı' nda Doktora öğrenimine başladı. 1997 tarihinden bu yana İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. Çiğdem Atalay-Oral evli olup bir çocuk annesidir.