

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇ BİLEŞENLİ KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARLA CO₂ AYIRMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Halil AVCI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans ve Doktora Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇ BİLEŞENLİ KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARLA CO₂ AYIRMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Halil AVCI

506101001

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans ve Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ş. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ

HAZİRAN 2013

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca benimle paylaştığı bilgiler ve sunduğu imkânlar için değerli danışmanım Prof. Dr. Ş. Birgül Tantekin-Ersolmaz'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarının sekteye uğramaması için elinden gelen desteği veren Araş. Gör. Dr. Çiğdem Atalay-Oral'a teşekkür ederim.

Fikirlerini cömertçe benimle paylaşan ve değerli zamanını ayıran Araş. Gör. Sadiye Halitoğlu-Velioğlu'na teşekkür ederim.

Desteklerini her zaman hissettirdikleri için Araş. Gör. Özge Çepelioğullar'a, Araş. Gör. Pelin Uzun'a, Araş. Gör. Barış Demir'e ve Araş. Gör. Barış Demirel'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca kullandığım SAPO-34 adlı zeoliti bize sağlayan Doç.Dr. Halil Kalıpçılar'a teşekkür ederim.

Beni bilim yolunda destekleyen ve yaptıklarımı her zaman takdir eden aileme teşekkür ederim.

Mayıs 2013

Ahmet Halil Avcı
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	11
2.1 Karışık Matrisli Kompozit Membranlar.....	11
2.1.1 Zeolit-polimer karışık matrisli membranlar	12
2.1.2 Üç bileşenli zeolit-polimer karışık matrisli membranlar	18
2.2 Poliimid Sentezi	22
2.2.1 Klasik iki-adım poliimid sentezi	23
2.2.2 Tek reaktör yöntemi	24
2.2.3 Reaksiyonu etkileyen parametreler	24
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	25
3.1 Kullanılan Malzemeler	25
3.1.1 Zeolit seçimi.....	25
3.1.2 Polimer seçimi.....	27
3.1.3 Poliimid sentezinde kullanılan kimyasallar	28
3.1.4 Uyumlaştırıcı seçimi	30
3.1.5 Çözücü seçimi	31
3.2 6FDA-DAM sentezi	32
3.3 Membran Hazırlama.....	39
3.3.1 Saf poliimid membran hazırlama	39
3.3.2 Uyumlaştırıcı (TAP) katkılı membran hazırlama	40
3.3.3 Uyumlaştırıcı (TAP) ve zeolit (SAPO-34) katkılı membran hazırlama ...	41
3.4 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	43
3.4.1 Gaz geçirgenlik sistemi	43
3.4.2 Maskeleme işlemi	45
3.4.3 Tek gaz geçirgenlik deneyleri	45
3.4.4 Gaz ayırma deneyleri	47
3.5 Membran Karakterizasyonu	48
3.5.1 Termogravimetrik analiz (TGA).....	48
3.5.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	48
3.5.3 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	49
3.5.4 Fourier transform infrared (FTIR) analizi.....	49
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	51
4.1 6FDA-DAM Sentezi	51
4.2 Uyumlaştırıcı Katkılı Membranların FTIR Analizleri	53
4.3 TGA Analizleri.....	54
4.4 DSC Analizleri	59
4.5 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri	62
4.5.1 NMP ile hazırlanan membranlar	62

4.5.2 DMF ile hazırlanan membranlar	67
4.6 SEM Analizleri.....	71
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR.....	79
EKLER.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	93

KISALTMALAR

T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
6FDA	: 4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik anhidrid
DAM	: 2,4,6-trimetil-m-fenilen diamin
TAP	: 2.4.6 triaminoprimidin
NMP	: N-metilpirolidon
DMF	: N,N-dimetil formamid
o-DCB	: o-diklorobenzen
TGA	: Termal gravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
GC	: Gaz Kromatografisi
FTIR	: Fourier Transform Infrared
PI	: Polidispersite İndeksi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 : Membran esaslı gaz ayırma uygulamaları	2
Çizelge 1. 2 : %10 CO ₂ içeren doğal gaz kaynağından CO ₂ giderimi için amin ve membran teknolojilerinin ekonomik açıdan karşılaştırması	3
Çizelge 1. 3 : Açık denizde platform üzerine kurulacak doğal gaz ayırma tesislerinin karşılaştırılması	4
Çizelge 3. 1 : SAPO-34 gözenek çapı ve CO ₂ ve CH ₄ gazlarının kinetik yarıçapları.	26
Çizelge 3. 2 : 6FDA-DAM'ın CO ₂ ve CH ₄ için difüzyon ve çözünürlük katsayıları.	28
Çizelge 3. 3 : Kullanılan monomerlerin bazı özellikleri.....	29
Çizelge 3. 4 : Polimid sentezinde kullanılan çözücülerin bazı özellikleri.....	30
Çizelge 3. 5 : Kullanılan çözücülerin bazı fiziksel özellikleri.....	32
Çizelge 3. 6 : Sentez malzemelerinin kurutma şartları.....	34
Çizelge 4. 1 : Sentezlenen 6FDA-DAM örneklerinin molekül ağırlıkları ve polidispersite indeksi değerleri.....	52
Çizelge 4. 2 : 6FDA-DAM'daki karbonil gruplarının gerilme hareketlerinde TAP katkısı sonucu oluşan değişimin FTIR ile takibi	54
Çizelge 4. 3 : TGA analizlerinde membranlarda farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıpları	57
Çizelge 4. 4 : Normalize edilmiş TGA kütle kaybı değerleri	57
Çizelge 4. 5 : Membranların camsı geçiş sıcaklıkları.....	60
Çizelge 4. 6 : NMP ile hazırlanan membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri .	62
Çizelge 4. 7 : DMF ile hazırlanan membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri .	67

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1 : CO ₂ /CH ₄ ayırma için Robeson'un hazırladığı seçicilik-geçirgenlik grafiği ve polimer üst sınır doğrusu [11].	7
Şekil 2. 1 : Olası ara yüzey durumları [38].	16
Şekil 2. 2 : Klasik iki-adım poliimid sentezi [60].	23
Şekil 3. 1 : SAPO-34 ün kafes yapısı	26
Şekil 3. 2 : SAPO-34 ün farklı gazlar için adsorpsiyon kapasitesi [67].	27
Şekil 3. 3 : 6FDA-DAM'ın yapısal gösterimi; (a) düzlemsel gösterim, (b) simülasyon gösterimi [63].	28
Şekil 3. 4 : Kullanılan monomerler (a) 6FDA, (b) DAM.	29
Şekil 3. 5 : TAP'ın kimyasal yapısı.	30
Şekil 3. 6 : Uyumlaştırıcının, zeolit ve polimer ile yapacağı zayıf H bağlarının şematik gösterimi.	31
Şekil 3. 7 : 6FDA-DAM sentezi	33
Şekil 3. 8 : Dianhidridin dikarboksilik asite dönüşmesi reaksiyonu.	35
Şekil 3. 9 : Poliamik asit FTIR deseni.	37
Şekil 3. 10 : Karakteristik imid piklerini gösteren FTIR deseni.	38
Şekil 3. 11 : Saf polimerik membran hazırlama prosedürü akım şeması.	40
Şekil 3. 12 : TAP katkılı membranların hazırlanma prosedürü akım şeması.	41
Şekil 3. 13 : SAPO-34 katkılı membran hazırlama prosedürü akım şeması.	43
Şekil 3. 14 : Geçirgenlik Cihazı.	45
Şekil 4. 1 : Artan TAP katkısı ile bağların dalga boylarında ortaya çıkan değişim ..	54
Şekil 4. 2 : NMP ile hazırlanan ve ağırlıkça % 6 TAP içeren farklı sıcaklık ve farklı kurutma sürelerinde hazırlanan membranların TGA termogramları.	56
Şekil 4. 3 : Farklı çözücüler ile farklı kurutma süresi uygulanarak hazırlanan membranların TGA eğrileri.	58
Şekil 4. 4 : NMP ile hazırlanmış membranlarda artan TAP yüzdesinin camsı geçiş sıcaklığına etkisi.	61
Şekil 4. 5 : DMF ile hazırlanmış membranlarda artan TAP yüzdesinin camsı geçiş sıcaklığına etkisi.	61
Şekil 4. 6 : NMP ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CH ₄ geçirgenliğine etkisi	63
Şekil 4. 7 : NMP ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CO ₂ geçirgenliğine etkisi	64
Şekil 4. 8 : NMP ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CO ₂ /CH ₄ seçiciliğine etkisi	65
Şekil 4. 9 : NMP ile hazırlanan membranların Robeson grafiğindeki konumları	66
Şekil 4. 10 : NMP ile hazırlanan %20 SAPO-34 katkılı ve katkısız membranların seçiciliklerinin kıyaslanması	66
Şekil 4. 11 : DMF ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CH ₄ geçirgenliğine etkisi	68
Şekil 4. 12 : DMF ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CO ₂ geçirgenliğine etkisi	68

Şekil 4. 13 : DMF ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CO ₂ /CH ₄ seçiciliğine etkisi.....	69
Şekil 4. 14 : DMF ile hazırlanan membranlarda ideal seçiciliğin gerçek seçicilik ile karşılaştırılması	70
Şekil 4. 15 : DMF ile hazırlanmış membranların Robeson grafiğindeki konumları .	70
Şekil 4. 16 : 6FDA-DAM+%10TAP membranının kesit alanının SEM görüntüsü	71
Şekil 4. 17 : 6FDA-DAM+%20SAPO-34 membranının kesit alanının SEM görüntüsü	72
Şekil 4. 18 : 6FDA-DAM+%6TAP+%20SAPO-34 membranının kesit alanının SEM görüntüsü.....	72
Şekil A. 1: Saf 6FDA-DAM membranının DSC eğrisi	86
Şekil A. 2 : %2 TAP içeren membranının DSC eğrisi.....	86
Şekil A. 3 : %4 TAP içeren membranının DSC eğrisi.....	87
Şekil A. 4 : %6 TAP içeren membranının DSC eğrisi.....	87
Şekil A. 5 : %8 TAP içeren membranının DSC eğrisi.....	88
Şekil A. 6 : % 10 TAP içeren membranının DSC eğrisi.....	88
Şekil A. 7 : %6TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranının DSC eğrisi	89
Şekil A. 8 : %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranının DSC eğrisi	89
Şekil A. 9 : %20 SAPO-34 içeren membranının DSC eğrisi.....	90
Şekil B. 1 : Saf 6FDA-DAM membranının DSC eğrisi.....	91
Şekil B. 2 : %6 TAP içeren membranının DSC eğrisi	91
Şekil B. 3 : %10 TAP içeren membranının DSC eğrisi	92
Şekil B. 4 : %15 TAP içeren membranının DSC eğrisi	92

ÜÇ BİLEŞENLİ KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARLA CO₂ AYIRMA

ÖZET

Membran esaslı gaz ayırma prosesleri 1970'lerden itibaren kullanılmaya başlamıştır. Zamanla birçok gaz çifti için uygulama alanı bulan membranların kullanıldığı önemli endüstriyel uygulamalardan biri de doğal gazın saflaştırılmasıdır. Membranlar, geleneksel amin absorpsiyonu teknolojisine rakip, gelişmekte olan, çevreye dost, bakım ve kurulum maliyetleri düşük, deniz aşırı platformlarda kullanılabilecek kadar az alan kaplayan önemli bir alternatiftir.

Geliştirilen herhangi bir membran malzemesinin ticari olarak kullanılabilmesi için öncelikle yüksek seçicilik ve yüksek akı göstermesi beklenir. Membran malzemeleri olarak genellikle kolay işlenebilir olmalarından ötürü polimerler tercih edilmektedir. Polimerler genellikle yüksek akı gösterirken düşük seçicilik, yüksek seçicilik gösterirken ise düşük akı vermekte olup, sınırlı sayıda polimer ticari kullanım için gerekli akı-seçicilik değerlerine ulaşabilmekte ve bilinen polimerlerin ayırma performansı bu değerlerin altında kalarak bir üst sınır oluşturmaktadırlar. Moleküler elek yapıdaki zeolitler ise bu sınırın çok üzerinde ayırma performansı göstermelerine rağmen geniş yüzey alanlarında kusurlar içermeden üretilibilmelerinde zorluklar bulunmaktadır. Karışık matrisli membranlar, bu iki malzemenin üstün özelliklerini bir araya getirerek ticari kullanıma uygun ayırma özelliklerine sahip kompozit membranlar hazırlamak üzere başvurulmuş yollardan biridir.

Polimer malzemeler içerisinde poliimidler yüksek ısı, kimyasal ve mekanik dayanımları sayesinde öne çıkmaktadır. Bu çalışmada bir poliimid türü olan 6FDA-DAM yüksek akı özelliği de göz önüne alınarak seçilmiştir. Zeolit olarak ise CO₂/CH₄ gaz çifti için moleküler elek olabilecek, aynı zamanda CO₂ adsorbsiyon özellikleri ile polimerin ayırma performansını arttıracak SAPO-34 seçilmiştir. SAPO-34'ün gözenek açıklığı CO₂ ve CH₄ gazlarının kinetik çaplarının arasına düşer ve adsorbsiyon özellikleri de CO₂ ayırmayı arttıracak yöndedir. Bu iki yapının oluşturacağı membranların yüksek ayırma performansı göstermesi beklenmektedir. Ancak pek çok karışık matrisli kompozit membranda olduğu gibi polimer ve zeolit arasında seçici olmayan boşluklar oluşmaktadır. Bu ara yüzey problemini ortadan kaldırmak için literatürde çeşitli yöntemler önerilmiştir ve bunlardan biri de düşük molekül ağırlıklı katkı kullanımıdır. Sahip olduğu fonksiyonel gruplar sayesinde 6FDA-DAM ve SAPO-34 ile hidrojen bağları kurabilecek yapıda olduğundan bu çalışmada düşük molekül ağırlıklı katkı olarak 2,4,6-triaminopirimidin (TAP) kullanılmıştır.

Zeolit ve uyumlaştırıcı katkılı kompozit membranlar saf membranlara göre çok daha kırılğan yapılar oluşturmaktadır. Bu sorunun giderilmesi için yüksek molekül ağırlıklı poliimidlere ihtiyaç vardır. Membranlar 90,000 g/mol ve üzeri molekül ağırlığındaki poliimidlerle hazırlanmıştır. Bu molekül ağırlığı dayanıklı membran üretmekte yeterli olmuştur. Bunun yanında farklı çözücüler (NMP ve DMF)

kullanılarak organik fazlar arasındaki uyum artırılmıştır ve TGA yardımıyla membranda kalan çözücüler gözlemlenerek uygun kurutma şartlarına karar verilmiştir.

Ara yüzey problemini ortadan kaldırmak için kullanılan uyumlaştırıcının hidrojen bağları kurduğu ve antiplastizasyon etkisi yarattığı bilinmektedir. Hidrojen bağlarının kurulduğunu gözlemlemek için FTIR piklerindeki kaymalar takip edilmiştir. Antiplastizasyon etkisi ise DSC yardımı ile membranların camsı geçiş sıcaklıkları üzerinden ortaya konmuştur. Ayrıca SEM görüntüleri sayesinde polimer-zeolit ara yüzeyi görüntülenmiştir.

Hazırlanan tüm membranların ayırma performansları bir sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında 35°C’de ve 4 bar basınçta ölçülmüştür. Membranların CO₂ ve CH₄ için tek gaz geçirgenlik deneyleri yapıldığı gibi bazı membranların CO₂/CH₄ (50:50) karışım gazları ile ayırma deneyleri de yapılmıştır.

Membranların karakterizasyonları sonucunda polimer/uyumlaştırıcı membranlarda uyumlaştırıcı miktarı arttıkça seçiciliklerin arttığı geçirgenliklerin azaldığı gözlenmiştir. Daha önce İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yapılan bir çalışmada çok daha düşük yüzdelerde uyumlaştırıcı ilavesi yeterli olurken bu çalışmada yüksek yüzdelere çıkılması gerekmiştir. Molekül ağırlıkları arasındaki fark sonucunda “zincir sonu etkisi” değişmektedir ve bu yüzden aynı etki yüksek molekül ağırlıklı poliimidlerde daha yüksek oranda uyumlaştırıcı kullanılarak sağlanabilmiştir. İdeal ve gerçek seçicilikler karşılaştırıldığında gerçek seçiciliklerin ideale göre daha yüksek olduğu ve bu durumun gazlar arasındaki rekabetten kaynaklandığı düşünülmüştür. Bütün bunların yanı sıra çözücü tipinin ve kurutma şartlarının da gaz ayırma performansları üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

TERNARY MIXED MATRIX MEMBRANES FOR CO₂ SEPARATION

SUMMARY

Introducing membrane technology to gas separation industry was about the beginning of 1970s. Since then many novel membrane materials were investigated by researchers. Gas separation membranes are now widely used in variety of applications, such as oxygen enrichment (O₂/N₂), syngas ratio adjustment (H₂/CO), air dehumidification (H₂O/air), helium recovery (He/N₂), refinery hydrogen recovery (H₂/hydrocarbons), sour gas treating (SO₂/hydrocarbons) acid gas treatment (CO₂/hydrocarbons). Because membranes offer ease of operation, low energy consumption, low capital cost, and cost effectiveness; they are an attractive candidates to take place of the conventional methods.

One of the largest industrial gas separation process is natural gas treatment. Natural gas source composition values vary depending on the site. Major component of natural gas is methane (approximately 75%-90% of total). Besides methane, a natural gas source can include other hydrocarbons such as ethane, propane, butane and higher ones which can be tolerated. However, carbon dioxide, water, hydrogen sulfide, and nitrogen are some undesirable impurities that cannot be tolerated. CO₂ and H₂S are corrosive gases which must be removed before they enter the pipeline. The desirable amount is less than 2% of total gas for CO₂, less than 4 ppm for H₂S, and less than 120 ppm for water.

Carbon dioxide and hydrogen sulfide removal can be accomplished via amine absorption process. Monoethanol amine (MEA) and diethanol amine (DEA) are most widely used amines. These amine solvent based techniques have some difficulties with keeping the solvent clean. Also amine technology has serious disadvantages with respect to membrane based technology which are high impact on environment, high area necessity (for offshore plants), cost and so on. Thus, the industry is inclined to gas separation membranes by planting hybrid operation units which combine membrane modules and amine towers.

Membrane based gas separation is still a developing field. A membrane must have high selectivity and flux to become a commercially attractive. Because of ease of processability, polymers are preferred as membrane materials. Polymers generally have high selectivity while they have low flux. If they have high flux, their selectivity is low. There is a common trade-off between selectivity and flux. When all polymers' selectivity and permeability are plotted on log-log scale, an upper-bound shows up. In 1991, Robeson published an article and showed this phenomena by plotting polymers' selectivity and permeability for some gas pairs. Only some special polymers such as thermally rearranged polymers (TR) could exceed this upper-bound. On the other hand, there are some inorganic materials which exceed the polymer upper-bound. Zeolites, which are called as molecular sieves, have selectivity and permeability properties much above this upper-bound, but producing

defect-free zeolite membranes in large areas is difficult. To overcome polymers' poor separation performance and zeolites' poor processability, the idea of making composite materials that includes polymer and zeolites were introduced about 20 years ago.. In membrane literature this kind of composite materials are called as mixed matrix membranes (MMMs).

This thesis investigates ternary mixed-matrix membranes composed of a polymer, a zeolite and a compatibilizing low molecular weight additive. Polyimides are a group of polymers which are distinguished with their high thermal, chemical and mechanical properties. In this study 6FDA-DAM, a kind of polyimide, has been chosen due to its high flux for CH₄/CO₂ separation. The CF₃ groups of 6FDA and methyl groups of diamine provide extra free volume within the matrix. When diffusion and adsorption features are taken into consideration SAPO-34 has been chosen as zeolite. It has small pores which is 3.8 nm in diameter. The kinetic diameter of CO₂ and CH₄ is 3.3 nm and 3.8 nm respectively, and therefore can be separated by SAPO-34. The CO₂ adsorption capacity of SAPO-34 is also 10 times of its CH₄ adsorption capacity at atmospheric pressure. Thus 6FDA-DAM/SAPO-34 composite membrane is expected to have high separation performance. However, as it is the case for most of the MMMs composed of glassy materials, the interface of the 6FDA-DAM/SAPO-34 is imperfect containing non-selective voids. To prevent formation of non-selective voids, different attempts are reported in the literature. The most popular of these methods are priming the inorganic particles with a little amount of polymer, silane coupling to create good interaction, annealing membranes over glass transition temperature, using low molecular weight additives (LMWA) as compatibilizers. The LMWA creates hydrogen bonds between the polymer and the zeolite and thus eliminates the voids at the interface. In this work, 2,4,6-triamino pyrimidine (TAP) is used as the compatibilizing additive to create bonding between 6FDA-DAM and SAPO-34 through its functional groups.

Preparation of ternary MMMs is not as easy as neat polymer membranes. Once SAPO-34 and/or TAP enter the polymer matrix, membrane becomes fragile and cannot withstand the high pressure feeds. Therefore, polyimide's molecular weight must be high enough to obtain flexible membranes. Previous studies in our group have used 6FDA-DAM with 40000 g/mol molecular weight and shown that this was not enough for obtaining flexible membranes when TAP or SAPO-34 amount increases. For this reason, first molecular weight of polyimide is improved by improving the synthesis conditions, such as carrying out the polyamic acid synthesis step at low temperatures (4°C). A 90000 g/mol molecular weight is achieved and this was satisfactory to produce membranes for gas separation measurements. Membranes were produced by casting-evaporation technique and dimethyl formamide (DMF) and n-methyl pyrrolidone (NMP) were used as solvents. TAP is almost three times more soluble in DMF than NMP almost and hence the amount of TAP in membranes could be increased to 20% with DMF while this value was 10% for the membranes that are prepared with NMP. In polymer membranes, solvents play a big role as unifier and also act like a plasticizer. Therefore, the amount of solvent remained in the membrane after annealing is important. Thermogravimetric analysis (TGA) is used to monitor the residual solvent in the membrane.

Differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to show hydrogen bonding between LMWA-polymer and LMWA-SAPO-34. FTIR patterns showed broadening and shifting for C=O

stretching peaks of 6FDA-DAM; the amount of the shift increased with increasing amount of TAP in the membrane. In addition, DSC thermograms showed that in the presence of TAP, the T_g of polymer increased by addition of the zeolite. This is also an indirect proof of the stronger interaction between 6FDA and SAPO-34. SEM images of the MMMs also confirmed better adhesion at the zeolite-polymer interface. The DSC studies of the membranes also indicated that TAP acts as an antiplasticizer as indicated in the literature.

The CO_2 and CH_4 single gas permeabilities of all membranes are measured at 35°C and 4 bars using a constant volume-variable pressure permeation system at steady-state. In addition to single gas measurements, mixed gas CO_2/CH_4 (50:50) measurements were also carried out. The CO_2 and CH_4 permeabilities decreased and CO_2/CH_4 selectivity increased with increasing LMWA amount in membrane samples. The CO_2 permeability value is decreased from 240 to 9 Barrer for the membranes prepared with NMP and 10% TAP, whereas this value is decreased from 318 to 3 Barrer for the membranes prepared with DMF and 20% TAP. Mixed gas permeation measurements resulted in an increase in selectivity which indicated that there is a competition between the gas molecules.

Comparing the permeation results in this study with previous studies in our group showed the importance of the molecular weight of the polymer in ternary MMMs. In spite of the fact that the same polymer, zeolite and additive are used, the results in this study were quite different. Almost three times higher amount of TAP was needed in this study to obtain the same amount of decrease in permeability. It is concluded that the chain length and chain end have an important effect on antiplasticizing nature of TAP. When molecular weight increases chain ends contribution to fractional free volume gets lower. Thus, if the antiplasticization occurs at chain ends, it also gets harder to antiplasticize the polymer.

1. GİRİŞ

Membran esaslı gaz ayırma proseslerinin geçmişi 1970'lerin sonu ve 1980'lerin başına dayanmaktadır [1]. Uygulanmaya başladığı dönemlerde, petrol endüstrisinde, sentez gazındaki H_2/CO oranını sabit tutmak gibi sınırlı bir alanda kullanılmıştır. Rekabet halinde olduğu diğer ayırma teknikleriyle kıyaslandığında çok basit bir teknik olması sayesinde kısa zamanda uygulama alanlarını arttırmış ve öne çıkmaya başlamıştır.

Yeni teknolojiler, sürekli gelişen ve enerji verimliliği arttırılan, onlarca yıl kullanılmış geleneksel teknolojilerin yerini almakta zorlanmıştır. 1980'lerde başlayan yağ ve gaz endüstrisindeki kriz de membran teknolojisinin yükselmeye başladığı döneme tesadüf eder. Rekabet ettiği oturmuş teknolojilere rağmen membran teknolojisi gaz ayırma alanına girmiş ve kendisine geniş bir alan bulmuştur [2]. Kriyojenik, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon ve absorpsiyon prosesleri gibi oturmuş proseslere kıyasla membran esaslı gaz ayırmanın avantajları ve dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir [3]:

Avantajları;

- Düşük sermaye gereksinimi,
- Operasyon kolaylığı (proses kendiliğinden çalışabilir),
- Kurulum için göreceli olarak küçük bir alan gereksinimi,
- Ölçek arttırma kolaylığı,
- Temel donanım dışında fazla donanıma ihtiyaç duymaması,
- Kurma kolaylığı,
- Esneklik,
- Minimum yardımcı ekipman gereksinimi,
- Düşük çevresel etki,
- Güvenilir,
- Montaj kolaylığı (yeni teknolojilerle eskilerin değiştirilebilmesi),

Dezavantajları;

- Besleme akımının temiz olması gerekir. Beslemede sıvı kalması veya 1 µm den büyük parçalar ayırma işleminin etkinliğini bozar.
- Modüler yapılarından dolayı geniş membran tesislerinde ölçek arttırma işlemi maliyetli olur.
- Membranlar itici güç olarak basınç kullandıklarından gaz sıkıştırma işlemi maliyetli olur.

Membranlar bu avantajlarından dolayı Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi birçok gaz çifti ve karışımı için uygulama alanı bulmuşlardır.

Çizelge 1. 1 : Membran esaslı gaz ayırma uygulamaları [4].

Gaz Ayırma İşlemi	Uygulama Alanı
O ₂ /N ₂	Oksijen zenginleştirme/İnert gaz üretimi
H ₂ /Hidrokarbonlar	Hidrojen zenginleştirme
H ₂ /N ₂	Azot arıtma
H ₂ /CO	Sentez gazı ayarlama
CO ₂ /Hidrokarbonlar	Asit gazı arıtma, çöp gazı iyileştirme
H ₂ O/Hidrokarbonlar	Doğal gazdan su giderme
H ₂ S/Hidrokarbonlar	Asit gazı arıtma
He/Hidrokarbonlar	Helyum ayırma
He/N ₂	Helyum geri kazanımı
Hidrokarbonlar/Hava	Hidrokarbon geri kazanımı
H ₂ O/Hava	Havadan nem giderme

Kaynağına göre farklılık göstermekle birlikte, doğal gazın yaklaşık olarak %75-90’ını metan, %1-3’ünü etan, propan ve butan ve diğer yüksek karbonlu hidrokarbonlar ve geri kalan kısmını ise istenmeyen su, karbondioksit, azot, hidrojen sülfür gibi safsızlıklar oluşturur [5]. CO₂ gazı su varlığında korozyon etki yaratır ve gazın ısı değeri düşürür. Bu yüzden doğal gazda %2’den daha az bulunması

istenir. Korozyon ve toksik olan kükürt bazlı gazlar ise doğal gazda ppm mertebelerine çekilmelidir. Doğal gazdaki bu iyileştirmeler kriyojenik distilasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon ve membran teknolojileri ile yapılabilmektedir. Kriyojenik distilasyonda, gaz karışımı sıvılaştırıldıktan sonra kriyojenik sıcaklıklarda distile edilerek bileşenlerine ayrılır. Gaz absorpsiyon proseslerinde ise bir ya da daha çok bileşenin, gaz ve sıvıyı temas ettirecek bir düzeneğe yardımıyla kimyasal veya fiziksel bir çözücü tarafından tutularak ayrılması sağlanır [2]. Bu çözücü genellikle monoetanolamin veya dietanolamin (DEA) gibi alkonolamin tipi kimyasal bir çözücüdür [6]. Amin teknolojisi olgunlaşmış bir teknoloji olmasına rağmen baş etmesi gereken birçok sorun vardır. Büyük ve ağır proses üniteleri ile açık denizde ve çevresel olarak duyarlı olunması gereken bölgelerde kurulmaları oldukça zordur. Açık denizde platform üzerine kurulsalar dahi, amin rejenerasyon ünitesi bir miktar gaz tükettiği için yangın riski oluşturur. Kompleks yapılarından dolayı da sürekli bakım ve onarım sorunları ile mücadele ederler [1].

Çizelge 1.2’de %10 CO₂ içeren doğal gaz kaynağının CO₂ giderimi için geleneksel amin teknolojisi ile membran teknolojisini ekonomik açıdan karşılaştırılmaktadır. Sermaye, bakım masrafları ve işletme masrafları göz önüne alındığında membran teknolojisinin amin teknolojisine ağır bastığı söylenebilir. Ancak ürün kaybı konusunda membran teknolojisi dezavantajlıdır. Gerekli proses optimizasyonları ve tasarımlarıyla bu problemleri ortadan kaldırmak mümkündür fakat sermaye ile ürün kaybı arasında bir denge olduğundan gerekli sermaye artacaktır [1].

Çizelge 1. 2 : %10 CO₂ içeren doğal gaz kaynağından CO₂ giderimi için amin ve membran teknolojilerinin ekonomik açıdan karşılaştırması [1].

	Amin teknolojisi	Membran teknolojisi
Sermaye (milyon \$)	4.54	3.33
Bakım masrafı (milyon \$/yıl)	1.81	0.85
Ürün kaybı (milyon \$/yıl)	0.04	0.69
Maliyet (milyon \$/yıl)	1.23	0.90
İşletme masrafı (\$/MSCF besleme)	0.24	0.19

Membran teknolojisinin diğ er bir avantajı ise açık deniz rezervleri için uygun olmalarıdır. Ç izelge 1.3 açık denizde platform üzerine kurulması halinde doğal gaz ayırma teknolojilerinin; ekonomik, kapladığı alan ve ekipman ağırlığı açılarından karşılaştırmasını vermektedir. Görüldüğü gibi kapladığı alan ve ağırlık bakımından membran teknolojisi oldukça avantajlı olabilmektedir. Amin tesisi 2 kat daha fazla alan kaplamaktadır ve ünitelerin toplam ağırlığı tek kademeli bir membran ünitesinin yaklaşık 8 katıdır [1].

Çizelge 1. 3 : Açık denizde platform üzerine kurulacak doğal gaz ayırma tesislerinin karşılaştırılması [1].

Ayırma Yöntemi	İşletme Masrafı	Sermaye	Gerekli Alan	Ağırlık
Tek kademeli membran	1	1	1	1
Membran-DEA absorpsiyonu hibrit	0.44	4.6	1.19	5.39
İki kademeli membran	0.85	1.43	1.65	1.47
DEA absorpsiyonu	0.087	6.36	1.96	8.1

Membranların birçok avantajı olması, onları ekonomik pazarda da pay sahibi yapmaktadır. Günümüzde sentetik membran satışının yıllık 2 milyar doların üzerinde olduğu düşünülmektedir. Bu sayının membran yatırımının sadece %40'ını oluşturduğu düşünülürse membran endüstrisinin yaklaşık 5 milyar dolarlık bir pazar olduğu söylenebilir. Bu pazar her yıl %24 büyümektedir. Gaz ayırma membranları ise 455 milyon dolar ile pazarın %24'ünü oluşturmaktadır [7].

En genel anlamıyla membran, iki fazı birbirinden ayıran ve bazı kimyasal bileşenlerin taşınımını engelleyen bariyerdir. Bir membran homojen, heterojen, simetrik, asimetrik yapıda veya katı, sıvı, yüklü, pozitif veya negatif yüklü, iki kutuplu olabilir. Bir çok membran prosesi basınç farkını sürücü güç olarak kullanır, fakat membranlarda sürücü güç basıncın yanında konsantrasyon, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkı olabilir [8]. Ayrıca ayırdıkları maddelerin boyutlarına

göre ve fazlarına göre de membranlar sınıflandırılabilir. Gaz ayırma membranlarında taşınım konsantrasyon ya da kısmi basınç farkı sürücü gücü altında gerçekleşir.

Gaz ayırma membranları polimer, karbon, zeolit, seramik gibi malzemelerden üretilirler [9]. Endüstriyel olarak yaygın olarak kullanılan polimer membranlardır. Selüloz asetat, polisülfon, polikarbonat ve poliimid gibi ticari olarak satılan polimer membran türleri mevcuttur. Genel olarak polimer membranlarda taşınım 5 adımda gerçekleşir [7]. Bunlar sırasıyla;

1. Üst akım bileşiminden sınır tabakaya difüzyon,
2. Gaz moleküllerinin polimer membrana adsorpsiyonu,
3. Gazların polimer membran kalınlığınca difüzyonu (bu adım en yavaş adım olduğundan belirleyici adımdır),
4. Membrandan düşük basınçtaki tarafa desorpsiyon,
5. Sınır tabakadan alt akıma difüzyon.

Gözeneksiz (yoğun) polimerik membranlarda geçirgenlik 1866 yılında Graham tarafından çözünürlük (ya da sorpsiyon)-difüzyon modeli ile açıklanmıştır. Bu açıklamada geçirgenlik katsayısı ($P = \text{cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s cm-Hg}$), bir gaz molekülünün difüzyon katsayısı ($D = \text{cm}^2/\text{s}$) ile çözünürlük katsayısının ($S = \text{cm}^3\text{-gaz/cm}^3\text{-polimer cm-Hg}$) çarpımı olarak ifade edilmiştir.

$$P_A = D_A S_A \quad (1.1)$$

Çözünürlük ise yerel konsantrasyonun (C) ve basıncın (P) bir fonksiyonu olarak tanımlanabilir.

$$S = \frac{C}{p} \quad (1.2)$$

Polimerik membranlar difüzyon katsayılarındaki farktan ötürü (D_A/D_B) veya çözünürlük katsayılarındaki farktan ötürü (S_A/S_B) seçici olabilirler. Genel anlamda seçicilik ise bu iki seçiciliğin çarpımı olarak ifade edilir [7].

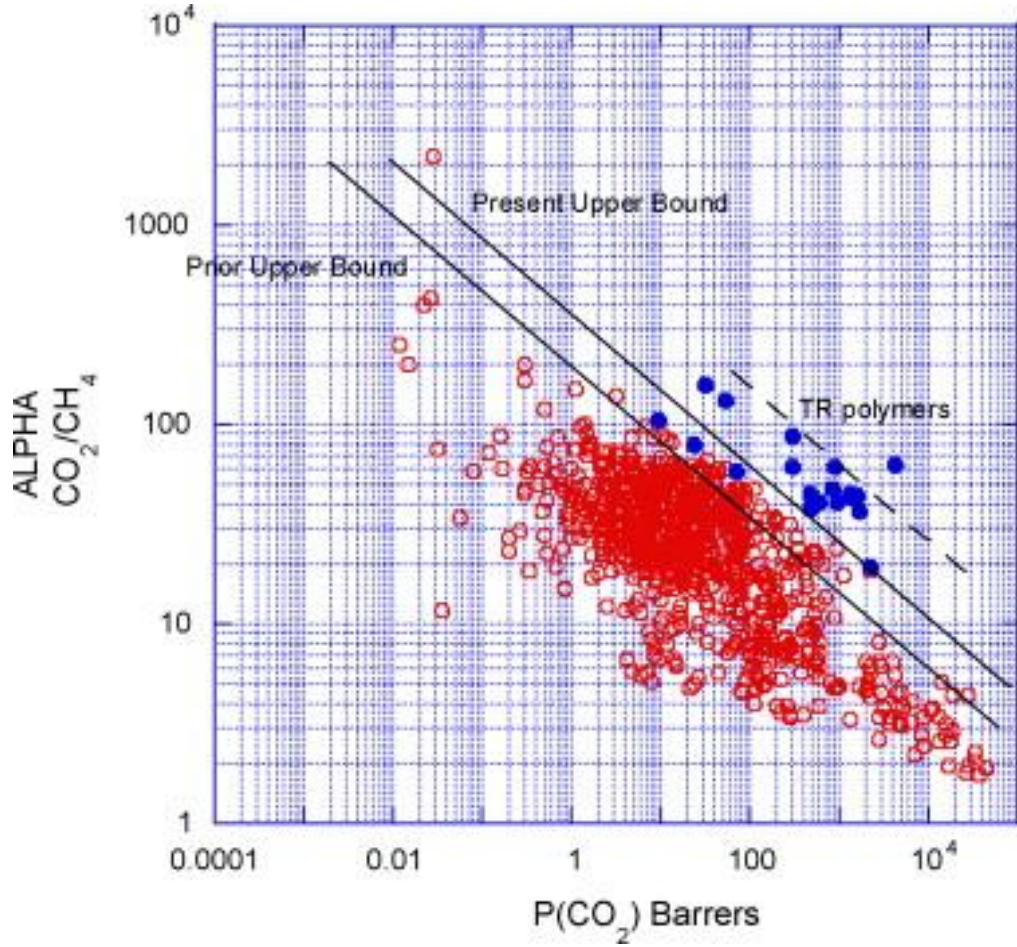
$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (1.3)$$

Membranların ticari olarak kullanılabilmesi ve var olan teknolojilerle rekabet edebilmeleri için geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin yüksek olması gerekir. Ayrıca termal, mekanik, kimyasal olarak da dayanıklı ve kolay işlenebilir olmaları uygulanabilirlik açısından önem taşımaktadır. Ayırma performansları üst düzey

olmasına rağmen birçok membran işlenebilir olmadığından endüstriyel anlamda kullanılabilir olmaktan uzaktır.

Polimerik bir membranın ayırma performansını belirleyen geçirgenlik ve seçicilik arasında bir alış-veriş vardır. Membranın geçirgenliği arttırmak istenirken seçicilik düşer, seçiciliği arttırmak istenirken geçirgenlik düşer. Ticari olarak kullanılabilir bir membranın bu iki özelliği arasındaki ilişkinin iyi olması gerekir. Robeson CO₂/CH₄ gaz çifti için bu ilişkiyi 1991’de hazırladığı seçicilik-geçirgenlik grafiği ile göstermiştir [10]. CO₂/CH₄ seçiciliği CO₂ geçirgenliğine karşı grafiklendiğinde bilinen polimerlerin ayırma performanslarının bir üst sınır doğrusu altında kaldığı görülmüştür. Araştırma-geliştirme çalışmaları sonucunda zaman içinde membran performanslarının yükselmesiyle bu doğru da yükselmiştir ve 2008 yılında Robeson üst sınır doğrusunu güncellemiştir. Birçok polimerik malzeme bu eğrilerin altındayken bir kısmı 1991’deki üst sınır eğrisini geçebilmişlerdir. Isıl olarak yeniden düzenlenmiş (TR) polimerlerin dışında ise hiçbir membran yapısı 2008’deki üst sınır eğrisini aşamamıştır [11].

Poliimidler CO₂/CH₄ gaz çifti için yüksek geçirgenlik ve iyi seçicilik değerlerine sahip polimerlerdir. Ayrıca iyi termal ve kimyasal dayanıklılıklarının yanında çok ince ayırıcı tabakaya sahip asimetric membran yapısında da kolaylıkla hazırlanabilirler [12]. Bir dianhidrit ve bir daiminin polikondenzasyon reaksiyonu ile oluşan poliimidler, monomer yapıların çeşitliliği sayesinde farklı ayırma performanslarına sahip çok sayıda poliimid oluşturabilirler [13]. Bu gibi avantajları sayesinde endüstride en çok kullanılan selüloz asetat (CA) için alternatif oluştururlar. Nitekim Baker [14] doğal gaz saflaştırma işleminde poliimidi, selüloz asetat yerine kullanarak, alandan %40, kompresör gücünden %35 tasarruf etmiştir. Ayrıca poliimid membranların metan kaybı %75 daha azdır.



Şekil 1. 1 : CO₂/CH₄ ayırma için Robeson'un hazırladığı seçicilik-geçirgenlik grafiği ve polimer üst sınır doğrusu [11].

Yüksek seçicilik ve geçirgenlikleri ile avantajlı gibi gözükten poliimidlerin üstesinden gelinmesi gereken bazı sorunları da mevcuttur. Örneğin Matrimid 5218 poliimidi 7.5 bar basınç altında CO₂ geçirgenliğinde %33, CO₂/CH₄ seçiciliğinde ise %20 gibi ciddi bir düşüş yaşarken, aynı gazlar için 10 atm besleme basıncı gibi daha yüksek bir basınçta selüloz asetat çok daha az bir düşüşe izin vermiştir [15]. Bu davranım literatürde plastizasyon ya da plastikleşme olarak adlandırılmaktadır. Polimidlerin plastizasyon basınçlarının selüloz asetatlarla kıyasla çok daha düşük olduğu birçok çalışmadan bilinmektedir [16-17]. Ticarileştirme çalışmalarının selüloz asetata kıyasla geriden takip etmesi sonucu ekonomik olarak da poliimidler dezavantajlı konumdadırlar.

Sorunlarına rağmen poliimid membranların önümüzdeki yıllarda aktif olarak çalışma konusu olacağına şüphe yoktur. Modifiye edilmiş poliimidler, zeolit, karbon elek ve metal organik kafes gibi seçici inorganik tanecikler içeren karışık matrisli kompozit

poliimid membranlar ve poliimid harmanlar, saf poliimidlerin var olan üstün ayırma performanslarını daha iyi bir noktaya getirebilirler. Bu tezin odağı zeolit-poliimid karışık matrisli membranlar olacaktır.

Karışık matrisli poliimid membranlarda karşılaşılan en önemli sorunlardan bir tanesi inorganik faz olan zeolit ile organik faz olan poliimid arasındaki uyumsuzluktur. Bu uyumsuzluk iki farklı şekilde ortaya çıkmaktadır. Birincisi zeolit ile polimer arasındaki taşınım özellikleri uyumlu olmalıdır, diğer bir deyişle adsorplanan gaz moleküllerinin polimer içerisindeki geçirgenliği zeolit içerisindeki geçirgenliğinden düşük olmalıdır. Aksi takdirde, moleküller daha hızlı geçebilecekleri polimer fazı tercih etmekte ve zeolit inert bir katkı maddesi gibi davranmaktadır [18]. İkincisi zeolit faz ile poliimid faz arasında iyi bir yapışma elde edilmeli ve bu iki faz arasında boşluk olmamalıdır. Poliimid gibi yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip camsı polimerlerde zeolit ile polimer arasındaki boşluk oluşumu aşılması gereken bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır [19].

Bu çalışmanın esas amacı metandan karbon dioksitin ayrılmasına yönelik Robeson grafiğinde üst sınır doğrusunun üzerinde performans gösteren üç bileşenli kompozit membranlar üretmektir. Bu bileşenler; sürekli faz görevi görecektir poliimid (6FDA-DAM), dağıtılmış faz görevi görecektir zeolit (SAPO-34), ve bu iki faz arasında meydana gelmesi beklenen ve boşluk oluşumuna sebep olan uyum sorununu giderecek düşük molekül ağırlıklı katkı maddesi olan uyumlaştırıcı (2,4,6-triaminoprimidine (TAP))'dır. Uyum sorununu gidermesinin yanında TAP'dan beklenen bir diğer işlev, poliimid faz ile zeolit faz arasındaki geçirgenlikleri aynı mertebeye çekmesidir. Literatürde üçlü karışık matrisli membranlar üzerine yapılmış olan az sayıda çalışma kullanılan uyumlaştırıcının polimer üzerinde antiplastizasyon etkisi yaptığını ve polimerin geçirgenliklerini düşürdüğünü göstermiştir [20-32]. Çalışmanın bir diğer amacı ise yüksek molekül ağırlığında poliimid sentezlemek ve bu sayede dayanıklılığı yüksek membranlar hazırlayabilmektir. Sentezlenen yüksek molekül ağırlığının TAP'ın antiplastizasyon özelliği üzerine etkisi de bu çalışmada incelenecektir. Ayrıca farklı çözücülerin membran hazırlama koşullarına etkisi de bu tez kapsamında incelenecektir. Hazırlanan membranların karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termal Gravimetik Analiz (TGA) ve gaz geçirgenlik ölçümleri ile karakterize edilecektir.

Poliimidin karakterizasyonu için ise FTIR ve GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) kullanılacaktır.

Tezin devamında, önce konu ile ilgili literatür bilgisi Bölüm 2’de, yapılan deneysel çalışmanın ayrıntıları Bölüm 3’te, çalışmanın sonuçları ve değerlendirilmesi Bölüm 4’te ve çalışma sonunda varılan sonuçlar ile devamında yapılacak alışmalar Bölüm 5’te sunulacaktır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Geleneksel polimer membranlar, gaz moleküllerinin membran filmlerinden difüzyonlarının farklı olmasından dolayı seçici davranış gösterirler. Bu seçici davranışın geçirgenlikler arttıkça düştüğü bilinmektedir. Aynı şekilde geçirgenliklerin azalmasıyla da seçicilikler artmaktadır. Bu eğilim malzemelerin ayırma performansları için bir üst sınır limitinin olduğunu göstermektedir. Bu üst sınır He, H₂, O₂, N₂, CH₄ ve CO₂ gibi gazların bazı ikili kombinasyonları için 1991’de ve 2008’de Robeson tarafından, 1999’da Hirayama ve arkadaşları tarafından, 2004 de Park ve arkadaşları tarafından, 2007’de ise Cong ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir [10, 11, 33-35]. Üst sınır doğruları bilinen polimerik membranların ulaşabildiği en iyi ayırma performansını göstermektedir. Bu sınırı aşabilmek için araştırmacılar karışık matrisli kompozit yapıları membranlara yönelmişlerdir. Bu bölümde genel membran ve membranlı gaz ayırma literatürü verilmeyecektir. Bu konuda literatürde çok sayıda inceleme makalesi bulunmaktadır [36,39,45,53]. Bu tezin konusu poliimid esaslı üç bileşenli karışık matrisli membranlar olduğu için bu bölümde önce karışık matrisli membran literatürü, özellikle zeolit katkılı karışık matrisli membran çalışmaları özetlenecektir. Daha sonra poliimid sentezi konusunda bilgi verilecektir.

2.1 Karışık Matrisli Kompozit Membranlar

Karışık matrisli kompozit membranlar sürekli bir faz olarak polimerin kullanıldığı, dağılmış faz olarak da katı tanecikler kullanılan malzemeler olarak tanımlanabilir. Literatürde kompozit karışık matrisli membranlar hazırlamada sürekli faz olarak çok sayıda polimer kullanılmıştır. Poliasetilen, amorf Teflon® AF, geleneksel camsı polimerler ve kauçuksu polimerler kullanılan bazı polimer çeşitleridir. Polimerin içinde dağılacak katı tanecikleri için ise karbon nanotüp, karbon moleküler elek, zeolit, metal organik kafes (MOF) gibi gözenekli, ve silika, TiO₂ gibi gözeneksiz olmak üzere çeşitli yapılar kullanılmıştır [37]. Gözenekli ve seçici katı taneciklerini kullanmaktaki amaç polimerin ayırma performansını geliştirerek membranı Robeson

üst sınırının üzerine çıkarabilmektedir. Ayrıca iki malzemenin beraber gösterecekleri ayırma performanslarının ayrı ayrı haldeyken gösterdiklerinden daha iyi olması diğer bir beklentidir [36].

Karışık matrisli membranlar hazırlanırken iki fazın da aynı gaz için seçici olması gerekir. İnorganik katkının polimer faza göre daha üstün seçiciliği ile polimer fazın işlenebilirlik özellikleri bir araya getirilerek üst sınırın üzerine çıkmak amaçlanmıştır [38]. Elde edilecek kompozit membranın ayırma özelliklerini önceden tahmin edebilmek önemlidir ve bazı modeller sayesinde geçirgenlikler hesaplanabilmektedir. Kompozit malzemelerin dielektrik özelliklerini hesaplamak için geliştirilen Maxwell modeli kompozit membranların geçirgenliklerini hesaplamakta da kabul edilmiş yaygın bir modeldir. Karışık matrisli kompozit membranlar için Maxwell modeli şu şekilde yazılabilir [38]:

$$P = P_s \left[\frac{P_d + 2P_s - 2\phi_d(P_s - P_d)}{P_d + 2P_s + \phi_d(P_s - P_d)} \right] \quad (2.1)$$

P: Geçirgenlik (Barrer),

P_s: Sürekli (polimer) fazın geçirgenliği (Barrer),

P_d: Dağılmış (inorganik) fazın geçirgenliği (Barrer),

Φ_d: Dağılmış (inorganik) fazın hacimsel oranı

Literatürde karışık matrisli kompozit membranlarda en sık kullanılan dolgu malzemeleri zeolitlerdir. Bu çalışmada da dolgu malzemesi olarak zeolit kullanılmıştır. Bu nedenle bu bölümde özellikle zeolit-polimer karışık matrisli membran çalışmaları detaylı özetlenecektir.

2.1.1 Zeolit-polimer karışık matrisli membranlar

Zeolitler, üç boyutlu, hidratlı alüminasilikat kafes yapılardan oluşmuş ve kristal içi kanal ve boşluklara sahip kristal yapılardır. İlgi çekici fiziksel ve kimyasal yapılarının yanında sahip oldukları farklı gözenek açıklıkları ve kanalları sayesinde yüksek serbest hacimler ve boşluklar oluşturarak üstün adsorpsiyon ve difüzyon özellikleriyle öne çıkarlar. Zeolitlerin şekil seçicilikleri ve özgün adsorpsiyon seçicilikleri ile polimerlerin kolay işlenebilir özellikleri birleştirilebilir. Oluşacak kompozit membranların gaz taşınım özellikleri zeolit yapısal özellikleri ile yoğun polimer yapısının özelliklerine bağlı olacaktır. Zeolit parçacıkları genellikle ayrılmak

istenen gaz çiftlerinden birine karşı moleküler elek gibi davranır. Zeolit gözenekleri içerisine giremeyen gaz moleküllerinin, zeolit taneciklerinin etrafını dolaşarak polimer fazda daha uzun bir yoldan gitmek zorunda kaldığından, geçirgenliği düşer ve böylece gaz çifti için seçicilik artmış olur. Bu yüzden uygun zeolit seçimi kompozit membran hazırlamada büyük önem taşır [39].

Moleküler elek yapıdaki zeolitler kauçuksu veya camsı polimerlere katılabilirler. Kauçuksu polimerlerle zeolitler arasındaki arayüzey uyumu zincirlerin rahat hareketlerinden dolayı camsı polimerlere nazaran çok daha iyidir. Camsı polimerlerle zeolit arasında ise uyum sorunu olduğundan dolayı seçici olmayan boşluklar oluşabilir.

Clarizia ve arkadaşları, polidimetilsiloksan (PDMS) polimerine silikalit-1 ve NaX zeoliti katmışlardır. Dolgu malzemelerini %15, 30 ve 50 oranında değiştirirken, membranların gaz geçirgenlik ölçüm sıcaklıklarını da 15, 35 ve 65°C olarak değiştirmişlerdir. CO₂ geçirgenlikleri artan sıcaklıkla artarken, artan silikalit-1 miktarıyla azalmış ve CO₂/CH₄ seçicilikleri ise tam ters bir davranım göstererek sıcaklıklar artarken azalmış, silikalit-1 miktarı artarken ise artmıştır. PDMS/NaX membranlarında sıcaklık silikalit-1 katkılı olanlara benzer bir etki yaratırken, zeolit katkısı düşen geçirgenliklere rağmen seçicilikleri değiştirmek için yeterli olmamıştır. Bu çalışmada silikalit-1'in moleküler elek işlevi yapabildiği fakat NaX'in gözeneklerinin polimer zincirleri tarafından doldurulduğundan aynı işlevi yapamadığı düşünülmüştür [40].

Duval ve arkadaşları [41] polidimetilsiloksan (PDMS), etilen-propilen kauçuğu (EPDM), polikloropren (PCP) ve nitril bütadien kauçuğu (NBR) gibi ayırma performansları üst sınır eğrisinin çok altında olan kauçuksu polimerlere zeolit olarak silikat-1, 13X, KY, 3A, 4A, 5A gibi zeolitler ve karbon moleküler elek eklemişlerdir. Silikat-1, 13X ve KY gibi zeolitler polimerlerin CO₂/CH₄ ayırma performanslarını ticari olarak kullanılan selüloz asetat, polisülfon (PS), polietersülfon (PES) gibi membranların değerlerine yaklaştırmıştır. Zeolit 3A, 4A ve 5A gibi bazı zeolitler ise geçirgenlikleri düşürmüş fakat seçicilikleri değiştirmemiştir. Bunun sebebinin hidrofilik yapısı nedeniyle bu zeolitlerin kanallarının su molekülleri ile tıkalı olduğu düşünülmüştür. Karbon moleküler elekler ise sonu kapalı gözenekleri nedeniyle membranların ayırma performanslarında bir iyileştirme gerçekleştirememişlerdir.

Tantekin ve arkadaşları silikalit-PDMS kompozit membranları üzerinde silikalit-1 tanecik boyutunun etkisini inceledikleri çalışmada silikalit-1 0.1, 0.4, 0.7, 0.8, 1.5 ve 8 μm boyutunda tanecikler içeren membranlar hazırlamışlardır. O_2 , N_2 ve CO_2 gazları için yapılan ölçümlerde tanecik boyutunun artmasıyla membranların geçirgenliklerinin de arttığı, seçiciliklerin ise tanecik boyutundan fazla etkilenmediği görülmüştür [42]. Geçirgenliğin tanecik boyutunun küçülmesi ile azalması, zeolit-polimer arayüzeyinde polimerden farklı geçirgenlik özelliğine sahip üçüncü bir fazın varlığına bağlanmıştır.

Way ve arkadaşları polifosfazen (PPZ) kauçuksu polimerine CO_2 etkileşimini arttırması için %74 metoksi etoksi etanol, film özelliklerinin iyi olması için % 24 metoksi fenol ve çapraz bağ yapımı için % 2 alil fenol eklemişlerdir. Kompozit yapı elde etmek için ise modifiye ettikleri bupolimere SAPO-34 ve ALPO moleküler elek yapılarını ilave etmişlerdir. Besleme bileşimi, sıcaklık gibi parametrelerin PPZ/SAPO-34 ve PPZ/ALPO membranların ayırma performansları üzerine etkisini incelemişlerdir. 22°C de hazırladıkları membranlarda saf PPZ membranın CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 seçicilikleri sırasıyla 42 ve 15.3'den, SAPO-34 ilavesiyle birlikte 53 ve 17.5'e çıkmıştır. -15°C 'de hazırladıkları membranda ise CO_2/CH_4 seçiciliği 40'dan 57'e çıkmıştır. Adsorpsiyon katsayısının CO_2 gazı için diğer gazlara kıyasla artması veya N_2 ve CH_4 gazlarının difüzyon katsayısının CO_2 gazına kıyasla azalması bu durumu açıklamakta kullanılmıştır. ALPO taneciklerinin modifiye edilmesiyle CO_2 adsorpsiyon katsayısı 7-10 kat artmıştır. Ayrıca aynı koşullarda CO_2/CH_4 ayırımı için besleme bileşimi %66 CO_2 'den %87 CO_2 'ye çıkarıldığında seçicilikler 42.5'den 58.8'e yükselmiştir [43].

Süer ve arkadaşları sürekli faz olarak polietersülfon (PES), inorganik faz olarak da zeolit 13X ve zeolit 4A kullandıkları çalışmalarında N_2 , O_2 , CO_2 , H_2 ve Ar gazlarının geçirgenliklerine bakmışlardır. Zeolit katkısı %17 gibi düşük katkı oranında geçirgenliği düşürmüş fakat seçicilikleri fazla etkilememiştir. Katkı oranı %33 ve %50 olduğunda ise geçirgenliklerle beraber seçicilikler de artmıştır [44].

Li ve arkadaşları AgA zeoliti ve NaA zeolitleri ile PES'i belli oranlarda karıştırarak kompozit membranlar elde etmişlerdir. Her iki zeolit tipi için de geçirgenliklerin düştüğü gözlenirken, NaA zeoliti seçicilikleri etkilememiş, buna karşın AgA zeoliti

CO₂/CH₄ seçiciliklerini %20-50 katkı miktarı aralığında düzenli olarak arttırmıştır [45].

Huang ve arkadaşları nano ve mikro boyutlarda 2 farklı zeolit 4A'yi PES içine katarak N₂, O₂, CO₂, H₂, CH₄ ve He gaz geçirgenlik ve seçiciliklerini belirlemişlerdir. He dışındaki gazların geçirgenlikleri nano boyutta zeolitler için %66'ya kadar, tüm gazlarda mikro boyuttakiler için ise %44 e kadar düşmüştür. Seçicilikler ise nano boyuttaki zeolitlerde %66 ya kadar, mikro boyuttakilerde %27 ye kadar artmıştır [46].

Mahajan ve arkadaşları zeolit 4A ve polivinilasetat (PVAc) kullanarak farklı oranlarda kompozit membran hazırlamışlardır. Bu iki yapı, taşınım özelliklerinin uygunluğu ve PVAc'nin membran oluşumu sırasındaki esnek yapısı göz önüne alınarak bir araya getirilmiştir. Artan zeolit 4A miktarıyla O₂ geçirgenliği azalırken O₂/N₂ seçiciliği artış göstermiştir [47].

Öte yandan gözenekli tanecik olmamakla birlikte silika tanecikleri ile yapılan bir çalışma zeolit katkılı membranlara kıyasla oldukça farklı sonuçlar vermiştir ve burada bu çalışmadan bahsetmek te yerinde olacaktır. Merkel ve arkadaşları poli(4-metil-2-pentin) (PMP) polimeri içine çeşitli oranlarda silika tanecikleri katarak hazırladıkları membranların n-bütan/CH₄ çifti için beklenen seçicilik-geçirgenlik alış-veriş davranışının dışında bir davranış gözlemlemiştir. 25°C de, besleme basıncı 11.2 atm ve ürün basıncı 1 atm iken, %98 oranında CH₄ ve %2 oranında n-bütan besleme bileşimi kullanıldığında silika tanecikleri miktarının artması ile geçirgenlik ve seçicilikte artış elde etmişlerdir [48]. Benzer bir çalışmada He ve arkadaşları gözeneksiz silikanın tanecik boyutunu ve yüzey gruplarını değiştirerek PMP membrana farklı oranlarda katmışlardır. n-Bütan/CH₄ seçicilik ve geçirgenliği Merkel ve arkadaşlarının da rapor ettiği gibi artarken azalan tanecik boyutu ile de n-bütan seçiciliği artmıştır [49].

Wang ve arkadaşları nano boyuttaki zeolit A taneciklerini (100 nm) polisülfon (PSF) membranlara katarak O₂/N₂ gaz ayırma performanslarını incelemiştir. Zeolit A/PSF oranının %25 olduğu durumda, seçiciliğin 5.9'dan 7.7'ye, geçirgenliğin ise 1.3'den 1.8'e arttığı gözlenmiştir. Zeolit ilavesiyle hem geçirgenlik hem de seçicilik artmıştır. Zeolit A'nın ayırma performansını geliştirdiğini söylemek mümkündür. [50].

Vu ve arkadaşları zeolitlere benzer gözenekli yapıya sahip karbon moleküler elek (CMS) malzemelerin üstün ayırma performansını ve Ultem® ve Matrimid® camsı polimerlerinin işlenebilirlik özelliklerini bir araya getirmişlerdir. CMS malzemeler Matrimidin 800°C’de 2 saat pirolizi ile elde edilmiştir. Matrimidin içine artan yüzdelerde katılan CMS CO₂/CH₄ seçiciliğini 35’den 51’e çıkarırken, Ultem için 39’dan 54’e çıkarmıştır. Geçirgenlikleri ise Matrimid için 10’dan 12.6’ya çıkarırken, Ultem için 1.45’den 4.48’e çıkarmıştır. Zeolitlere göre daha az çalışılan CMS’lerin camsı polimerlerle daha iyi bir uyum yakaladığı çıkarılan sonuçlar arasında olmuştur. Ayrıca CMS’lerin ayırma performanslarının piroliz koşulları değiştirilerek çok kolayca modifiye edilebileceği belirtilmiştir [51].

Yukarıda özetlenen çalışmalardan da görüldüğü üzere polimer/inorganik kompozit membranların ayırma performansları nano boyuttaki morfolojileri ile yakından ilişkilidir. Özellikle ara yüzey morfolojileri gazların taşınımında belirleyici olabilmektedir. Şekil 2.1, ara yüzeyde gerçekleşebilecek değişik durumları göstermektedir [52] . Sarı ile gösterilen bölgeler polimer fazı gri renkle gösterilen bölgeler ise zeoliti/moleküler eleği göstermektedir.



Şekil 2. 1 : Olası ara yüzey durumları [38]

Şekil 2.1’de gösterilen birinci durum ideal durumdur ve iki faz arasında herhangi bir uyum problemi yoktur. Bu durum eşitlik 2.1 de verilen Maxwell eşitliğine uygundur.

İkinci durum zeolit ile polimer faz arasında uyum problemi olduğu durumdur. Ara yüzeyde seçici olmayan boşluklarının oluşmasına sebep olurlar. Üçüncü durumda polimer fazın zeolitle direk temas halinde olan bölgeleri polimere göre daha rijit bir yapı sergiler. Diğer bir deyişle zeolit etrafında polimere kıyasla daha az geçirgen bir tabaka oluşur. Dördüncü durumda ise tanecik etrafında katılaştan polimer zincirlerinin zeolit iç yüzeyinde bulunan gözeneklerine girerek gözenek boyutunu daraltması durumunda gerçekleşir [52].

Zeolitlerin özelliklerini etkili bir şekilde kullanabilmek için ara yüzey problemleri ortadan kaldırılmalıdır. Bu amaçla uygulanabilecek yöntemlerin bazıları aşağıdaki gibi sıralanabilir [53]:

- Membran hazırlama işlemini camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde yapmak ya da camsı geçiş sıcaklığı düşük bir polimer kullanarak hazırlama işlemini T_g 'ye yakın sıcaklıklarda yapmak bir çözüm olabilir. Bu yöntemde amaç membran hazırlama sırasında matrisin esnekliğini arttırarak gerilimi düşürmektir. Düşük uçuculuğa sahip bir çözücü bu yöntem için faydalı olabilir. Ancak Matrimid gibi bazı polimerlerde böyle bir çözücü bulma imkânı yoktur.
- Daha önce kurutma işlemine tabi tutulmuş membranı T_g üzerinde bir sıcaklıkta tekrar kurutmak.
- Polimer çözeltisine plastize edici malzeme katmak, polimerin camsı geçiş sıcaklığını düşürerek membran hazırlama esnasında zincirlerin hareketini göreceli olarak arttıracaktır.
- Taneciklerin yüzeyini bir bağlama ajanı kullanarak modifiye etmek; zeolitlerin yüzeyinde bulunan hidroksil grupları silan grupları ile bağlanabilirler, diğer taraftan silan gruplarının açıkta kalan reaktif grupları da polimerle etkileşime girerler. Böylece silan polimer ve zeolit ara yüzeyindeki yapışmayı artırır.
- Membranları eritme yöntemi kullanarak hazırlamak.
- Membran dökme işlemini yoğun sıvı yüzeyi üzerinde yaparak normalde sert bir yüzey üzerinde döküldüğünde oluşacak gerilim engellenebilir ve gerilim bir yere yönelmek yerine her yöne eşit bir şekilde dağılırarak ara yüzey boşlukları oluşması engellenebilir.

- Poliimid siloksan gibi bazı kopolimerler kullanmak; polimerin kauçuksu kısmının inorganik tanecikle arasındaki etkileşimi arttırabilir ve iyi bir yapışma sağlayabilir.
- Zeolit taneciklerinin yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarını metil gruplarıyla değiştirerek polimer ile kuvvetli etkileşim kurabilecek zeolit yüzeyleri elde etmek; polimer çözeltisi su gibi çözücü olmayan bir ortama daldırıldığında su genellikle membrana difüze olur ve nükleasyon yoluyla faz ayrımı gerçekleşir. Zeolit hidrofilik yapıda olduğundan, su molekülleri zeolit yüzeyi tarafından çekilir ve daha önce absorblanmış su molekülleri adsorblanmış katmanda genişleyerek zeolit etrafında konsantrasyonunu arttırır. Kritik su konsantrasyonunda faz ayrımı gerçekleşir ve polimer fazı zeoliti çevreleyerek ara yüzey problemini ortadan kaldırır.
- Hem organik hem de inorganik fazı hidrofobik malzemelerden seçmek; böylelikle iki hidrofobik malzeme birbirine daha fazla ilgi duyar ve ara yüzey sorunu giderilebilir.
- Boyutlandırma tekniği ile modifiye edilmiş parçacıklar kullanmak; polivinilpirolidon gibi bir boyutlandırma ajanı parçacık yüzeyinde biriktirilir ve parçacık yüzeyi kaplanmış olur. Yeni parçacık yüzeyi hem kimyasal olarak daha aktif hale getirilir.
- Literatürde ilkleme olarak bilinen inorganik parçacığın yüzeyini polimer çözeltisiyle ön işlem uygulayarak çok ince bir polimer tabakası ile kaplamak.
- Organik ve inorganik fazın yanına üçüncü bir düşük molekül ağırlıklı katkı maddesi ilave etmek; uyumlaştırıcı olarak ta adlandırılan bu katkı maddeleri polimer ve zeolit arasında zayıf hidrojen bağları oluşturarak daha iyi bir yapışma sağlayabilirler.

2.1.2 Üç bileşenli zeolit-polimer karışık matrisli membranlar

Polimer yapılara eklenen düşük molekül ağırlıklı katkı maddeleri polimerin camsı özelliklerini düşürmektedir. Fakat bazı katkı maddeleri bunu yaparken aynı zamanda çekme kuvvetini arttırır ve uzama miktarını azaltır. Bu malzemeler literatürde plastize edici malzemeler olarak anılmaktadır. Plastize edici katkıların aksine bazı katkıların düşük miktarlarda ilavesi, çekme kuvvetini arttırırken kopma uzama noktasını azaltırlar. Bu tür malzemeler ise antiplastize edici malzemelerdir [20,21].

Bu tip malzemeler tıpkı plastize edici malzemeler gibi T_g 'leri düşürürler fakat segmentel hareketleri arttırmazlar. Polimerlerin yapısındaki yan zincir gruplarının esnekliğinden ve ana zincirin dönmesinden kaynaklanan ikincil zincir hareketlerini baskı altına alırlar ve malzemenin sertliğini arttırırlar [22,23].

Antiplastize edici malzemeler, polimerlerin seçicilik ve geçirgenlikleri arasındaki alışverişi kısmi serbest hacmi azaltarak ve segmentel hareketleri engelleyerek düzenleyebilirler. Antiplastize edici katkılar geçirgenlikleri düşürürken seçicilikleri arttırırlar. Ancak seçilecek polimer ve katkı maddesi alış-verişin verimi açısından oldukça önemlidir. Maeda ve Paul, PS ve poli(fenilen oksit) polimerlerinin gaz taşınım, kısmi serbest hacim özelliklerini raporladıkları çalışmada antiplastize edici madde olarak 4,4'-diklorodifenil sülfon (DDS), n-fenil-2-naftilamin (PNA) ve trikresil fosfat (TCP) kullanmıştır. %30 a kadar yapılan antiplastize edici madde katkılarında difüzyon katsayısında $DDS < TCP < PNA$ sırasında olmak üzere düşme görülmüştür. He, CO₂ ve CH₄ geçirgenlikleri de tüm katkılar için azalmıştır [23-25].

Trevino ve Paul yaptıkları çalışmada katkı olarak kullandıkları naftalen, bisfenol ve fluoren türevlerinin polisülfon (PSF) üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Naftalen türevi katkıların bazı gaz çiftleri için seçicilikleri yükselteceklerini, bisfenol türevi katkıların kendi aralarında ve polimer ile hidrojen bağları kurabilecek fonksiyonel gruplara sahip olduklarını ve dolayısıyla ayırma özelliklerini iyileştirebileceklerini, fluoren türevlerini ise fluoren bisfenol (FBP)'ün sahip olduğu yüksek seçicilik ve geçirgenlik özelliklerinin polimer içinde katkı olarak kullanıldıklarında da işe yarayabileceğini öngörmüşlerdir. Çalışmanın sonucunda %10-40 kütlece katkı ilavelerinde camsı geçiş sıcaklıklarında (T_g) ve serbest hacimlerde (FFV) azalma meydana gelmiştir. Ayrıca Gordon-Taylor eşitliği kullanılarak camsı geçiş sıcaklıkları hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Katkılı membranların seçicilik performansları ise hemen hemen çalışılan bütün membranlarda gelişme göstermiştir [21].

Yong ve arkadaşları polimer olarak Matrimid ve zeolit olarak 4A kullanarak hazırladıkları membranların ara yüzey boşlukları içerdiğini ve bu boşlukların seçici olmayan kanallar yaratarak ayırma performansının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu durumu ortadan kaldırmak adına iki faz arasına girebilecek düşük molekül ağırlıklı katkı olarak 2,4,6-triaminopirimidine (TAP) ilave etmişlerdir. TAP'ın Matrimid ve

zeolit 4A ile zayıf hidrojen bağları kurduğunu FTIR analizi ile belirlemişler ve daha sonra bu membranların kesitlerini SEM ile görüntüleyerek arayüzeyde boşlukların olmadığını göstermişlerdir. Boşlukların ortadan kalkması sonucu %21 TAP katkılı hazırladıkları membranların CO₂/CH₄ seçiciliklerinde 500 kat artış elde etmişlerdir [26].

Larocca ve Pessan, polieterimid (PEI) üzerindeki antiplastizasyon etkisini incelemek üzere yaptıkları çalışmada katkı olarak PNA, 2,6-di-tert-bütil p-kresol (BHT), 4,4'-isopropiliden 2,6-di-bromofenol (TBBPA) ve 4,4'-hekzaflor-isopropilidien-difenol (HFBPA) kullanmışlardır. %5-45 oranında kullandıkları antipastize edici maddeler membranların T_g geçiş sıcaklığı değerini (polimer zincirindeki ikincil grupların hareketinden kaynaklanan ısı geçiş) arttırırken, kısmi serbest hacimlerini, CO₂ adsorplama kapasitelerini ve gaz geçirgenlik katsayılarını azaltmıştır. PEI ve katkı arasındaki etkileşimin yüksek olması için ise katkının küçük moleküllerden oluşması ve düşük serbest hacme sahip olmaları gerektiği sonucuna ulaşmışlardır. Ayrıca antiplastize edici malzemenin yüksek konsantrasyonlarda membran içinde bulunması halinde aralarında kümelenmeler meydana gelerek plastizasyon etkisi yaratabileceğini belirtmişlerdir [20].

Şen ve arkadaşları polikarbonat (PC) membranların ayırma özelliklerini geliştirmek için bazı düşük molekül ağırlıklı katkı maddelerini antiplastizasyon ajanı olarak kullanmışlardır. %1-10 gibi düşük yüzdelerde kullandıkları bu katkılar p-nitroanilin (pNA), 4-amino 3-nitro fenol (ANP), 2-hidroksifenol (catechol) and 2-hidroksi 5-metil anilin (HMA)'dır. Bu katkılar seçerken PC ile aralarında hidrojen bağı yapacaklarını düşünmüşler ve artan katkı konsantrasyonları ile birlikte FTIR sonuçlarında amin gerilme piklerinin yüksek frekansa doğru ve amin eğilme piklerinin düşük frekansa doğru kaydığını gözlemlemişlerdir. Bu farklılaşma aralarında kurulan hidrojen bağlarını göstermiştir. Farklı katkıların aynı oranlarda kullanılmalarına rağmen DSC analizlerinde farklı T_g'ler vermesini ise PC ile katkı arasındaki etkileşim ile yorumlamışlardır. Katkılı polimerin T_g'sine PC'nin T_g'sine ne kadar yakınsa aralarındaki etkileşimin o kadar yüksek olacağını düşünmüşlerdir. Membranların seçicilik özellikleri ise düşük katkılarda dahi gelişmiştir ve O₂/N₂ gaz çifti için pNA katkısında Robeson üst sınır eğrisinin üzerine çıkmıştır [27].

Vidotti ve arkadaşları PNA, HFBPA gibi düşük molekül ağırlıklı katkıların polietersülfon (PES) üzerinde olan etkilerini incelemiştir. PNA, HFBPA ve PES'in çözünürlük parametreleri arasındaki farkın 5 J/cm^3 den az olmasının aralarında iyi bir etkileşim olduğunu gösterdiğini kabul etmişlerdir. Buna göre PNA-PES uyumu HFBPA-PES uyumundan daha kuvvetli çıkmıştır. Buna paralel olarak PNA katkısı HFBPA'ye göre su buharı geçirgenliklerini daha fazla azaltmıştır. Aynı zamanda PNA kısmi serbest hacimleri daha fazla düşürmüş ve elastik modülü daha fazla arttırmıştır. Her iki katkı da T_g 'leri azaltma yolunda sonuç vermiştir [28].

Daha önce yaptıkları çalışmaya paralel olarak Şen ve arkadaşları pNA'ı en etkili antiplastizasyon ajanı olarak seçmişlerdir ve pNA-PC'a Zeolit 4A ilave ederek membranların gaz ayırma özelliklerini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Çalışmada zeolit 4A oranı %5-30 (w/w), pNA oranı %1-5 (w/w) arasında değiştirilmiştir. pNA/PC membranlarda geçirgenlikler azalmış ve seçicilikler artmıştır. Aynı şekilde PC/Zeolit 4A membranlarında da geçirgenlikler azalmış ve seçicilikler artmıştır. Hazırladıkları PC/pNA/Zeolit 4A membranların ise literatürde gösterilen benzer çalışmalardaki sonuçlara uygunluk gösterdiğini, pNA'nın organik ve inorganik faz arasındaki yapışma problemini ortadan kaldırdığını düşen geçirgenlik, artan seçicilik ve karakterizasyon çalışmalarıyla göstermişlerdir. Gerçekleştirdikleri DSC analizleri PC ve zeolit 4A arasında bir etkileşim olmadığını fakat pNA'nın ortama girmesiyle düşen T_g 'ler ile birlikte etkileşimin de gerçekleştiğini göstermişlerdir [29].

Karatay ve arkadaşları saf PES membranlarının gaz ayırma performanslarını arttırmak için HMA ve SAPO 34 katkılı kompozit membranlar hazırlamışlardır. SAPO 34 zeolitinin kinetik yarıçapı CH_4 ve CO_2 moleküllerinin kinetik yarıçapının arasında kaldığından zeolitinin moleküler elek özelliklerini kullanabileceklerini, HMA'nın ise iki faz arasında zayıf hidrojen bağları kurarak yapışma sorununu ortadan kaldıracığını öngörmüşlerdir. HMA ve SAPO-34'ü sırasıyla ağırlıkça % 4, 7, 10 ve 20 oranlarında eklemişlerdir. SEM analizleri ara yüzeyde yapışma problemlerinin giderildiğini göstermiştir. Gaz geçirgenlik sonuçları ise kompozit membranların gaz ayırma performanslarının iyileştiğini göstermiştir [30].

Erpek yaptığı çalışmada 3 farklı poliimid (6FDA-mMPD, 6FDA-ODA ve 6FDA-DAM), 2 farklı zeolit (4A ve SAPO-34) ve düşük molekül ağırlıklı katkı olarak da 2,4,6-triaminoprimidin kullanmıştır. Tüm membranlarında %20 (w/w) zeolit katkısı

kullanılmıştır. CO₂/CH₄ seçiciliği 6FDA-mMPD/4A membranlarda %33, 6FDA-ODA/4A membranlarda %66 artmıştır. Zeolit 4A yerine SAPO-34 kullanılan membranlar ise sırasıyla %60 ve %80 artış sağlamıştır. 6FDA-DAM membranlarda ise düşük molekül ağırlıklı katkı maddesi kullanmıştır ve kütlece %2 TAP içeren 6FDA-DAM membranların CO₂/CH₄ seçiciliği 3.6 katına çıkmıştır. Bu membrana %20 oranında zeolit 4A ilave edildiğinde seçicilik 4.1 kat, SAPO-34 ilave edildiğinde ise 4.8 kat daha artmıştır [31]. Benzer bir çalışma yapan İshakoğlu çalışmasında TAP miktarını arttırarak SAPO-34 ile 6FDA-DAM arasındaki uyumu arttırmayı hedeflemiştir ve farklı sıcaklıklar deneyerek içeride kalan çözücünün etkisini de incelemiştir. Buna göre 80°C yerine 150 °C’de kurutulan membranların geçirgenlikleri düşerken seçicilikleri ciddi bir artış kaydetmiştir. %4 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı membranın seçiciliği 268 ve CO₂ geçirgenliği 5.9 Barrer olarak rapor edilmiştir [32]. Enver ve İshakoğlu’nun çalışmalarında sentezlenmiş olan 6FDA-DAM polimidinin molekül ağırlığı yaklaşık 35000-45000 Dalton aralığında olduğundan hazırlanan karışık matrisli membranların mekanik dayanıklılığı saf 6FDA-DAM membranlara kıyasla düşük olmuş bu durum geçirgenlik ölçümleri sırasında bazı zorluklar yaratmıştır. Bu nedenle bu tezde öncelikle daha yüksek molekül ağırlığında poliimid sentezlenmesi hedeflenmiştir.

2.2 Poliimid Sentezi

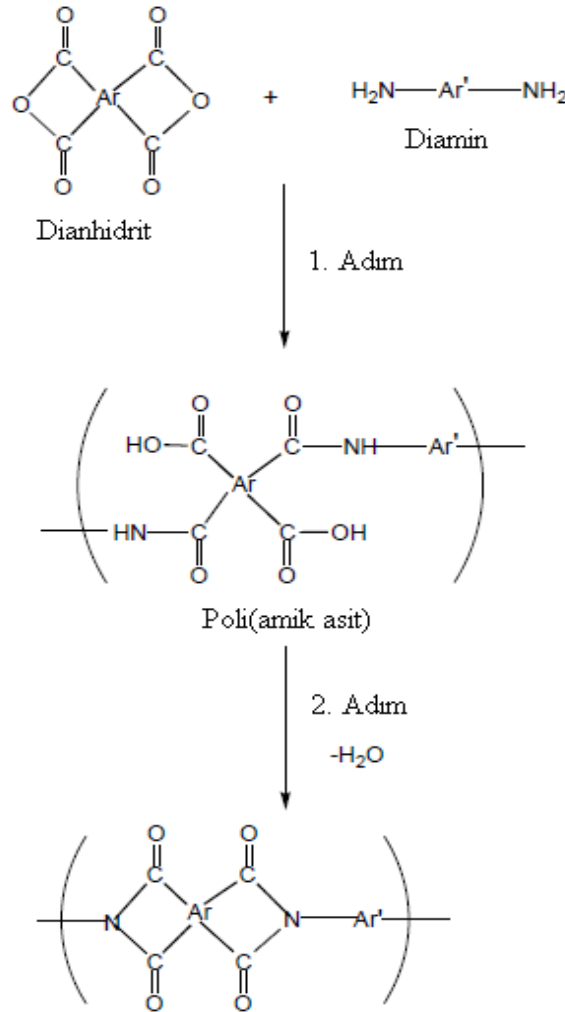
Aromatik poliimidler genellikle 5 üyeli heterosiklik imid birimlerinden oluşmuş aromatik halkalardır. Bu siklik zincir yapısı poliimidleri zor çözünür bir yapıya kavuşturur. Bu yüzden klasik çözücü içindeki polikondenzasyon reaksiyonları için uygun değildirler. 1950’li yıllarda DuPont R&D dianhidrit ve diamin monomerlerini kullanarak reaksiyon denemeleri yaptıysa da çözültide ancak düşük molekül ağırlıklı poliimidlerin çöktüğü görülmüştür [54, 55]. 1956’da Dr A. Endrey poliimidlerin, çözünebilir öncülleri olan poliamik asitlerden sentezlenmesine öncülük etmiştir. Bu tip bir reaksiyon iki aşamadan oluşmaktadır; ilk olarak bir aromatik diamin ve bir dianhidridin poliamik asit oluşturması ve devamında halka kapanması ile poliamik asitten poliimid oluşması [56, 57].

Bu çalışmada poliimid sentezi klasik iki-adım yöntemi ile tek reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde önce Erpek [31], İshakoğlu [32] ve Kahraman [58]

tarafından da kullanılan bu sentez yöntemi ve sentez için önemli olan parametreler özetlenecektir.

2.2.1 Klasik iki-adım poliimid sentezi

Bu yöntemde diamin bir dipolar aprotik çözücünde çözülür ve üzerine dianhidrit ilave edilir. Poliamik asit oluşumu monomer reaktivitesine bağlı olarak oda sıcaklığında yaklaşık 24 saat sürer. Oluşan yüksek molekül ağırlığındaki poliamik asit çözücünde tamamen çözünebilir. İmidleşme aşamasında ise kimyasal bir ajan yardımıyla ya da film oluşturduktan sonra yüksek sıcaklıklara çıkılarak halka kapanması aşaması gerçekleştirilir [59]. Şekil 2.2 klasik iki-adım poliimid sentezin temsil etmektedir. İki adımda gerçekleşen poliimid sentezi ile ilgili bilgi 3. bölümde 6FDA-DAM sentezi kısmında daha detaylı anlatılacaktır.



Şekil 2. 2 : Klasik iki-adım poliimid sentezi [60]

2.2.2 Tek reaktör yöntemi

Poliimidin çözücünde çözünür olduğu durumlarda asitleşme aşamasını ve imidleşme aşamasını arka arkaya tek reaktörde yapmak mümkün olmaktadır. Reaksiyonun bu şekilde gerçekleştiği duruma tek reaktör yöntemi denmektedir. Bu yöntemde diamin ve dianhidrit NMP gibi bir çözücünde çözülür ve poliamik asit oluşumu gerçekleştirilir. Daha sonra sıcaklık 160-190°C'ye yükseltilerek imidizasyon aşamasına geçilir. İmidizasyon sırasında ortaya çıkacak suyu uzaklaştırmak için su ile azeotrop yapabilecek bir çözücü kullanılır. Açığa çıkan su ters Dean-Stark kapanı ile tutulur.

2.2.3 Reaksiyonu etkileyen parametreler

- Sıcaklık: Düşük sıcaklıklarda yüksek molekül ağırlıkları elde etmek mümkündür. Poliamik asit reaksiyonu ekzotermik olduğundan düşük sıcaklıklarda daha yavaş gerçekleşecektir. Ayrıca dianhidridin çözünme hızı düşük sıcaklıklarda daha yavaş olacağından reaksiyon ortamı olan katı-sıvı ara yüzeyi daha uzun süre aktif kalacaktır.
- Çözücü: Sentez esnasında DMF, DMAc, NMP, TMU gibi dipolar aprotik amid çözücüleri kullanılmaktadır. Bütün bu çözücülerin ortak noktası Lewis bazı olmalarıdır. Yani reaksiyon baz ortamında gerçekleşmekte ve ürün olarak asit vermektedir. Bu asit-baz etkileşimi ekzotermiktir ve reaksiyon için en önemli sürücü güçtür. Bu yüzden çözücü ne kadar bazik ve polar olursa reaksiyon o kadar hızlı olacaktır.
- Yan reaksiyonlar: Poliamik oluşumu aşamasına ortamda var olabilecek nem dianhidridle reaksiyona girecek ve dikarboksilik asite dönüştürecektir. Bu da stokiyometrik dengeyi bozarak düşük molekül ağırlıklı poliimidler yaratacaktır [60].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

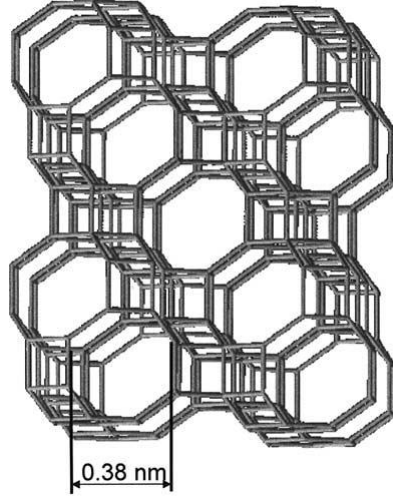
Ayırma performansı yüksek, karışık matrisli kompozit gaz ayırma membranları hazırlamak son yıllarda önem kazanmıştır. Bu amaçla kullanılan malzemelerin birbiriyle uyumu ve ayırmada kullanılacak gazla etkileşimleri oldukça önemlidir. Bu bölümde deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin seçim kriterleri ve özellikleri, membran hazırlama yöntemi, üretilen membran yapıların karakterizasyonu ve ayırma performanslarının ölçümü için kullanılan yöntemler anlatılacaktır.

3.1 Kullanılan Malzemeler

Hazırlanacak membranlarda kullanılacak bileşenler ayırma performanslarını doğrudan etkileyeceğinden dikkatle seçilmelidir. Zeolit-polimer karışık matrisli membranlarda, polimer sürekli faz, zeolit ise dağılmış faz olarak görev yapar. Bu iki faz arasında oluşabilecek boşlukları önlemek için ise düşük molekül ağırlıklı uyumlaştırıcı bir malzeme kullanmak uygun yöntemlerden biridir. Bu üç yapının homojen dağılmış bir özellikte bir araya gelmeleri ise bir çözücü ortamında gerçekleşebilir.

3.1.1 Zeolit seçimi

Bu çalışmada sürekli polimer fazın içinde dağıtılmak üzere zeolit olarak SAPO-34 seçilmiştir. Küçük gözenekli zeolitler sınıfına giren SAPO-34'ün kafes yapısı Şekil 3.1'de görüldüğü gibidir.



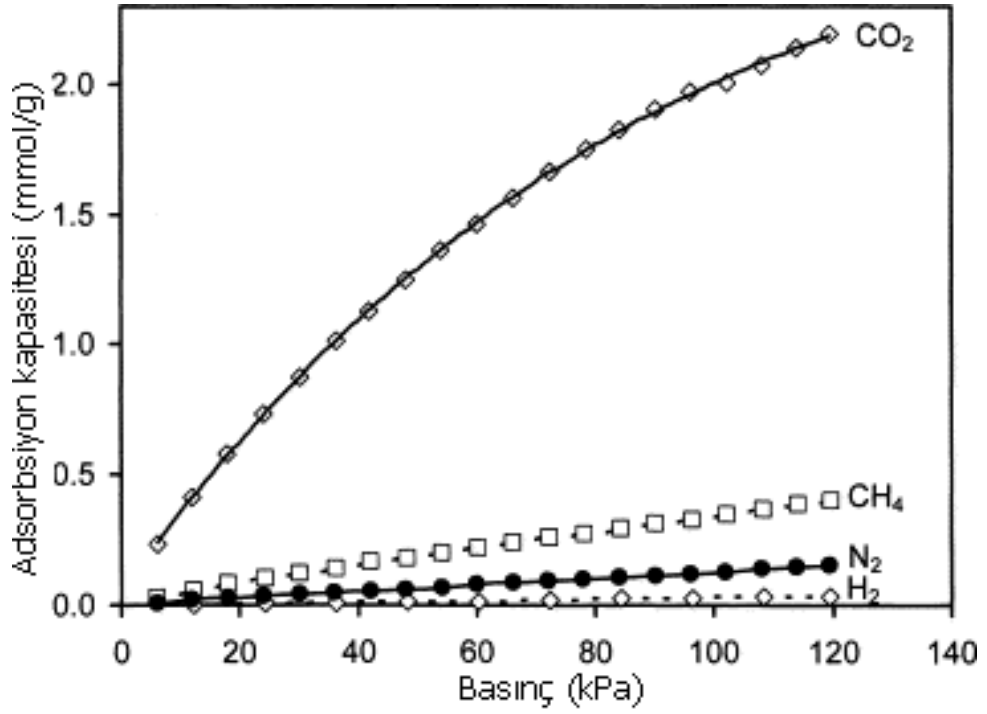
Şekil 3. 1 : SAPO-34 ün kafes yapısı

SAPO-34'ün silikalüminafosfat ($(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$) yapısındadır ve burada $x = 0.01-0.98$, $y = 0.01-0.60$, $z = 0.01-0.52$ ve $x + z = y$ olmalıdır [67]. SAPO-34, CH_4 ve CO_2 gaz çifti düşünüldüğünde tıpkı 6FDA-DAM da olduğu gibi hem difüzyon için hem de adsorpsiyon için CO_2 gazını seçmektedir. Çizelge 3.1'de verildiği gibi zeolitin gözenek çapı CH_4 gazının kinetik yarıçapı ile aynıyken CO_2 gazının kinetik yarıçapından büyüktür. Bu sayede CO_2 gazı gözeneklerden geçebilecek fakat CH_4 gazı gözeneğe girmekte ve girebildiğinde ise ilerlemekte zorlanacaktır, ya da zeolit taneciğinin etrafından dolaşarak difüzyon yolunu uzatacaktır.

Çizelge 3. 1 : SAPO-34 gözenek çapı ve CO_2 ve CH_4 gazlarının kinetik yarıçapları.

	Gözenek çapı veya Kinetik yarıçap (nm)
SAPO-34	0.38
CH_4	0.38
CO_2	0.33

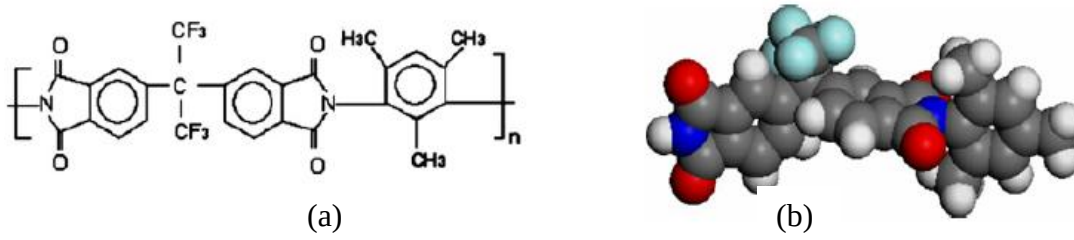
Şekil 3.4 SAPO-34 zeolitinin CO_2 , CH_4 , N_2 ve O_2 gazları için artan basınca karşı adsorpsiyon kapasitelerini göstermektedir. Görüldüğü gibi SAPO-34, CO_2 gazını diğer gazlara göre çok daha fazla adsorplamaktadır. Bu çalışmada kullanılan SAPO-34 zeoliti ODTÜ-Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında sentezlenmiştir.



Şekil 3. 2 : SAPO-34 ün farklı gazlar için adsorpsiyon kapasitesi [67].

3.1.2 Polimer seçimi

Çalışmada seçilen polimer bir poliimid olan 6FDA-DAM'dır. Poliimidler yüksek ısıl dayanımlarından ötürü teknik malzemeler olarak kullanılan ve son dönemde oldukça dikkat çeken malzemelerdir. Bunun yanında iyi dielektrik özellikleri, mükemmel radyasyon stabiliteleri, mekanik dayanımları ve esnek yapıları ile de ilgi odağı olmuşlardır [62]. Membran malzemesi olarak ise 6FDA-DAM poliimidinin Robeson CO₂/CH₄ üst sınır eğrisine çok yakın olduğu bilinmektedir ve zeolitlerin moleküler elek özellikleri kullanılarak ayırma performansının artırılabilceği düşünülmektedir. Şekil 3.3 6FDA-DAM yapısını göstermektedir. 6FDA, flor gruplarından simetrik olarak bükülerek, DAM ise metil grupları sayesinde ekstra serbest hacim yaratmaktadır [61]. Bu da 6FDA-DAM poliimidinin yüksek geçirgenliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Daha sonra ilave edilecek düşük molekül ağırlıklı uyumlaştırıcı katkı maddesinin literatürde belirtildiği üzere antiplastizasyon etkisinden dolayı geçirgenlikleri düşüreceği düşünüldüğünde yüksek geçirgenlikli bir polimer seçmek uygun olacaktır.



Şekil 3. 3 : 6FDA-DAM’ın yapısal gösterimi; (a) düzlemsel gösterim, (b) simulasyon gösterimi [63].

Polimerik membranlarda taşınım olayı difüzyon ve çözünürlük mekanizmaları üzerinden yürümektedir. Literatürdeki 6FDA-DAM yapısı için bu mekanizmaların katsayıları incelendiğinde CO₂/CH₄ gaz çifti için 6FDA-DAM membranların CO₂ seçici olduğu Çizelge 3.2’de görülmektedir. Bu çalışmada 6FDA-DAM polimeri İTÜ-Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında sentezlenmiştir.

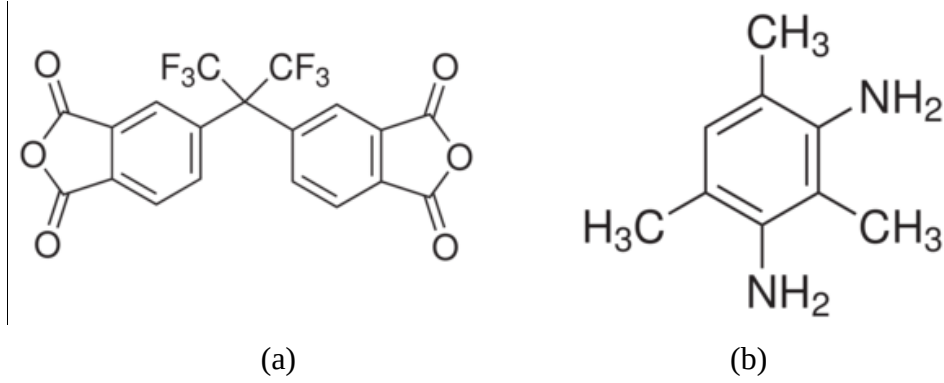
Çizelge 3. 2 : 6FDA-DAM’ın CO₂ ve CH₄ için difüzyon ve çözünürlük katsayıları.

Membran	Difüzyon katsayısı, $D \times 10^8 \text{ (cm}^2/\text{s)}$		Çözünürlük katsayısı, $S \times 10^3 \text{ (cm}^3\text{(STP)/cm}^3\text{cm Hg)}$		
	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	
6FDA-DAM	26	4.2	180	70	[64]
	54	9.9	80	26	[65]
	23	5.1	277	87	[66]

3.1.3 Poliimid sentezinde kullanılan kimyasallar

Poliimidler bir dianhidrit ve bir diaminin reaksiyonu sonucu oluşan yüzlerce çeşit kombinasyonu yapılabilecek polimer yapılardır. Bu çalışmada dianhidrit olarak 4,4 (heksafloroizopropiliden) difitalik anhidrit (6FDA) ve diamin olarak 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamin (DAM) seçilmiştir. Polimerleşme sonucu oluşacak yapının, 6FDA’nın uzaydaki yerleşimi sebebiyle, DAM’ın ise halkanın dışında bulunan metil molekülleri sayesinde yüksek serbest hacim yaratmaları ve böylece yüksek geçirgenliğe sahip olmaları beklenmektedir [61]. Monomer olarak kullanılan DAM

ve 6FDA'nın kimyasal yapıları Şekil 3.4'de, bazı özellikleri ise Çizelge 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3. 4 : Kullanılan monomerler (a) 6FDA, (b) DAM.

Çizelge 3. 3 : Kullanılan monomerlerin bazı özellikleri.

Monomer	Kimyasal Formül	Erime Noktası(°C)	Molekül Ağırlığı (g/mol)
DAM	C ₉ H ₁₄ N ₂	89-91	150.22
6FDA	C ₁₉ H ₆ F ₆ O ₆	244-247	444.24

Polimer zincirlerinin büyüdüğü poliamik asit oluşumu aşamasında genellikle NMP, DMAc gibi dipolar aprotik çözücüler tercih edilir. Bu tip çözücüler monomerlerle hidrojen bağları kurar ve ileri reaksiyon hızını arttırarak toplam reaksiyon hızını ve polimer zincir uzunluğunu etkilerler [60]. Bu çalışmada poliamik asit oluşumu için kullanılan çözücü NMP'dir.

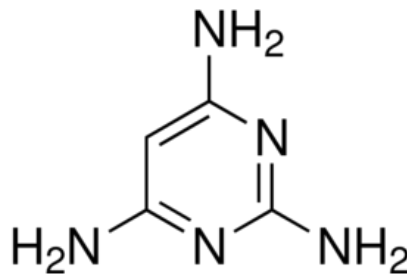
Poliamik asit oluşumu bittikten sonraki aşama poliamik asitten su çekerek halka kapanması işlemidir. Bu aşamada ortamdan suyun uzaklaştırılması için su ile azeotrop olabilecek bir çözücü gereklidir. Bu çalışmada su ile azeotrop oluşturmak üzere ortodiklorobenzen (o-DCB) kullanılmıştır. Sentezlenen poliimidin katı şeklinde çöktürülmesi için ise metanol (MeOH) kullanılmıştır. Kullanılan NMP, o-DCB ve MeOH'ün özellikleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3. 4 : Polimid sentezinde kullanılan çözücülerin bazı özellikleri.

Çözücü	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama Noktası (°C)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Safılık (%)
NMP	1.028	202-204	99.13	> 99.5
o-DCB	1.300	180.5	147.01	> 99.5
MeOH	0.792	64.7	32.04	99

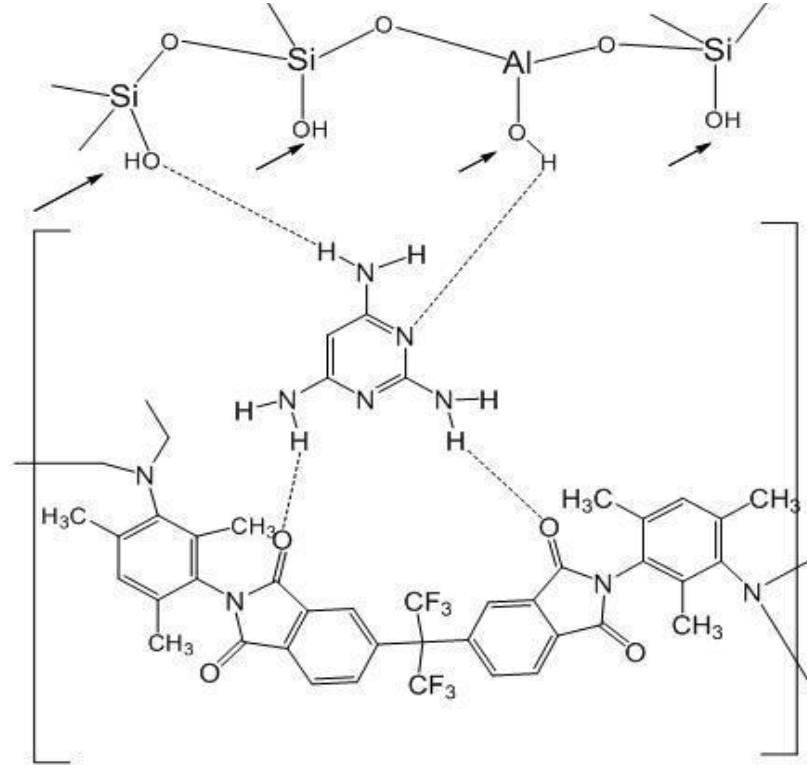
3.1.4 Uyumlaştırıcı seçimi

Karışık matrisli kompozit membran hazırlamadaki en büyük sorunlardan birisi organik ve inorganik fazlar arasındaki uyum sorunundan kaynaklanan, ara yüzeyde seçici olmayan boşluklar meydana gelmesidir. Ara yüzeyde zeolit ile polimer arasındaki yapışmayı sağlamak üzere molekül ağırlığı düşük uyumlaştırıcı katkı maddeleri kullanılabilir. Kullanılacak olan uyumlaştırıcının hem polimer hem de zeolit ile hidrojen bağları kurabilecek fonksiyonel gruplar içermesi ve polimer ile aynı çözücü içersinde çözünebilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada uyumlaştırıcı olarak 2,4,6-triaminopirimidin (TAP) seçilmiştir. TAP'ın kimyasal yapısı Şekil 3.5'de görülmektedir. Halkanın dışında bulunan azotlara bağlı olan H atomlarının Şekil 3.6'da görüldüğü gibi zeolit yapısında bulunan OH uç gruplarıyla ve poliimidin 6FDA kısmında bulunan karbonil grubuyla etkileşerek zayıf H bağları kurmaları beklenmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda bu zayıf bağların kurulabildiği FTIR gibi karakterizasyon yöntemleriyle belirlenebilmiştir [26].



Şekil 3. 5: TAP'ın kimyasal yapısı.

TAP kuracağı zayıf bağların yanı sıra polimerin yüksek geçirgenliğini zeolitin geçirgenliği seviyesine çekerek gazların taşınım hızlarını da uyumlu hale getirecektir ve seçiciliklerin gelişmesine olanak sağlayacaktır. Uyumlaştırıcı olarak kullanılacak TAP Aldrich firmasından %97 saflıkta temin edilmiştir ve molekül ağırlığı 125.13 g/mol'dür.



Şekil 3. 6 : Uyumlaştırıcının, zeolit ve polimer ile yapacağı zayıf H bağlarının şematik gösterimi.

3.1.5 Çözücü seçimi

Karışık matrisli kompozit membranların bileşenlerinin homojen bir şekilde bir araya gelmesi için çözücü ortamına ihtiyaç vardır. Seçilecek çözücünün hem polimeri hem de uyumlaştırıcıyı çözebilmesi gerekmektedir. Herhangi biri için uygun olmadığı takdirde membranda istenmeyen, homojen olmayan bölgeler oluşabilir ve bu durum membranın ayırma performansını olumsuz yönde etkiler. Ayrıca çözücü içerisinde zeolit iyi bir şekilde dağıtılabilmeli ve süspansiyon oluşturulabilmelidir. Bu çalışmada çözücü olarak n-metil-2-pirolidon (NMP) ve dimetilformamid (DMF) seçilmiştir. Bu iki çözücünün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.5’de listelenmiştir.

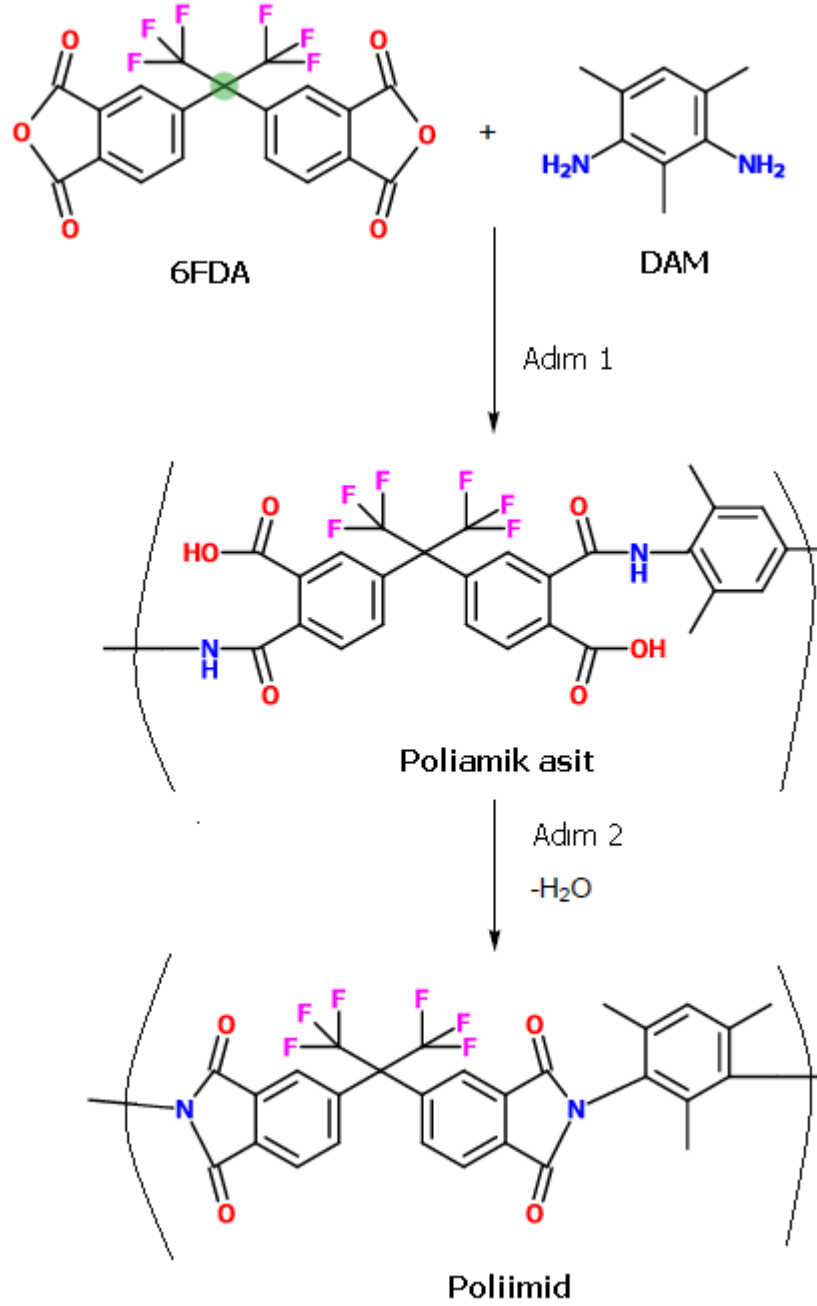
Çizelge 3. 5 : Kullanılan çözücülerin bazı fiziksel özellikleri.

Çözücü	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama Noktası (°C)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Saflık (%)
NMP	1.028	202-204	99.13	>99.5
DMF	0.948	152-154	73.09	>99.8

Çözücülerin kaynama noktalarının yüksek olması membran dökümünden hemen sonra çözücünün hızlı buharlaşmasını engelleyerek arayüzeyde oluşabilecek gerilimi azaltacaktır. Fakat daha sonraki işlemlerde içerideki çözücünün uzaklaştırılması için uygun kurutma sıcaklıkları ve süreleri belirlenmelidir. Çalışmada kullanılan NMP ve DMF Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2 6FDA-DAM sentezi

Bu çalışmada ilk olarak membran hazırlama için yeterince yüksek molekül ağırlığına sahip 6FDA-DAM sentezlenmiştir. Bunun için tek reaktör kullanılarak, ilk adım poliamik asit sentezi, ikinci adım ise imidizasyon olmak üzere iki adımyöntemi kullanılmıştır. 6FDA-DAM oluşum reaksiyonu Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3. 7 : 6FDA-DAM sentezi

Sentez süreci; senteze hazırlık, sentez ve sentez sonrası işlemler olmak üzere 3 farklı aşamadan oluşmaktadır. Senteze hazırlık aşaması, sentezin gidişatı açısından önemli bir aşamadır. Kullanılacak malzemeler safsızlıklardan arındırılmış olmalıdır. %97 saflıkta temin edilen DAM, safsızlıklardan kurtulmak amacıyla süblimleşme yöntemiyle saflaştırılmıştır. DAM'ın erime noktası 89-91 °C olarak bilinmektedir.

Süblimleşme bu sıcaklığın hemen altında, 85°C’de yapılmıştır. Süblimleşme işleminin basamakları aşağıdaki gibidir.

- İlk olarak kullanılmak istenen miktarda DAM tartılır ve süblimleşmenin gerçekleşeceği silindirik cam aparata konur.
- Daha sonra cam aparatın içine yine silindirik fakat çapı daha küçük parmak şeklinde ve içinden soğutma suyu geçen diğer bir aparat yerleştirilir. Soğutma suyu 15 °C’ye ayarlanır ve içerideki camı soğutmak için kullanılır.
- Dış taraftaki cam ise 85°C’ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılır ve vakuma alınır. Bu sayede camla temas halinde olan DAM monomerinin de sıcaklığı artmış olur.
- Sıcaklığı artan DAM süblimleşir ve iç tarafta kalan soğuk cam yüzeyine çarparak burada kristallenir.
- Kristallenen DAM monomeri kazınarak bir kapta biriktirilir ve yeterli miktara ulaşıncaya işlemlere son verilir. DAM monomerinin bu halinin tamamen saf olduğu düşünülmektedir.

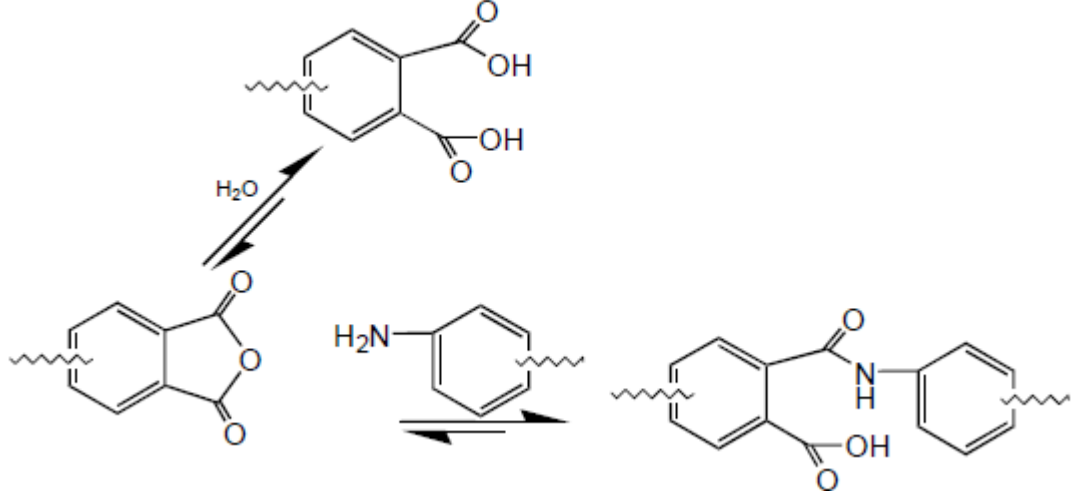
Diğer malzemeler yani NMP ve 6FDA yüksek saflıkta olduğundan bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Ayrıca kullanılacak kimyasal malzemeler ve cam ekipmanların nemden arındırılmış olması çok önemlidir. Çünkü sentez ortamında bulunan su anhidriti hidroliz eder. Bunun sonucunda da reaksiyon istenilen şekilde gerçekleşmez ve düşük molekül ağırlıklı yapılar elde edilir [60]. Kullanılan malzemelerin kurutma şartları Çizelge 3.6’da listelenmiştir.

Çizelge 3. 6 : Sentez malzemelerinin kurutma şartları.

Malzeme	Kurutma sıcaklığı (°C)	Kurutma süresi (gün)
DAM	65	3
6FDA	120	3
Cam malzeme ve diğer ekipmanlar	120	3

Sentez üç boyunlu cam balon reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince dış ortamdan havayla beraber gelecek nemin engellenmesi için reaksiyon azot

ortamında yapılmıştır. Herhangi bir şekilde ortamda nem bulunursa dianhidrit hidroliz olarak dikarboksilik asite dönüşür. Bu da ortamdaki dianhidrit miktarını azaltarak bire bir olması gereken dianhidrit/diamin oranını bozar ve yüksek molekül ağırlıklı poliimid elde edilmesini engeller [60]. Şekil 3.8’de bu yan reaksiyonun nasıl gerçekleştiği gösterilmiştir.

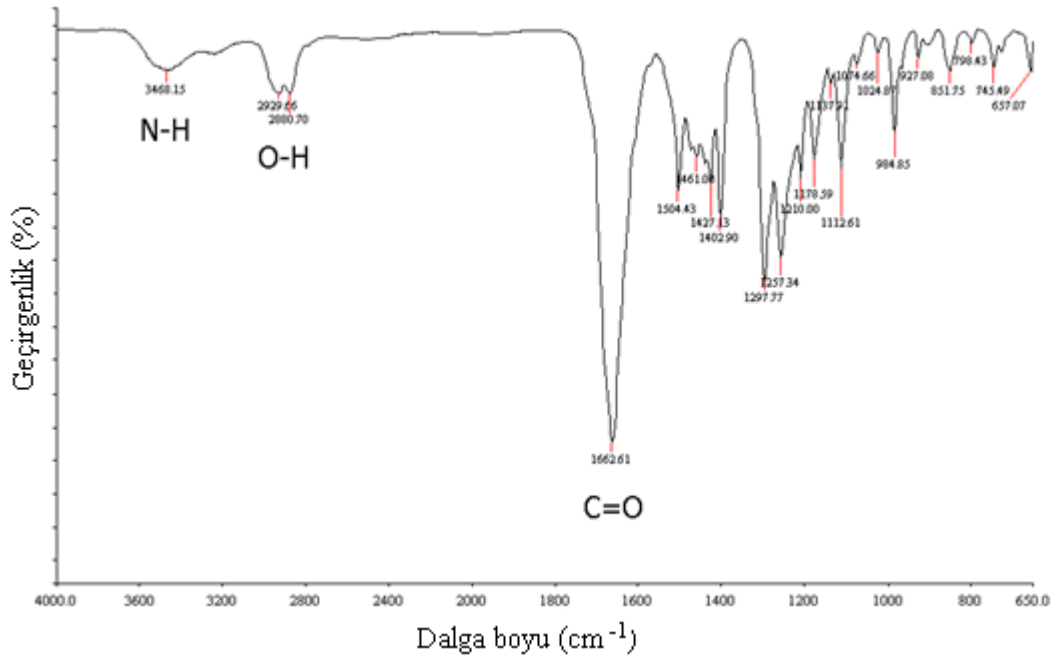


Şekil 3. 8 : Dianhidridin dikarboksilik asite dönüşmesi reaksiyonu.

Azot ortama bir süre beslendikten sonra diamin (DAM) bir miktar çözücünde (NMP) manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülür. Açık sarı, homojen bir çözelti elde edildiğinde ve artık katı kalmadığına emin olunduğunda reaksiyon ortamı 4°C’ye soğutulur. Soğutma işleminin yapılacağı cihaz manyetik karıştırıcı için uygun olmadığından mekanik bir karıştırıcı sisteme monte edilir ve reaksiyon ortamı 4°C’ye ulaştıktan sonra dianhidrit (6FDA) azar azar ortama ilave edilir. Bu işlem dianhidridin tamamı çözünene dek devam eder. Poliamik asit oluşumu reaksiyonu FTIR yardımıyla takip edilir. Şekil 3.7’de verilen reaksiyonun birinci adımı, ardından alınan iki FTIR sonucunda asit piklerinin değişmediği zamana kadar devam ettirilir. Şekil 3.9 oluşan poliamik asitin FTIR desenindeki asit piklerini göstermektedir. N-H piki 3468 cm⁻¹, karboksil grubundaki O-H piki 2929 cm⁻¹, karboksil grubundaki C=O piki 1663 cm⁻¹ dalga boyunda görülmektedir. Asit oluşum evresinde dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıda listelenmiştir:

- Monomerlerden diamin (DAM) reaksiyon ortamına daha önce girmelidir. Aksi takdirde ortamda bir şekilde var olabilecek su 6FDA ile DAM’a göre daha hızlı reaksiyona girebilir ve yan ürünler oluşur.

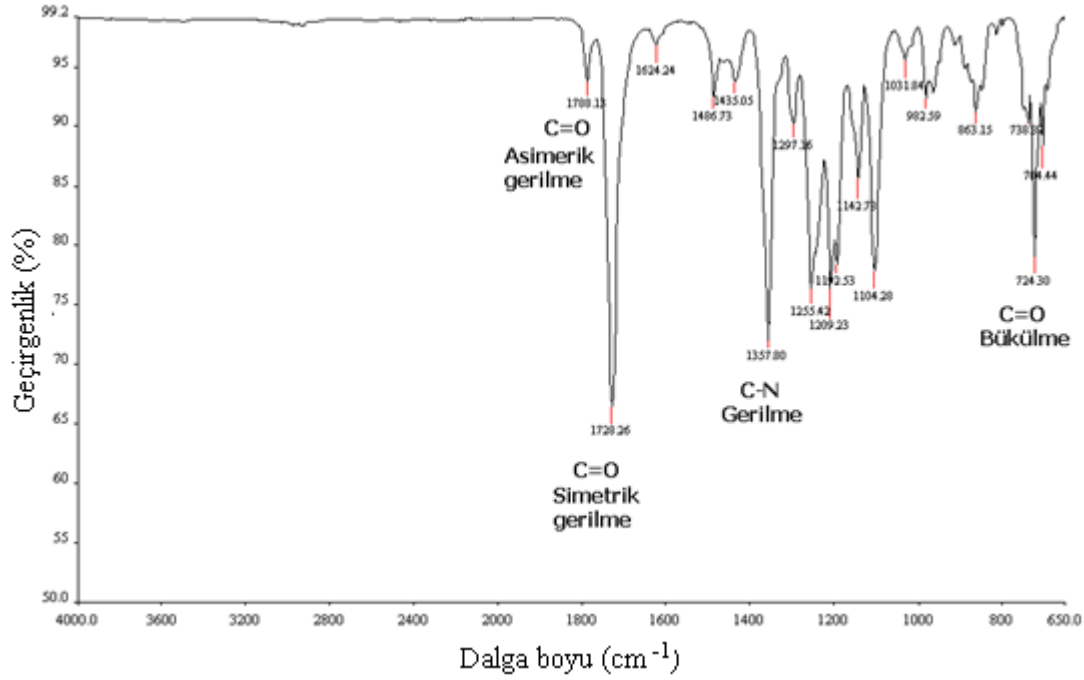
- Reaksiyon ortamındaki katı konsantrasyonunun sabit kalmasına özen gösterilmelidir. Bu çalışmada konsantrasyon genel olarak toplam monomer/çözücü oranı ağırlıkça %25 olacak şekilde çalışılmıştır. Dianhidrid parça parça eklendiğinden ilk eklendiğinde ortamın konsantrasyonu %25 olmayacaktır. Bu yüzden DAM çözülürken eklenecek ilk 6FDA parçasının kütlesine göre çözelti %25 olacak şekilde çözücü eklenmelidir. İkinci parça ilave edildiğinde konsantrasyonda ani bir artış olacaktır bu yüzden 6FDA ilavesiyle birlikte ortamı %25 konsantrasyonda tutacak miktarda tekrar NMP eklemek uygun olabilir. Bunun yerine konsantrasyon artışına izin verilerek NMP ilavesini en son parça 6FDA eklenirken yapmak da mümkündür. Önemli olan konsantrasyonu mümkün olduğunca alt değer olan %25'in üzerinde tutmaktır. Çünkü reaksiyon katı sıvı ara yüzeyinde gerçekleşir ve fazla çözelti 6FDA'ı çözerek reaksiyon ortamına zarar verecektir.
- 6FDA ortama 1'er saat aralarla 3 veya 4 parça halinde ilave edilmiştir. Böylece hem katı-sıvı ara yüzeyi sürekli aktif tutulmuş hem de reaksiyon hızı yavaşlatılarak ekzotermik olan reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı azaltılmış ve reaksiyon ortamının sıcaklığı 4°C'de sabit tutulmuştur.
- Karıştırıcı hızı çözünürlük hızını etkileyecektir. Bu da ortama ilave edilen 6FDA'ı hızla çözerek katı-sıvı ara yüzeyini ortadan kaldıracaktır. Bu yüzden karıştırıcı hızı ortalama bir hızda sabit tutulmalıdır. Molekül ağırlığının artması sonucunda ortamın viskozitesi de artmakta ve karıştırıcının etkin karışmasını engellemektedir. Bu yüzden reaksiyon boyunca karıştırıcı gözlemlenmeli gerektiğinde müdahale edilmelidir.
- Reaksiyonun sonlanması sırasında alınan FTIR sonuçları iyi takip edilmelidir ve bir an önce imidizasyon aşamasına geçilmelidir. Çünkü düşük sıcaklıklarda az da olsa imidizasyon gerçekleşir ve su açığa çıkar. Poliamik asit evresinde kaybedilecek zamanın artması sonucu açığa çıkacak su da artacak ve yan reaksiyonlara sebep olarak molekül ağırlığını etkileyecektir.
- Yüksek molekül ağırlığına ulaşmak için eklenecek 6FDA'nın çok az stokiometrik oranın üzerinde olması işe yarayabilir.



Şekil 3. 9 : Poliamik asit FTIR deseni.

Halka kapanması ile poliamik asitten suyun çekildiği ve poliimidin oluştuğu adım Şekil 3.7’de 2. adım reaksiyonu ile gösterilmiştir. Bu aşamada halka kapanması 185°C sıcaklıkta gerçekleşir. Açığa çıkan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. o-DCB gibi kaynama noktası yüksek, su ile azeotrop oluşturabilecek bir çözücü ortama, kullanılan NMP’nin molce 1/3 ü kadar ilave edilir ve ters Dean-Stark kapanı yardımıyla su ortamdan uzaklaştırılır. Kapan yardımıyla uzaklaşan su kendi hacmi kadar o-DCB’yi ortama geri besleyerek ortamın konsantrasyonunu sabit tutar. İmidleşme yüksek sıcaklıklarda oldukça hızlı gerçekleşir. Reaksiyonun sona erdiğini anlamak için Dean-Stark kapanındaki suyun miktarı stokiyometrik olarak hesaplanan açığa çıkması gereken suyun miktarı ile kıyaslanabilir. Başka bir seçenek ise asit aşamasında olduğu gibi FTIR yardımıyla takip ederek karakteristik piklerin ortaya çıktığını ve piklerin artık değişmediğini gözlemlemektir. Poliimid için FTIR’da gözlemlenen karakteristik pikler sırasıyla 724 cm⁻¹ dalga boyundaki C=O bükülme, 1358 cm⁻¹ dalga boyundaki C-N gerilme, 1728 cm⁻¹ dalga boyundaki C=O simetrik gerilme ve 1788 cm⁻¹ dalga boyundaki C=O asimetrik gerilme pikleridir. Şekil 3.10 bu poliimid piklerini gösteren FTIR desenini göstermektedir. İmidizasyon aşamasında dikkat edilmesi gereken en önemli nokta açığa çıkan suyun uzaklaştırılmasıdır. Bu amaçla kullanılan ters Dean-Stark kapanı sisteme uygun boyutlarda seçilmelidir. Uzun borulardan oluşmuş kapanlar reaksiyonun ısıtma

ortamından fazla uzaklaşırlar ve sıcaklık suyu uzaklaştırmak için gerekli değerlere bu yüksek noktalarda ulaşamayabilir. Bu durumda su buharı geri soğutucuya ulaşmadan yoğunlaşarak reaksiyon ortamına geri döner ve reaksiyonun dengesini bozar. Bu yüzden geri soğutucuya kadar olan kısım dışarıya ısı vermeyecek şekilde izole edilmelidir veya kapanın boyu kısaltılarak modifiye edilmelidir.



Şekil 3. 10 : Karakteristik imid piklerini gösteren FTIR deseni

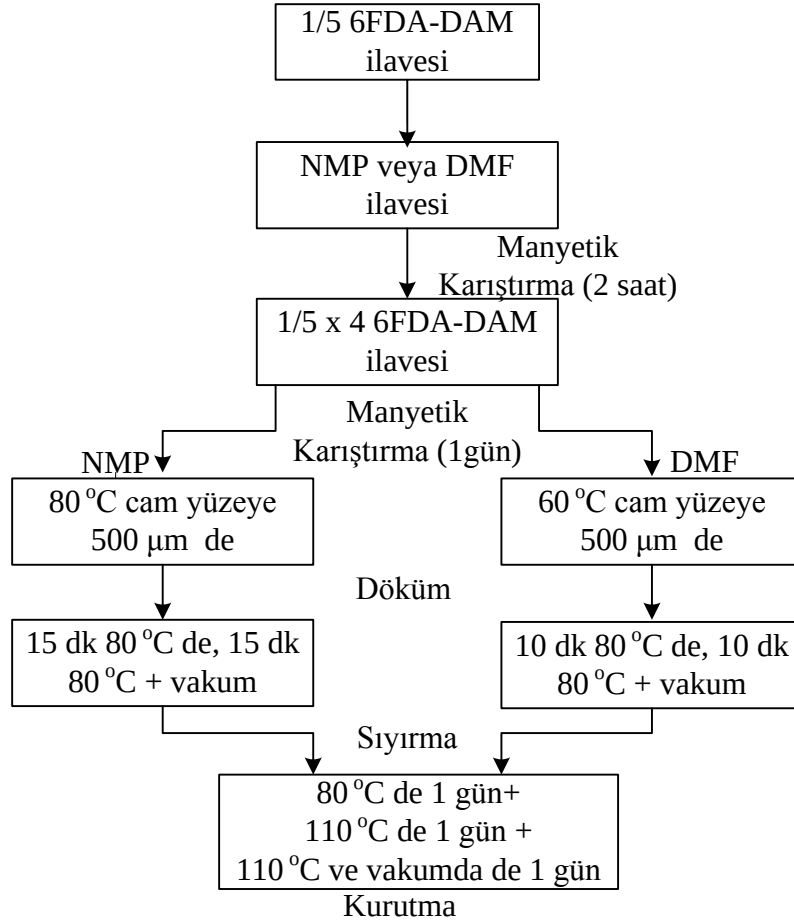
İmidleşme reaksiyonunun sona erdiğine emin olunduktan sonra çözelti oda şartlarına soğutulur ve her 50 mg çözelti başına 200 ml metanol gelecek şekilde metanolün içine dökülerek çöktürülür. Daha sonra çöken poliimid bir süzgeç kâğıdından süzülerek çözeltiden ayrılır. Bu işlem birkaç kez tekrar edilerek oluşan 6FDA-DAM yıkanır. Bir süre çeker ocağın altında süzgeç kâğıdı üzerinde bekletildikten sonra aşırı methanolden arınmış olan poliimid 200°C'deki etüve konarak 3 gün boyunca kalan çözücü ve metanol uçurularak membran hazırlama işlemine hazır hale getirilmiş olur. Sentezlenen poliimid örneklerinin molekül ağırlığı Agilent 1100 marka Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kullanılarak ölçülmüştür.

3.3 Membran Hazırlama

Bu çalışmada saf 6FDA-DAM, TAP katkılı 6FDA-DAM, SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM ve hem TAP hem de SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranlar hazırlanmıştır. Membrana eklenen her katkı membran hazırlama işlemini zorlaştırmakta ve homojen yapılı kompozit membranlar elde etmek zorlaşmaktadır. Eklenen tüm katkıların yanında çözücünün davranışı da membran hazırlamakta belirleyici olmaktadır. NMP ve DMF bu çalışmada çözücü olarak kullanılmıştır ve tüm membranlar polimer/(çözücü+polimer) oranı ağırlıkça 0.20 olarak hazırlanmıştır. Ayrıca tüm membranların döküm işlemi ilk film kalınlığı 500 µm olacak şekilde cam yüzey üzerine yapılmıştır. Cam yüzey, çözücü olarak NMP kullanılan membranlarda 80°C'ye ısıtılarak, DMF ile hazırlanan membranlarda 60°C'ye ısıtılarak kullanılmıştır. Böylece filmin havayla temas eden yüzeyinden gerçekleşecek hızlı buharlaşma dengelenmeye çalışılmıştır. Membran tabakasının tek bir parça halinde cam yüzeyden sıyrılabilmesi için uygulanan çözücü uzaklaştırma işlemi önem arz etmektedir. NMP içeren membranlar 15 dakika 80°C'de ve arkasından 15 dakika vakumda 80°C'de kurutulurken, kaynama noktası daha düşük olan DMF içeren membranlar 10 dakika 80°C ve bunu takiben 10 dakika vakumda 80°C'de kurutulmuştur. Daha sonra membranlar cam yüzeyden alınarak tüm yüzeyleri hava ile temas edecek şekilde asılarak kurutma işlemine devam edilmiştir.

3.3.1 Saf poliimid membran hazırlama

Katkısız saf poliimid membran hazırlama işlemi oda koşullarında yapılmıştır. Geçirgenlik ölçümleri ve sonrasında karakterizasyon işlemlerini yapmak üzere yeterli membran alanı elde etmek için 0.5 g 6FDA-DAM ve 2 g çözücü yeterli olmaktadır. Çözücü olarak NMP ve DMF'in kullanıldığı saf membranlar hazırlanırken poliimid ortama parça parça 5 defada 30 dk aralıklarla eklenmiştir. Böylece bir seferde eklendiğinde oluşabilecek ani viskozite artışlarından kaçınılmıştır. Bir gün boyunca karışan çözelti daha sonra film oluşturmak üzere cam yüzeye bir döküm bıçağı yardımıyla 500 µm kalınlıkta dökülmüştür. Genel prosedürdeki kurutma işlemi uygulanarak oluşturulan membranlar cam yüzeyden sıyrılmış ve tekrar kurutma işlemi uygulanmıştır. Şekil 3.11'de saf polimerik membran hazırlama işleminin aşamaları gösterilmiştir.



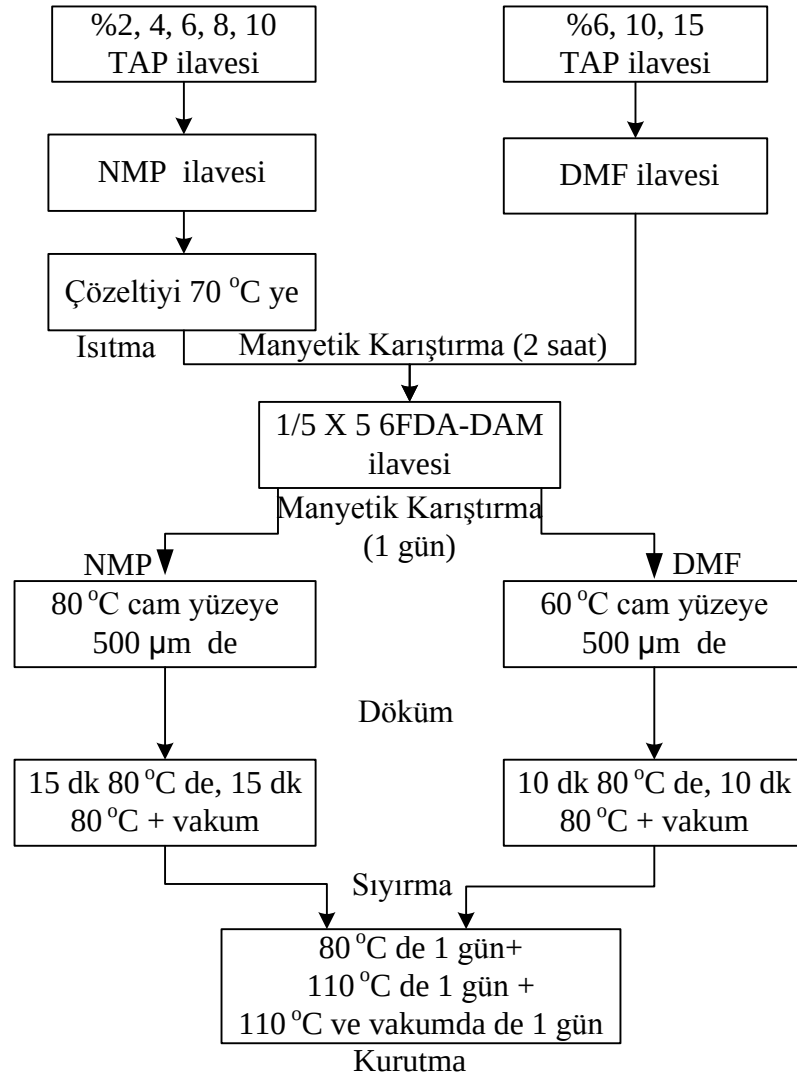
Şekil 3. 11 : Saf polimerik membran hazırlama prosedürü akım şeması.

3.3.2 Uyumlaştırıcı (TAP) katkılı membran hazırlama

TAP kullanılarak hazırlanan membranlarda da NMP ve DMF olmak üzere 2 farklı çözücü kullanılmıştır. TAP'ın NMP içerisindeki çözünürlüğü sınırlı olduğundan polimere de sınırlı miktarlarda ilave edilebilmiştir. Oda şartlarında (20°C) TAP'ın NMP içerisinde çözünürlüğü yaklaşık ağırlıkça % 0.75 iken DMF'deki çözünürlüğü ise yaklaşık ağırlıkça % 3'tür. Bu yüzden poliimid/(çözücü+poliimid) oranı 0.20 olduğunda NMP ile hazırlanabilecek poliimid membran maksimum ağırlıkça % 3 TAP/6FDA-DAM içerebilir. Sıcaklığı arttırarak TAP'ın çözünürlüğü arttırılabilir ve 70°C'de ağırlıkça % 10 TAP/6FDA-DAM içeren membranlar hazırlanabilir. Benzer şekilde oda şartlarında poliimid/(çözücü+poliimid) oranı 0.20 olduğunda DMF ile hazırlanabilecek membran maksimum ağırlıkça % 13 TAP/6FDA-DAM içerebilir. TAP katkılı membran hazırlama prosedürü Şekil 3.12'de özetlenmiştir. Hazırlanan membranlardan % 15 TAP/6FDA-DAM içeren DMF'li membran Şekil 3.12'deki

şemanın dışında bir prosedür izlenerek hazırlanmıştır. Bu membran için çözelti ortamı 30°C'ye çıkarılmıştır.

Isıtma işlemi uygulanan tüm membran çözeltileri dökümden yaklaşık 1 saat önce tartılarak ortamdan buharlaşan çözücü miktarı hesaplanmış ve çözeltiye ilave edilmiştir. Daha sonra döküm, sıyırma ve kurutma işlemleri uygulanmıştır.

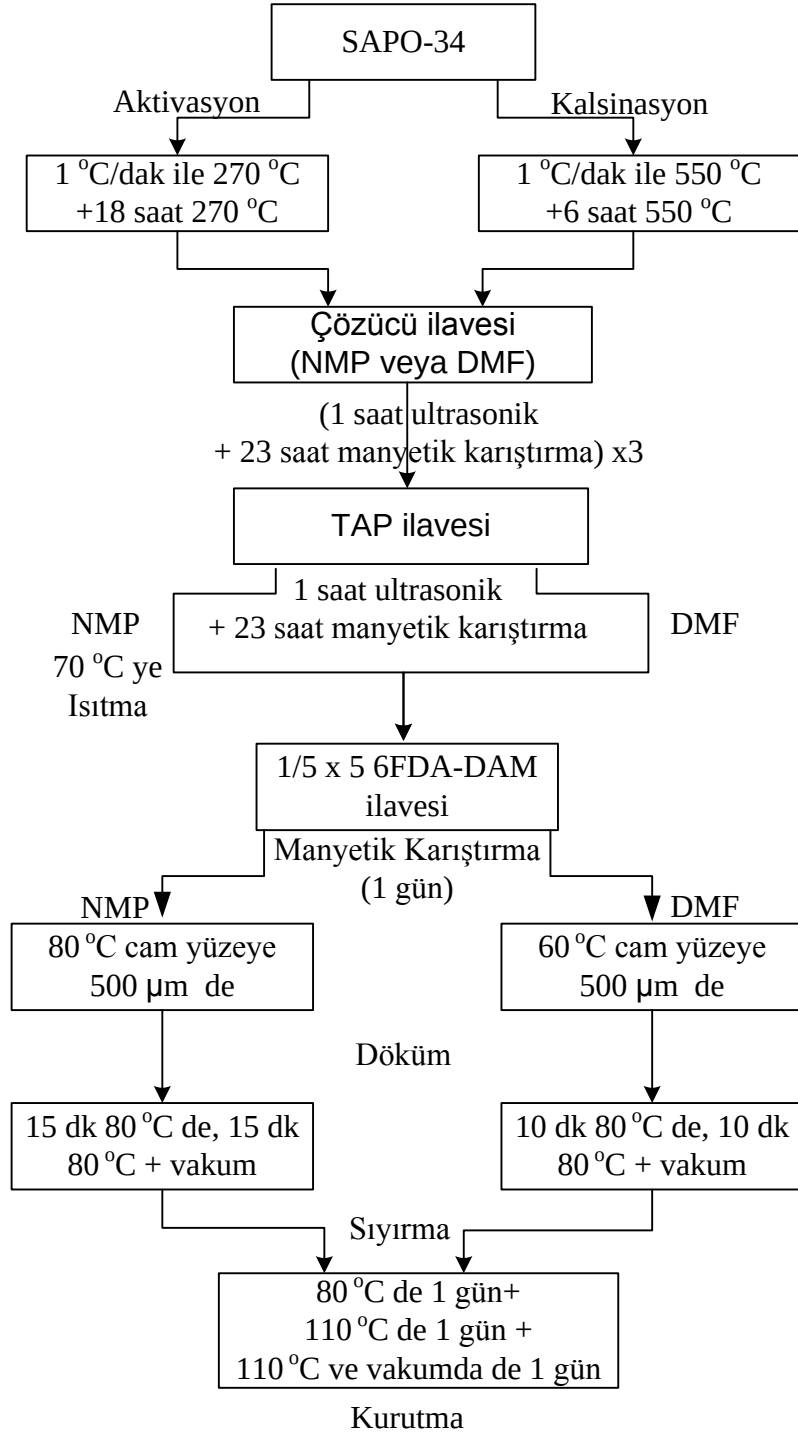


Şekil 3. 12 : TAP katkılı membranların hazırlanma prosedürü akım şeması

3.3.3 Uyumlaştırıcı (TAP) ve zeolit (SAPO-34) katkılı membran hazırlama

Zeolitlerin membran hazırlamada kullanılmadan önce bazı ön işlemlerden geçmesi gerekmektedir. Eğer zeolit daha önce kalsine edilmediyse, önce kalsinasyon işlemi uygulanmalı ve içerisinde bulunan organik yapı yakılmalıdır. SAPO-34 için

kalsinasyon işlemi 1°C/dak hızla 550°C'ye çıkılarak ve 550°C'de 6 saat tutularak gerçekleştirilmiştir. Eğer daha önce kalsine edilmiş bir örnek kullanılacaksa, zeolitın mebran hazırlamada kullanılmadan önce aktive edilmesi gereklidir. Çünkü hidrofilik bir zeolit olan SAPO-34 yüksek nem tutma oranına sahiptir. Aktivasyon işlemi 270°C'ye 1 °C/dak hızla çıkılarak ve bu sıcaklıkta 18 saat tutularak yapılmıştır. Zeolitler çözücü içerisinde çözünmediklerinden katkılı mebran hazırlamak için kullanıldıklarında sürekli fazın içinde çok iyi dağıtılmaları gerekmektedir. Homojen bir süspansiyon oluşturmaları ve bir araya toplanmamaları için ultrasonik banyo ve manyetik karıştırıcıyı arka arkaya uygulanmıştır. Daha sonra uygulanan işlemler uyumlaştırıcı katkılı mebran hazırlama prosedüründe olduğu gibidir. Şekil 3.13 SAPO-34 ve uyumlaştırıcı katkılı mebran hazırlama prosedürünü göstermektedir. SAPO-34 katkılı hazırlanan tüm mebranlar zeolit/(polimer+zeolit) oranı 0.2 olacak şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 3. 13 : SAPO-34 katkılı membran hazırlama prosedürü akım şeması.

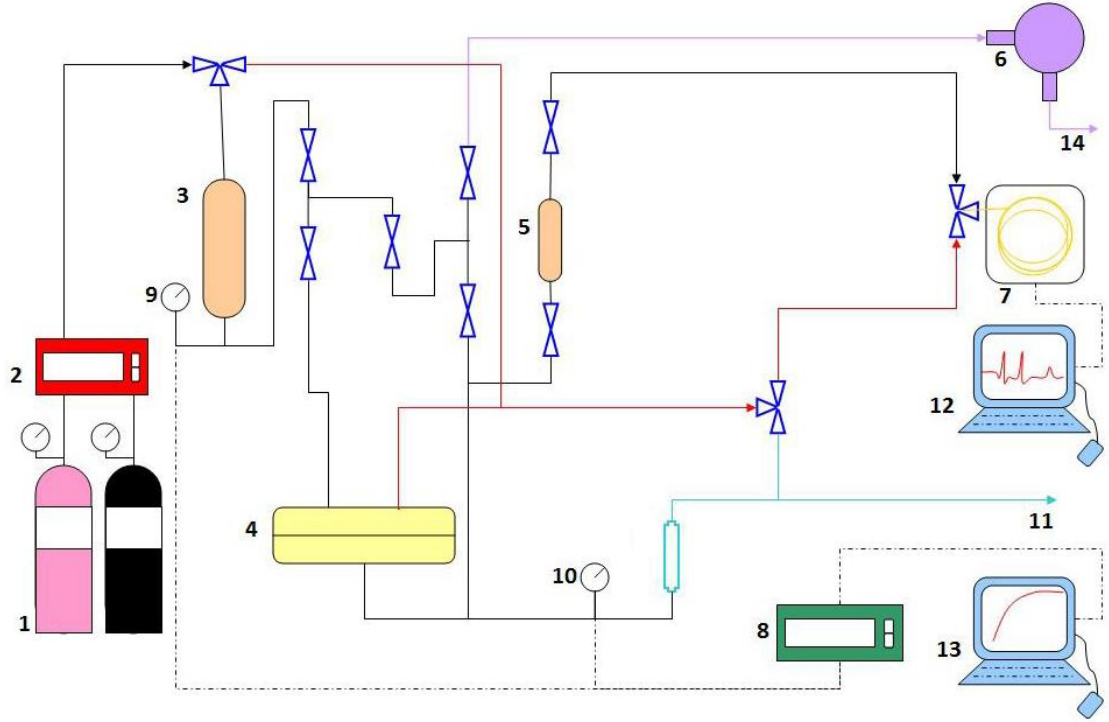
3.4 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

3.4.1 Gaz geçirgenlik sistemi

Geçirgenlik ölçümleri sabit hacim-değişken basınç yöntemi ile Şekil 3.14’de şematik olarak gösterilen düzeneğe yapılmıştır. Bu düzeneğe hem tek gaz geçirgenlik

ölçümleri hem de karışım gazları ile ayırma deneyleri yapmak mümkündür. Gaz tanklarına bağlanmış akış kontrol ediciler sayesinde sisteme istenen oranlarda karışım gazları yollamak mümkündür. Sisteme beslenen gazlar 3 nolu gaz toplama tankında toplanırlar ve membran hücresine gönderilmek üzere burada tutulurlar. Daha sonra 4 nolu geçirgenlik hücresine beslenen gaz membran üzerinden alt akıma geçer. Basınç ölçerler yardımıyla alt ve üst akım basınç değişimleri kayıt altına alınmaktadır. Ayrıca sistemde sıcaklığı sabit tutmak için bir ısıtıcı ve homojen bir sıcaklık elde etmek için de bir fan mevcuttur.

4 nolu geçirgenlik hücresi 2 parçadan oluşmaktadır. Membran altta kalan parçaya yapışkanlı bir alüminyum bant kullanılarak yapıştırılır. Daha sonra iki parça bir araya gelerek vidalar yardımıyla sıkıştırılır. Hücrenin üstte kalan kısmında iki adet bağlantı, altta kalan kısmında ise bir adet bağlantı vardır. Bu bağlantılar membran değiştirme işlemi sırasında mengeneyle tutturularak sıkılaştırılırlar. Fakat bağlantılar çok hassas olduğundan mengeneyle sıkmadan önce etraflarına plastik, koruyucu bir malzeme geçirilmelidir. Aksi takdirde dişliler ezilerek sızıntıya sebep olabilir. Hücre sisteme monte edilirken ise bağlantıların arasına çelik veya bakır contalar yerleştirilir. Bu contalardan alt bağlantıya yerleştirilecek olan her membran değiştirmede yenilenerek sızıntı engellenmeye çalışılır. Üst tarafa yerleştirilecek contalar ise kullanılmış contalar olabilir. Çünkü besleme basıncı 2 ve 4 atm gibi atmosferik basıncın üzerinde basınçlar olduğundan içeriye herhangi bir sızıntı olma ihtimali yoktur. Ancak hücrenin alt kısmı uzun süre vakumda tutulur ve yaklaşık 10^{-5} bara kadar düşürülür. Böyle bir durumda dışarıdan içeriye sızıntı olma ihtimali doğar.



1-Gaz Tankları, 2-Akış Kontrol Ünitesi, 3- Gaz Toplama Tankı, 4-Geçirgenlik Hücresi, 5- Alt Akım Gaz Toplama Tankı, 6-Vakum Pompası, 7-Gaz Kromatografi Cihazı, 8-Basınç Dönüştürücü, 9,10- Basınç Dönüştürücüsü, 11-Tahliye Hattı, 12,13- Bilgisayar, 14- Vakum Hattı

Şekil 3. 14 : Geçirgenlik Cihazı [68].

3.4.2 Maskeleme işlemi

Gaz geçirgenlik ölçümü yapılacak membran alanı küçük olduğunda membranı geçirgenlik ölçümüne uygun bir hale getirebilmek için maskeleme ön işlemi yapılır. Bu işlemde geçirimsiz ve bir tarafı yapışkanlı alüminyum banttı faydalanılır. Alüminyum bandın ortasından bir daire kesilerek açılır ve membran bandın yapışkanlı tarafına yapıştırılır. Daha sonra membranın alüminyum banda yapıştığı çember şeklindeki kısım bir epoksi yapıştırıcı kullanılarak sızıntı ihtimali ortadan kaldırılır. Yapıştırıcının kuruması için 1 gün beklenir ve böylece maskeleme işlemi tamamlanmış olur.

3.4.3 Tek gaz geçirgenlik deneyleri

Sistem sabit hacim-değişken basınç prensibiyle çalışmaktadır ve tüm ölçümler yatışkın halde gerçekleştirilmiştir. Tek gaz geçirgenliği Eşitlik 3.1 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$P = \frac{(\alpha_s - \alpha_l) V l}{A R T (\Delta p)} \quad (3.1)$$

P: geçirgenlik (Barrer),

α_s : alt akım basıncının zamana göre değişimi doğrusunun eğimi (mbar/s),

α_l : alt akımda zamanla meydana gelen sızıntının eğimi (mbar/s),

V: alt akım hacmi (m^3),

l: membranın kalınlığı (m),

A: membranın alanı (m^2),

R: ideal gaz sabiti ($(m^3 Pa)/(K mol)$),

T: sıcaklık (K),

Δp : basınç farkı (mbar)

Geçirgenliği hesaplamak için membranın kalınlığı ve alanı gibi özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Membranın kalınlığı, dökülen filmin farklı alanlarından bir byko-test 8500 marka kalınlık ölçme cihazı kullanılarak alınan kalınlık ölçümlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Membran alanı ise milimetrik kağıt yardımıyla hesaplanmıştır. Bütün membranların gaz geçirgenlik ölçümleri 4 bar besleme basıncında ve 35°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 3.1'deki basınç farkı alt ve üst akımlar arasındaki basınç farkıdır, eğim değerleri ise bir veri toplama yazılımı vasıtasıyla bilgisayara kaydedilen basınç-zaman hesaplanmıştır. Membrandan gaz geçişinin yatışkın hale ulaştığından emin olmak için hücrenin ürün tarafı belirli aralıklarla vakum pompası açılarak tekrar vakuma alınmış, daha sonra pompa kapatılıp tekrar gaz geçisi başlatılmış ve aynı veya birbirine yakın eğim değerleri elde edilinceye kadar bu işleme devam edilmiştir. Ayrıca ölçümün tekrarlanabilir olduğundan emin olmak için hücreye yeni takılmış bir membranın geçirgenlik ölçümleri ardarda en az 3 kere tekrarlanmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Hesaplanan tek gaz geçirgenlik katsayılarının birbirlerine oranlanmasıyla ideal seçicilik değerleri belirlenmiştir:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (3.2)$$

α : seçicilik

P_A ve P_B : A ve B gazlarının geçirgenlikleri

3.4.4 Gaz ayırma deneyleri

Gaz ayırma deneyleri Şekil 3.14’te gösterilen geçirgenlik düzeneğinde gaz karışımı beslenerek gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde tek gaz ölçümünden farklı olarak geçen akım (alt akım) bileşiminin ölçülmesi gerekir. Gaz bileşimi sisteme bağlı gaz kromatografisi (GC) yardımıyla tespit edilir. Ayrıca besleme (üst akım) bileşiminin sabit kalıp kalmadığı da GC yardımıyla kontrol edilmelidir. Seçicilik Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\alpha = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte “y” alt akımdaki gazın molar fraksiyonunu, “x” ise besleme gazının molar fraksiyonunu temsil etmektedir. Sonuçların doğruluğundan emin olmak için tek gaz geçirgenlik ölçümlerinde olduğu gibi ölçümler en az 3 kez tekrar edilmiştir.

Bu çalışmada gaz bileşiminin tespiti için kullanılan GC “Agilent Technologies 7890A” modelidir. GC analizi ürün tarafındaki sabit hacimde yeterli miktarda gaz toplandıktan sonra aşağıdaki gibi yapılmıştır:

- He, H₂, ve kuruhava gazları taşıyıcı ve detektör gazları olarak görev yapmaktadır. Bu gazlar 4 bar basınca getirilerek GC’ye beslenmiştir.
- GC güç düğmesine basılarak açılmıştır.
- Hazır ışığı yandıktan sonra kullanılacak metod yüklenmiştir.
- Metod hazır olduktan sonra FID ve TCD dedektörlerin stabil hale gelmesi beklenmiştir. Eğer GC yeni açılıyorsa bu süre 4 saat, eğer düşük sıcaklıktan başlatılıyorsa 2 saat kadardır.
- GC analize hazır olduktan sonra besleme işlemi manuel olarak yapılır. Analiz edilmek istenen gaz gerekli vanalar kullanılarak GC gaz besleme hattına biriktirilir.
- Bu sırada GC pompa yardımıyla atmosferik gazlardan temizlenir.
- Vakumun kesilmesini takiben hızla GC üzerindeki kumanda sisteminden “prep run” a basılır. Bunu takiben “ready for injection” yazısının ekranda belirmesi gerekir.
- Gaz vana yardımıyla beslenir ve “Run” tuşuna basılarak ölçüm seçilmiş olan metod üzerinden başlatılmış olur. Kullanılan metod 20 dk sürmektedir. Bu süre

içerisinde CO₂, O₂, N₂ ve CH₄ gazlarının dedektörler tarafından algılanması gerçekleşir ve numunenin bileşimi GC tarafından rapor edilir.

- Ölçümler tamamlandıktan sonra GC kapatma metodu çalıştırılarak kapatılır. Bu metod dedektör sıcaklıklarını, giriş ve kolon sıcaklıklarını düşürür.
- Güç düğmesinden GC kapatılır.
- Tüm gazlar kapatılır.

3.5 Membran Karakterizasyonu

3.5.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA malzemelerin yükselen veya azalan sıcaklıklara karşılık kütle değişimini ölçen bir tekniktir. Bu teknik sayesinde malzemelerin içinde kalan çözücülerin hangi sıcaklıkta ortamdan ayrıldığı veya malzemenin bozunma sıcaklığı gibi bilgiler öğrenilebilir. Bu çalışmada “Perkin-Elmer Diamond TG/DTA” cihazı kullanılmış ve numuneler 30°C sıcaklıktan 550°C ye 10 °C/dk hızla ısıtılmıştır.

3.5.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Malzemelerin sıcaklıkları arttırıldığında, azaltıldığında veya sabit sıcaklıkta tutulduğunda meydana gelen ısı değişimleri DSC yardımıyla ölçülebilir. Camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı bu ısı değişimlere örnektir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde polimerler camsı özelliklerini kaybederek kauçuksu bir davranış gösterirler. Bu sıcaklık malzemelerin ısı dayanımlarını öğrenmek açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmada camsı geçiş sıcaklıklarının tayininde “Perkin-Elmer 4000” model DSC kullanılmıştır. Ölçümler esnasında ortama 20 ml/dk debi ile azot beslenmiştir. İzlenen DSC prosedürü aşağıdaki gibidir:

- 30°C den 410°C’ye 20°C/dk hızla ısıtma (bunun amacı tahmin edilen T_g’nin çok az üzerine çıkarak malzemenin var olan termal hafızasını silmektir),
- 6 dk 410°C sabit sıcaklıkta bekleme,
- 410°C’den 230°C’ye 30°C/dk hızla soğutma (410 °C’de TAP’ın bir kısmının yapıdan uzaklaştığı düşünülmektedir. Hızlı bir soğutma sayesinde şok etkisi yaratarak uzaklaşan TAP’ın kompozitin T_g’sine etkisini görebilmek amaçlanmaktadır),

230°C den 450°C ye 20°C/dk hızla ısıtma (T_g 'nin okunacağı adım).

3.5.3 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisinde bir elektron tabancası yardımıyla üretilen elektron ışınları numunenin üzerine gönderilir ve numune bu ışınlarla taranır. Numuneye çarpan elektronlar, X-ray, geri saçılmış elektronlar ve ikincil elektronlar olarak geri saçılır ve dedektör tarafından toplanırlar ve daha sonra sinyale çevrilerek ekrana gönderilirler. Bu çalışmada hazırlanan membranlar Jeol Jsm-6400 marka SEM ile 10 kV voltajda incelenmiştir.

3.5.4 Fourier transform infrared (FTIR) analizi

FTIR'da bir kızıl ötesi kaynağından üretilen ışınım numunenin üzerine gönderilir. Bazı dalga boylarındaki ışınım numune tarafından adsorbe edilirken bazıları ise numuneden geçerler. Adsorbe edilen ışınımın dalga boyları böylece dedektör yardımıyla bulunabilir. Farklı moleküler yapılar farklı dalga boylarını adsorpladıklarından dedektörde ortaya çıkacak desen o yapılara özeldir. Bu çalışmada Perkin-Elmer Spectrum One marka FTIR ile 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında çalışılmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 6FDA-DAM poliimidi, SAPO-34 zeoliti ve uyumlaştırıcı olarak TAP (2,4,6-triaminoprimidin) kullanılarak üç bileşenli karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Bunun için önce 4,4 (heksafloroizopropiliden) difitalik dianhidrit (6FDA) ve 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamin (DAM) monomerleri kullanılarak 6FDA-DAM poliimidi sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerin kırılkan olmayan dayanıklı membranlar hazırlanmasına olanak verebilmesi için yüksek molekül ağırlıklı (~100,000 Dalton) polimer elde edilmeye çalışılmıştır. Uygun olduğu düşünülen sentez ürünleri seçilerek, karışık matrisli kompozit membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar, CO₂/CH₄ ayırma performansları, ısıl davranımları, ve morfolojilerini belirlemek üzere, çeşitli karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu bölümde çalışmanın sonuçları sunulacak ve irdelenecektir.

4.1 6FDA-DAM Sentezi

Karışık matrisli membran hazırlamada uyumlaştırıcı ve zeolit ilavesi sonucu membranların mekanik dayanımları azalmaktadır. Bu yüzden kullanılacak polimerin molekül ağırlığı, katkılar sonucu ortaya çıkabilecek mekanik dayanım kaybını karşılayacak kadar yüksek olmalıdır. Bu çalışmada poliamik asit oluşumu 4°C’de ve imidizasyon aşaması ise 185°C’de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamında katı konsantrasyonu ağırlıkça %20’den düşük olmayacak şekilde ayarlanmıştır. Sentezlenen 6FDA-DAM örneklerinin molekül ağırlıkları ve polidispersite indeksi değerleri Çizelge 4.1’de görülmektedir. Elde edilen molekül ağırlıkları daha önce İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Erpek [31] ve İshakoğlu [32] tarafından rapor edilen molekül ağırlıklarının üzerindedir. Polidispersite indeksinde ise farklılıklar olmakla birlikte genelde 1-2 arasında değerler elde edilmiştir. Sentez denemelerinin tümünde membran dökmek için yeterli molekül ağırlığına ulaşılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan saf poliimid membranlar 1 nolu, katkılı membranlar ise 6 ve 9 nolu sentezlerde elde edilen polimerler kullanılarak hazırlanmıştır.

Çizelge 4. 1 : Sentezlenen 6FDA-DAM örneklerinin molekül ağırlıkları ve PDI indeksi değerleri.

Sentez No	Katı Konsantrasyonu (ağ. %)	Ürün Miktarı (mmol)	MW (g/mol)	PDI
1	20	6	56,000	1.56
2	21.5	6	71,450	3.68
3	20	10	130,000	2.62
4	20	11	46,900	1.68
5	20	11	79,600	1.81
6	30	17	96,400	1.73
7	20	21	90,500	3.33
8	20	14	49,400	2.20
9	20-25	15	101,600	1.73

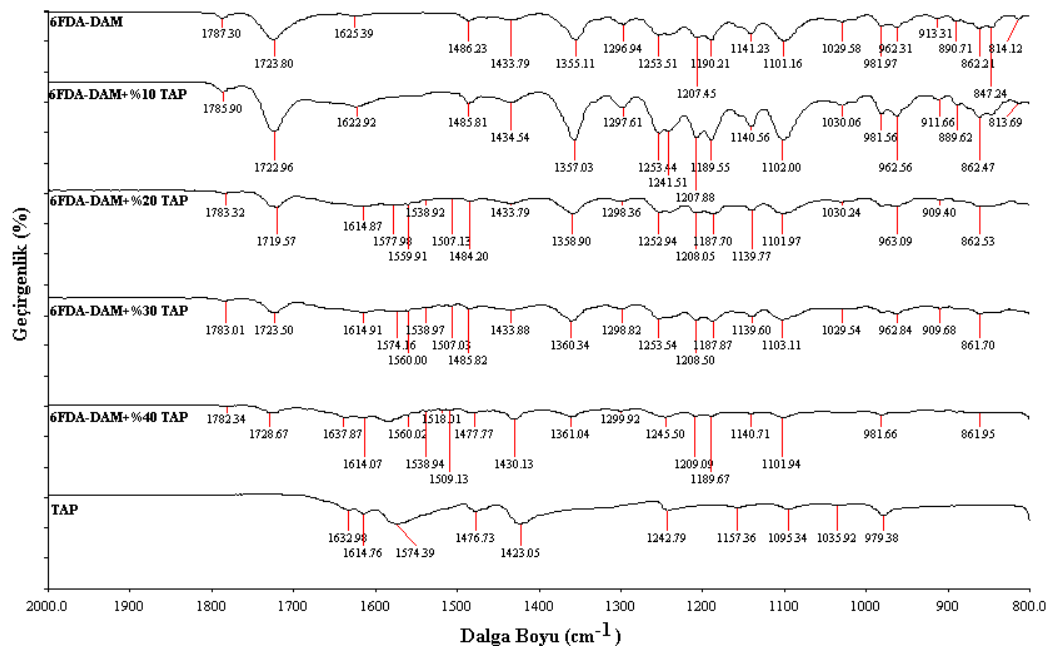
Zincir uzamasının gerçekleştiği ve dolayısıyla molekül ağırlığının belirlendiği poliamik asit aşaması sentezin en kritik aşamalarından biri olarak gözlenmiştir. Dianhidrit ve daiminin reaksiyonunu katı-sıvı ara yüzeyinde gerçekleştiğinden ortamda dianhidridin hızlı çözünmesi çoğu zaman molekül ağırlığında düşüşe sebep olmuştur. Reaksiyon ortamını mümkün olan en uzun süre aktif tutmak elde edilecek molekül ağırlığını da yükseltecektir. Deneyler esnasında bu amaçla uygulanan bazı yöntemler aşağıda listelenmiştir:

- Reaksiyon ortamının sıcaklığını düşürerek 6FDA'nın çözünürlüğünü azaltmak ve böylece daha uzun süre katı fazda kalmasını sağlamak,
- Dianhidriti azar azar ilave ederek reaksiyon ortamına sürekli taze katı 6FDA beslemek ve böylece katı-sıvı ara yüzeyini aktif tutmak,
- Çözücüyü reaksiyon ortamına parça parça ilave ederek 6FDA'nın bir anda çözünmesine engel olmak ve böylece konsantrasyonun sabit tutulmasını sağlamak,
- Karıştırıcı hızını uygun bir değerde tutarak çözünme hızını kontrol altında tutmak ve böylece ara yüzeyin daha uzun süre aktif olmasını sağlamak.

Poliamik asit oluşumu aşamasında gözlemlenen viskozite artışı molekül ağırlığı hakkında fikir vericidir. Fakat bazı sentezlerde, poliamik asit oluşumu aşamasında elde edilen viskozitenin, su çekilerek halka kapanmasının sağlandığı imidizasyon aşamasında azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi halka kapanması ile açığa çıkan suyun ortamdan uzaklaştırılamamasıdır. Biriken su reaksiyonun dengesini bozarak poliimid oluşumunu engellemektedir. Burada suyun kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi için kullanılacak ekipmanların boyutları önem kazanmaktadır. Sentezde su ters Dean-Stark kapanında tutularak reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaktadır. Ancak bazı durumlarda buharlaşan su Dean-Stark kapanına ulaşana kadar düşük sıcaklıklarda yoğunlaşarak reaksiyon ortamına geri dönmektedir. Bu yüzden, su buharının kapana giderken izlediği yolun iyi yalıtılması önemlidir.

4.2 Uyumlaştırıcı Katkılı Membranların FTIR Analizleri

Hazırlanan üç bileşenli karışık matrisli membranlarda uyumlaştırıcı olarak kullanılan TAP'ın amin gruplarındaki hidrojen ile 6FDA-DAM yapısında bulunan karbonil gruplarındaki oksijenler arasında hidrojen bağları oluştuğu düşünülmektedir. Bu hidrojen bağlarının varlığını göstermek için hazırlanan membranların FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.1'de saf 6FDA-DAM, saf TAP ve ağırlıkça %10, 20, 30 ve 40 TAP içeren 6FDA-DAM'ın FTIR desenlerini göstermektedir. Hidrojen bağlarının karbona bağlı oksijenlerin yaptıkları simetrik gerilme ve asimetrik gerilme hareketlerinin dalga boylarında kaymalar meydana getirir. Çizelge 4.2 FTIR desenlerinde oluşan bu kaymaların miktarlarını göstermektedir. C=O grubundaki simetrik gerilme hareketi $1719.57-1728.67\text{ cm}^{-1}$ bandı arasında kayma yaparken, asimetrik gerilme hareketi $1787.30-1782.34\text{ cm}^{-1}$ bandı arasında kayma yapmıştır. C=O gerilme piklerindeki bu kayma TAP'ın 6FDA-DAM ile bağ yaptığının ikincil dereceden bir kanıtıdır [26].



Şekil 4. 1 : Artan TAP katkısı ile bağların dalga boylarında ortaya çıkan değişim

Çizelge 4. 2 : 6FDA-DAM'daki karbonil gruplarının gerilme hareketlerinde TAP katkısı sonucu oluşan değişimin FTIR ile takibi

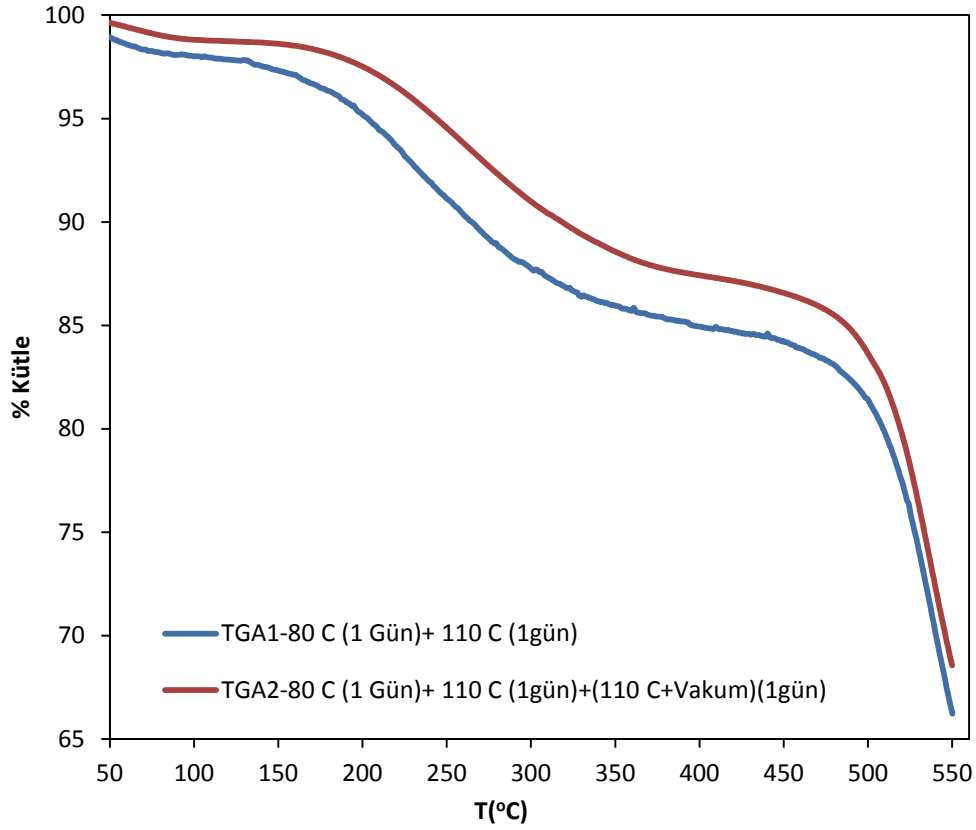
Membran	Karbonil Grubu (C=O)	
	Simetrik Gerilme (cm^{-1})	Asimetrik Gerilme (cm^{-1})
PI	1723.80	1787.30
PI/TAP (1/0.1 (ağ.))	1722.96	1785.90
PI/TAP (1/0.2 (ağ.))	1719.57	1783.32
PI/TAP (1/0.3 (ağ.))	1723.50	1783.01
PI/TAP (1/0.4 (ağ.))	1728.67	1782.34

4.3 TGA Analizleri

Poliimidlerin ısı, mekanik ve kimyasal olarak kararlı oldukları literatürde var olan bir bilgidir. Nitekim 6FDA-DAM poliimidi de bu polimerlere örnek olarak gösterilebilir. Ancak polimere katkı malzemeleri eklendiğinde oluşan kompozit malzemeler aynı yüksek kararlılıklara sahip olmayabilirler. TAP gibi düşük molekül

ağırlıklı uyumlaştırıcı katkıların ilavesi mekanik özellikleri kötü yönde etkilemekte ve malzemenin kırılgan bir yapı haline gelmesine neden olmaktadır. TAP'ın bu etkisi antiplastize edici olmasıyla açıklanabilir [28]. Aynı şekilde, inorganik bir katkı olan SAPO-34 malzemeyi daha kırılgan bir yapı haline dönüştürmektedir [32]. Membranların içinde kalan çözücü ise aksi bir etki ile yapıyı plastize ederek esnek bir hale getirir. Fiziksel olarak çalışılabilir bir membran elde etmek için membran yapımında kullanılacak bütün parametreler düşünülerek optimum koşullar seçilmelidir. Önceki çalışmalar membranın içinde kalan çözücünün ayırma performansını kötü yönde etkilediğini göstermektedir [58]. Fakat yüksek sıcaklıklarda kurutma yapılması sonucu çözücünün uzaklaşması uyumlaştırıcı yüklemesini sınırlamaktadır [32].

Şekil 4.2'de, çözücü olarak NMP'nin kullanıldığı ve ağırlıkça % 6 TAP kullanılarak farklı sıcaklık ve farklı kurutma sürelerinde hazırlanan membranların TGA termogramlarını göstermektedir. Şekil 4.2'deki siyah renkli TGA eğrisi İshakoğlu'nun çalışmasında [32] uygulanan kurutma şartlarını temsil etmektedir. Diğer eğriler ise daha düşük kurutma sıcaklığında ve farklı sürelerde elde edilmiştir. Buna göre çözücünün membran ortamından en iyi uzaklaştırıldığı durum, kurutmanın 150°C olduğu durumdur. Bu şartlarda kurutulan ve TAP yüzdesinin %4 ün üzerinde olduğu membranlarda 4 atm ve 35°C'de gaz geçirgenlik ölçümleri yapmak mümkün olmamıştır. En yüksek kurutma sıcaklığının 110°C olarak uygulandığı membranlarda ise görüldüğü üzere kurutma süresi ile membranda kalan çözücü miktarı arasında ters bir ilişki vardır. TAP miktarı daha yüksek membranlar hazırlanması planlandığından ve membranların mekanik dayanımı göz önüne alındığında daha sonraki membranların kurutma şartları olarak 80°C (1 gün) + 110 °C (1 gün) + Vakumda 110 °C (3 gün) olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda kırılgan olmayan, dayanıklı membranlar hazırlamak mümkün olmuştur. Kırılgan olmayan membranlar elde etmenin yanında bu durumun bir diğer avantajı ise çözücünün ortamı yavaş terk etmesi sonucu yapıda oluşabilecek kusurların önlenbilmesidir. Membrandan hızla ayrılmak isteyen çözücü molekülleri zincirleri hareket ettirebilmekte ve bu durumda homojen ve kusursuz bir yapı elde etmek zorlaşmaktadır. Düşük sıcaklıkta ve daha uzun sürede kurutarak bu gibi durumların engellendiği düşünülmektedir.



Şekil 4. 2 : NMP ile hazırlanan ve ağırlıkça % 6 TAP içeren farklı sıcaklık ve farklı kurutma sürelerinde hazırlanan membranların TGA termogramları

Şekil 4.2’de verilen TGA eğrilerinin türevleri incelendiğinde tüm membranların benzer davranım gösterdiği anlaşılmaktadır. Kütle kaybındaki eğim değişiklikleri sırasıyla membrandan uzaklaşan su buharı, uzaklaşan çözücü, uzaklaşan TAP ve ısıl bozunmayı göstermektedir. 110°C’ye kadar su buharının uzaklaştığı, 110-260°C arasında bahsi geçen membranlarda kullanılan ve kaynama noktası 204°C olan NMP’nin uzaklaştığı, 260-400°C arasında NMP ve TAP’ın uzaklaştığı düşünülmektedir. Kaynama noktası olan 204°C’nin üzerinde ortamda hala NMP’nin var olabilmesi NMP moleküllerinin polimer zincirleri arasında hapsolmesiyle açıklanabilir. 400°C ise polimerin camsı geçiş sıcaklığının üzerindedir. Bu yüzden polimer zincirleri gevşeyerek hapsolmuş NMP’nin uzaklaşmasına imkân verirler.

Çizelge 4. 3 : TGA analizlerinde membranlarda farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleşen kütle kayıpları

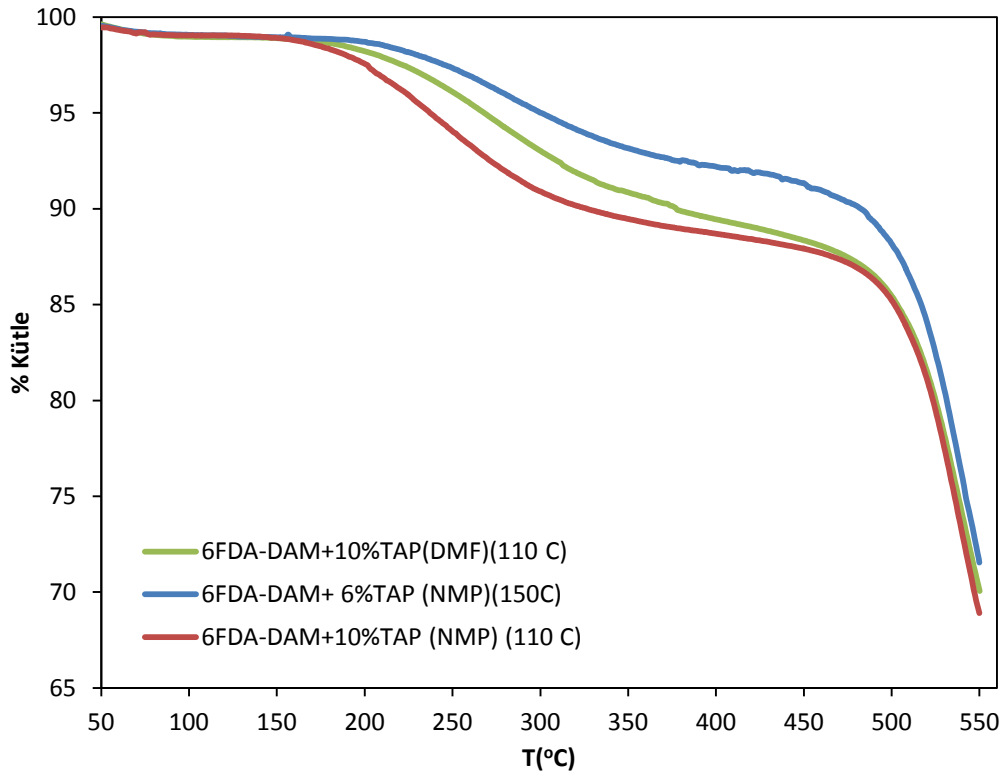
% Kütle Kaybı					
Membran	30-110°C	110-260°C	260-400°C	400-558°C	Kalan
TGA1	2.04	7.57	5.38	20.99	64.03
TGA2	1.21	4.97	6.38	21.20	66.24
TGA3	0.95	5.70	4.64	21.95	66.76
TGA4	0.57	4.83	4.73	23.39	66.48
TGA5	1.01	4.47	4.67	22.46	67.40
TGA6	0.45	4.42	4.79	22.42	67.92
TGA7	0.95	2.16	4.69	22.93	69.27

Çizelge 4.3’de verilen sayısal verilere göre membranlardan uzaklaşan su bir düzene bağlı olmaksızın ağırlıkça % 0.45-2.04 arasında değişmektedir. Bu düzensizliğin sebebi membranların TGA işlemi uygulanmadan önceki saklama sürelerinin farklı olmasıdır. Çizelge 4.4 uzaklaşan su miktarları çıkarılarak normalize edilmiş yeni kütle değerlerini içermektedir. Ayrıca membranların içerdiği TAP miktarları eşit olduğundan içeride kalan çözücüyü incelemek için 110-400°C arasını incelemek daha doğru olacaktır.

Çizelge 4. 4 : Normalize edilmiş TGA kütle kaybı değerleri

% Kütle Kayıpları			
Membran	110-400(°C)	400-558(°C)	kalan
TGA1	13.22	21.42	65.36
TGA2	11.49	21.46	67.05
TGA3	10.44	22.16	67.40
TGA4	9.61	23.53	66.86
TGA5	9.23	22.69	68.09
TGA6	9.25	22.52	68.22
TGA7	6.92	23.15	69.93

Çizelge 4.3 membranların kurutma süreleri arttıkça uzaklaşan çözücü miktarının azaldığını yani membranda kalan çözücünün azaldığını göstermektedir. Fakat uzaklaşan çözücü miktarı, süreler arttıkça, azalarak azalan bir davranış göstermektedir. Yani var olan sıcaklıkta çözücü uzaklaştırmaya devam etmek bir süre sonra zorlaşmaktadır. Sonuç olarak 110°C’de NMP ile hazırlanmış membranlar yaklaşık olarak %10 çözücü barındırırken 150°C’de hazırlanmış membranlar %7 civarında çözücü içermektedir. Membranların 450°C’nin üzerinde ise ısıl bozunmaya uğradıkları gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 3 : Farklı çözücüler ile farklı kurutma süresi uygulanarak hazırlanan membranların TGA eğrileri

Bu çalışmada NMP ve DMF olmak üzere 2 farklı çözücü kullanılmıştır. Şekil 4.3’de biri DMF ile diğer ikisi ise NMP ile iki farklı sıcaklıkta kurutularak hazırlanmış üç farklı membranın TGA termogramları sunulmuştur. İçerdiği TAP miktarı farklı olmasına rağmen NMP ile hazırlanan membranlarda, 150°C’de kurutulan membran 110°C’de kurutulana göre, beklendiği üzere, daha az çözücü içermektedir. Aynı miktarda TAP içeren ve 110°C’de aynı kurutma sürelerinde hazırlanan DMF ve NMP membranları kıyaslandığında kaynama noktası yüksek olan NMP ile hazırlanan membranların daha fazla çözücü barındırdığı görülmektedir. Son olarak 110°C’de

kurutulan ve DMF ile hazırlanmış membran ile 150°C'de kurutulan ve NMP ile hazırlanmış membran kıyaslandığında, NMP ile hazırlanan membranın kurutma şartlarının çözücüyü uzaklaştırmak açısından daha etkili olduğu söylenebilir.

4.4 DSC Analizleri

DSC analizi malzemelerin ısı davranışları ve yapıları hakkında fikir almak açısından faydalıdır. Çizelge 4.5 NMP ve DMF ile hazırlanmış ve 110°C ve 150°C'de kurutulmuş, 6FDA-DAM, TAP ve/veya SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranların DSC grafiklerinden hesaplanan camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) göstermektedir. DSC analizi esnasında iki ısıtma işlemi uygulanmıştır. Birinci ısıtma oda sıcaklığından 410°C'ye kadar 20°C/dak hızla gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadaki amaç membranın tahmin edilen camsı geçiş sıcaklığı olan 390°C'nin üzerine çıkarak ısı hafızasını silmektir. Daha sonra 30°C/dak ile 230°C'ye hızlı bir soğutma uygulanmıştır ve 450°C'ye 20°C/dak hızla ikinci ısıtma yapılmıştır. Camsı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma verilerinden hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5'de görüldüğü üzere tüm membranlar aynı kurutma işlemine tabi tutulmamıştır ancak bunun T_g sonuçları üzerinde anlamlı bir etki yapacağı düşünülmemektedir. Çünkü ölçümlerde membranların ısı hafızaları ilk ısıtmada silinmiş ve değerler ikinci ısıtma eğrisi üzerinden okunmuştur. Tüm DSC sonuçları incelendiğinde, saf 6FDA-DAM poliimidine TAP katkısı ile birlikte malzemenin T_g 'sinde bir azalma gözlenmektedir. Literatürde de belirtildiği üzere bu azalma katkı olarak kullanılan TAP'ın antiplastize edici etkisinden kaynaklanmaktadır [20-29].

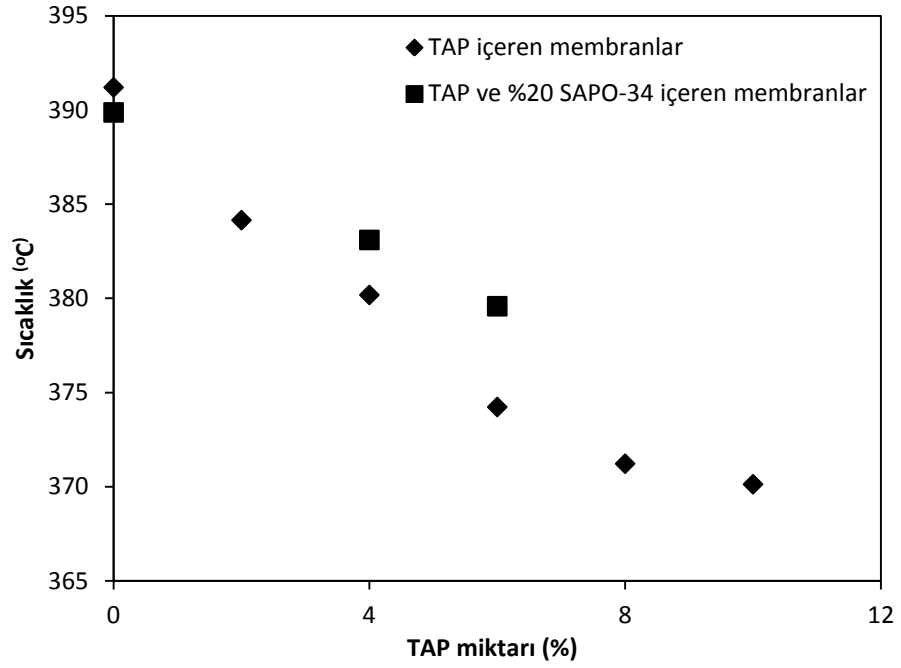
Tüm membranların T_g 'leri tek bir sıcaklıkta bulunmuştur. Karışımların camsı geçiş sıcaklıklarının tek bir değerde çıkması birbirleriyle karışabilen uyumlu malzemeler olduklarını gösterir. Şekil 4.4 NMP ile hazırlanmış membranlarda artan TAP yüzdesinin camsı geçiş sıcaklığına etkisini göstermektedir. Camsı geçiş sıcaklığı, artan TAP ilavesiyle düzenli bir şekilde azalmaktadır. İnorganik katkı olarak ağırlıkça %20 SAPO-34 zeolitinin kullanıldığı membranların camsı geçiş sıcaklıkları, zeolitsiz membranların davranışına benzer bir şekilde, TAP konsantrasyonunun artmasıyla birlikte azalmıştır. TAP katkısının olmadığı, yalnızca zeolit ve polimer içeren membranın T_g 'si saf polimer membrana çok yakın çıkmıştır. Bu durum organik ve inorganik iki faz arasında bir etkileşimin gerçekleşmediğini

düşündürmektedir. Zeolitin bulunduğu ortama eklenen TAP camsı geçiş sıcaklığını saf polimere eklenen TAP dan daha farklı etkilemiştir. % 4 ve % 6 TAP ilaveleri göz önüne alındığında membranların T_g 'lerinin zeolit katkılı membranlar için zeolit katkısız olan membrana kıyasla daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu artış TAP'ın polimer ve zeolit faz arasındaki etkileşimini arttırmasından kaynaklanmaktadır.

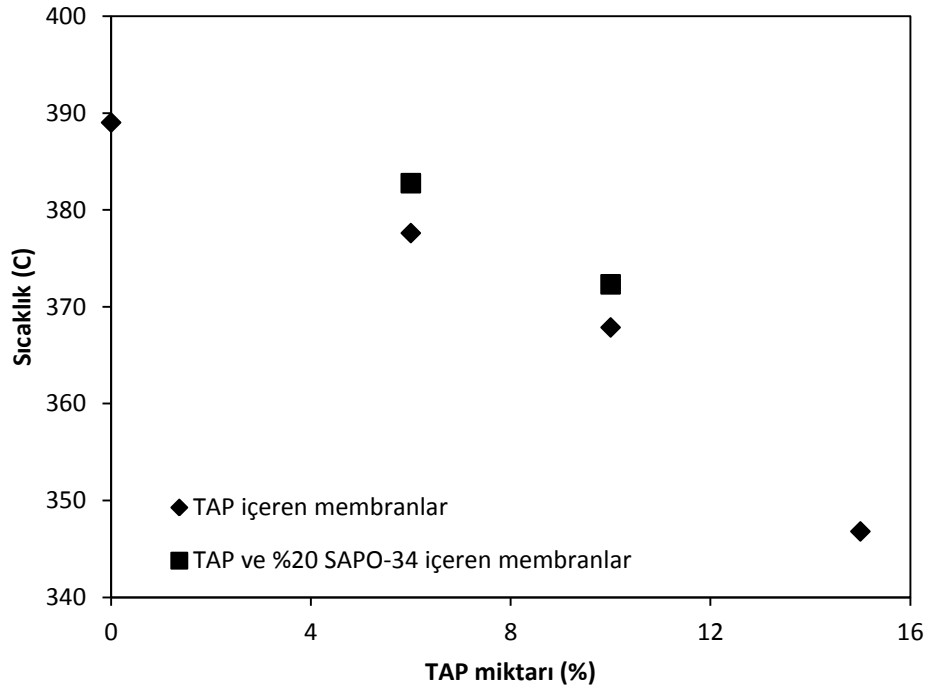
Çizelge 4. 5 : Membranların camsı geçiş sıcaklıkları

Membran	Çözücü	Kurutma Sıcaklığı (°C)	T_g (°C)
6FDA-DAM	NMP	150	391.2
6FDA-DAM+%2TAP	NMP	110	384.2
6FDA-DAM+%4TAP	NMP	150	380.2
6FDA-DAM+%6TAP	NMP	110	374.2
6FDA-DAM+%8TAP	NMP	110	371.2
6FDA-DAM+%10TAP	NMP	110	370.1
6FDA-DAM+%20SAPO 34	NMP	110	389.9
6FDA-DAM+%4TAP+%20SAPO 34	NMP	110	383.1
6FDA-DAM+%6TAP+%20SAPO 34	NMP	110	379.6
6FDA-DAM	DMF	110	389.0
6FDA-DAM+%6TAP	DMF	110	377.6
6FDA-DAM+%10TAP	DMF	110	367.9
6FDA-DAM+%15TAP	DMF	110	346.8
6FDA-DAM+%6TAP+%20SAPO 34	DMF	110	382.8
6FDA-DAM+%10TAP+%20SAPO 34	DMF	110	372.3

NMP yerine DMF ile hazırlanmış membranların camsı geçiş sıcaklıklarının TAP miktarı ile değişimi Şekil 4.5 de verilmiştir. TAP çözücü değişmesine rağmen benzer bir etki yaratarak artan konsantrasyonlarında camsı geçiş sıcaklıklarını düşürmüştür. Yine benzer şekilde SAPO-34 katkılı membranların, aynı miktarda TAP içeren membranlarla kıyaslandığında, daha yüksek T_g 'ye sahip olduğu görülmektedir. Bu yüzden TAP'ın 6FDA-DAM ile SAPO-34 arasında hidrojen bağları kurduğu söylenebilir.



Şekil 4. 4 : NMP ile hazırlanmış membranlarda artan TAP yüzdesinin camsı geçiş sıcaklığına etkisi



Şekil 4. 5 : DMF ile hazırlanmış membranlarda artan TAP yüzdesinin camsı geçiş sıcaklığına etkisi

4.5 Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

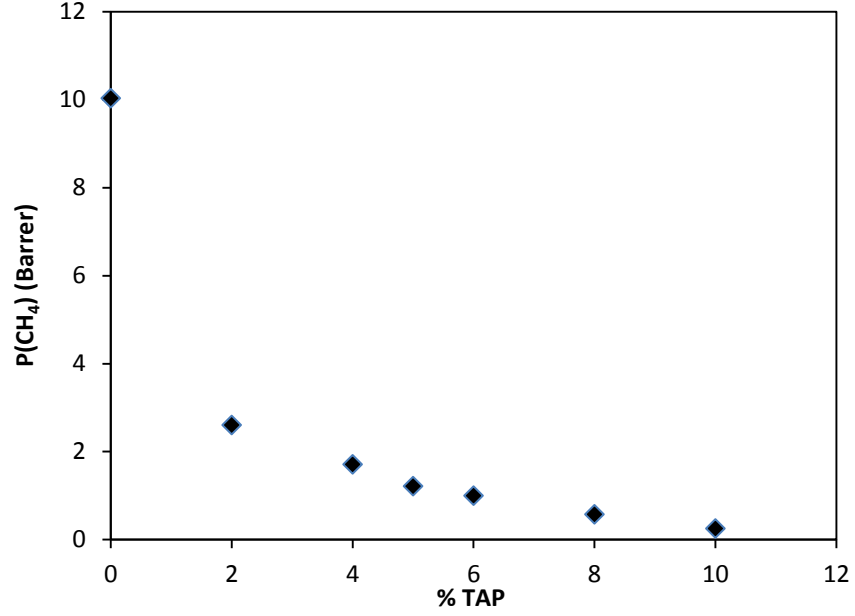
4.5.1 NMP ile hazırlanan membranlar

Çözücü olarak NMP'nin kullanıldığı membranlar farklı sıcaklıklarda ve farklı poliimid sentezleri kullanılarak hazırlanmıştır. Çizelge 4.6 bu membranların özelliklerini ve ayırma performanslarını listelemektedir. CO₂ ve CH₄ geçirgenlikleri ve CO₂/CH₄ ideal seçicilikleri verilmiş membranlar 110°C ve 150°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta kurutulmuştur. 110 °C'de kurutulan membranlar toplamda 1 gün 80°C'de, 1 gün 110 °C'de ve 3 gün 110 °C+vakumda kurutulurken; 150 °C'de kurutulan membranlar toplamda 1 gün 80°C'de, 1 gün 150 °C'de ve 1 gün 150 °C+vakumda kurutulmuştur. Ayrıca hazırlanan membranların çoğu 6 nolu sentez ile hazırlanmasına rağmen bazıları 3 ve 5 nolu sentez kullanılarak hazırlanmıştır. Beklendiği gibi TAP katkısı geçirgenlikleri düşürmüştür ve seçicilikleri de ağırlıkça %5 katkıya kadar arttırmıştır.

Çizelge 4. 6 : NMP ile hazırlanan membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri

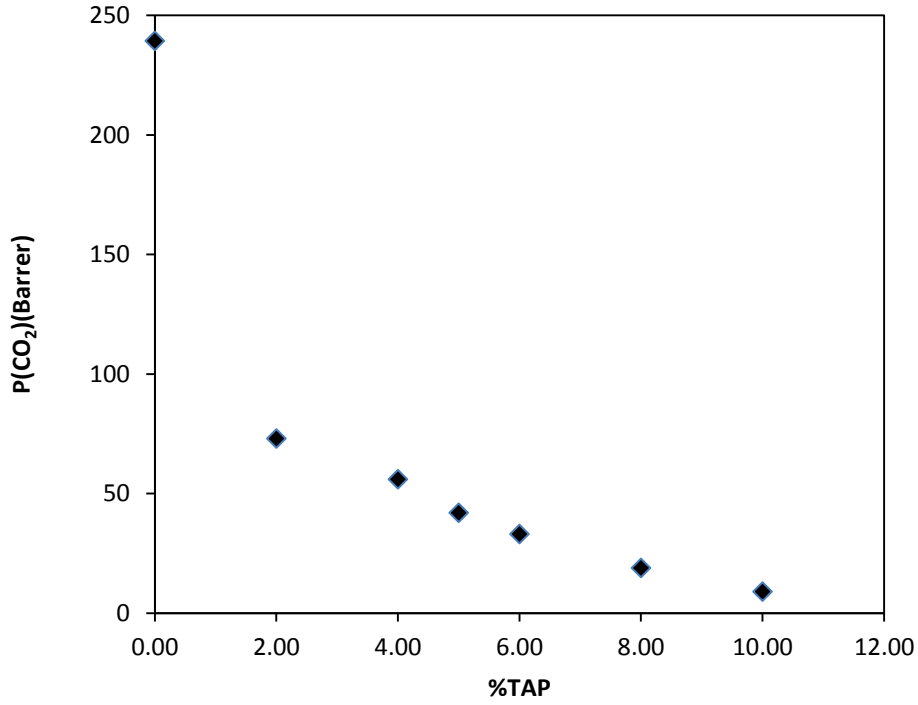
Membran	Sentez No	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Geçirgenlik (Barrer)		İdeal Seçicilik
			P _{CO2}	P _{CH4}	$\alpha_{CO2/CH4}$
6FDA-DAM	6	150	239	10.0	23.9
6FDA-DAM+%2TAP	6	110	73.0	2.61	28.0
6FDA-DAM+%4TAP	6	150	56.0	1.71	32.7
6FDA-DAM+%5TAP	5	150	42.0	1.22	34.5
6FDA-DAM+%6TAP	6	110	33.1	1.00	33.1
6FDA-DAM+%8TAP	6	110	18.9	0.57	32.9
6FDA-DAM+%10TAP	6	110	9.00	0.25	35.7
6FDA-DAM +%20SAPO-34	6	110	150	6.75	22.3
6FDA-DAM+%2TAP+%20SAPO-34	3	150	140	5.00	27.8
6FDA-DAM+%4TAP+%20SAPO-34	6	110	56.3	2.22	25.3
6FDA-DAM+%6TAP+%20SAPO-34	6	110	26.0	0.79	33.0

Uyumlaştırıcı miktarının CH_4 geçirgenliğine etkisi Şekil 4.6’da verilmiştir. TAP’ın düşük konsantrasyonlardaki etkisi daha belirgin olmuştur. Ağırlıkça %2 TAP ilave edildiğinde CH_4 geçirgenliği yaklaşık %75 azalırken, uyumlaştırıcı miktarı %2’den %4’e çıkarıldığında geçirgenlikteki azalma yaklaşık %35’de sınırlı kalmıştır.



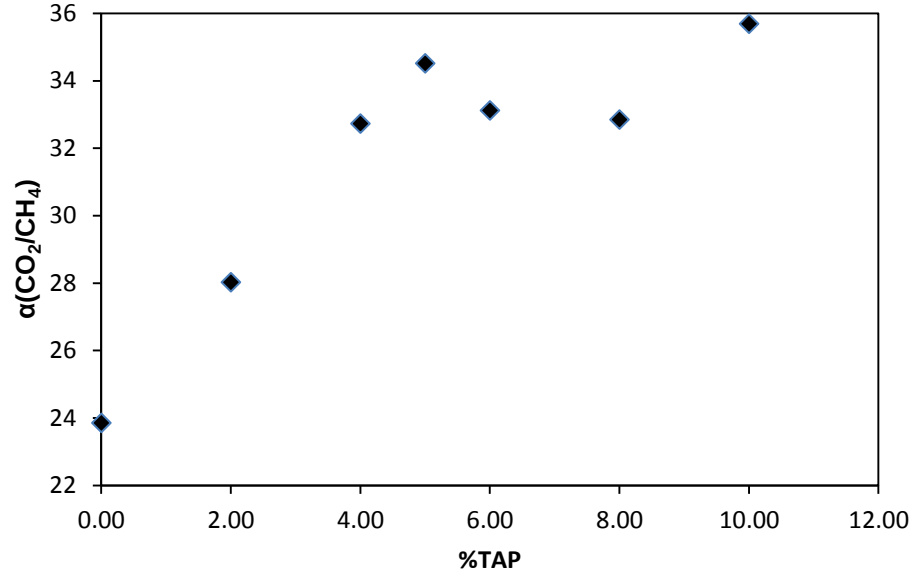
Şekil 4. 6 : NMP ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CH_4 geçirgenliğine etkisi

TAP’ın CO_2 geçirgenliğine etkisi ise Şekil 4.7’de verilmiştir. Benzer şekilde geçirgenlik %2 TAP katkısında hızlı bir artış göstermiş fakat daha sonra katkı miktarı yükseldiğinde bu etki azalarak devam etmiştir.



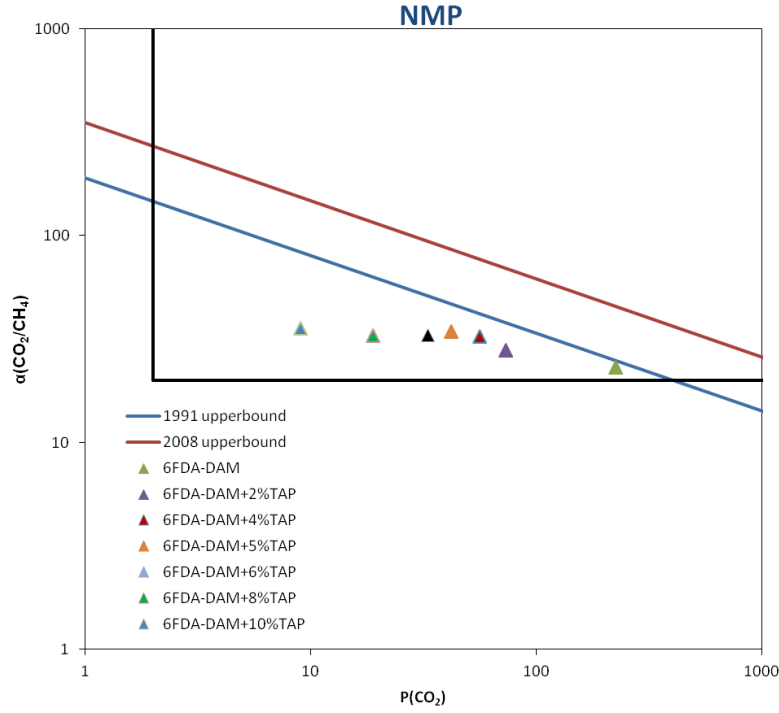
Şekil 4. 7 : NMP ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CO₂ geçirgenliğine etkisi

TAP miktarının CO₂/CH₄ ideal seçiciliğine olan etkisi ise Şekil 4.8’de sunulmuştur. Seçiciliklerin %5 konsantrasyona kadar arttığı fakat yüksek konsantrasyonlardaki TAP ilavesinde düzensiz sonuçlar verdiği gözlemlenmektedir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de göz önüne alınarak TAP’ın %5’in üstündeki konsantrasyonlarda, her iki gaz için de geçirimsiz bir yapı gibi davrandığı söylenebilir. Geçirgenlik ve seçicilik arasında var olan alış-veriş %5 TAP katkısından sonra durmuştur. Oda şartlarında (yaklaşık 20°C) polimer/çözücü oranının ağırlıkça %25 olduğu durumda uyumlaştırıcı/polimer oranını ağırlıkça %3’ün üstüne çıkarmak mümkün olmamıştır. NMP daha fazla TAP’ın çözünmesine imkan vermemiştir. Ancak bir ısıtma işlemi uygulanarak çözelti ortamı 70°C ye çıkarıldığında TAP’ın daha yüksek oranlarda çözünmesi mümkün olmuştur. TAP çözeltisinin üzerine 5 parça halinde ve oda sıcaklığında ilave edilen 6FDA-DAM bölgesel olarak soğuk alanlar yaratarak çözünürlüğü düşürmüş ve TAP’ın çökmesine neden olmuş olabilir.



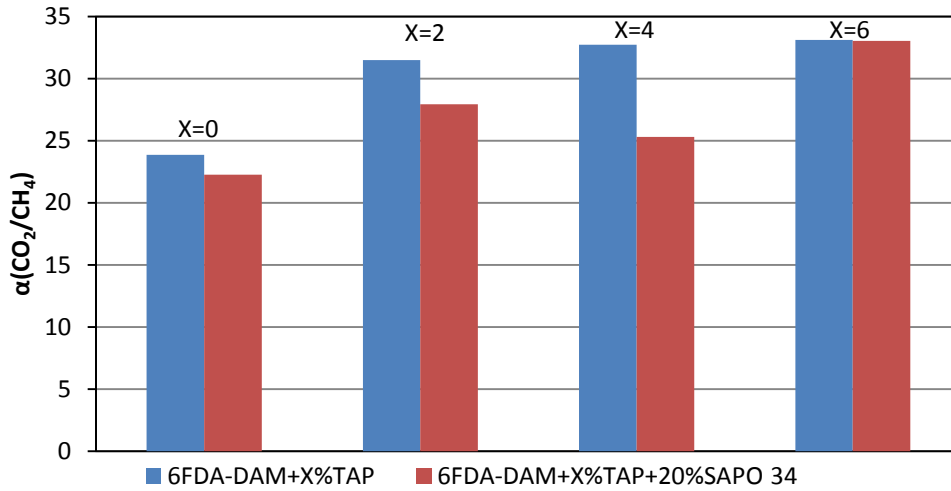
Şekil 4. 8 : NMP ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CO_2/CH_4 seçiciliğine etkisi

Şekil 4.9’da bir membranın ticari kullanıma uygunluğunu gösteren Robeson diagramı olarak ta bilinen seçicilik-geçirgenlik grafiği ve 1991 ve 2008 yılında çizilmiş polimer üst sınır çizgileri görülmektedir. Saf 6FDA membran 1991 üst sınırına çok yakındır. %5 TAP ilavesine kadar membranın ayırma performansı üst sınır ile paralellik göstermiş fakat daha sonra artık seçiciliğin gelişmemesi ile birlikte sınırdan uzaklaşmıştır. Bununla beraber tüm katkılı membranlar ticari bölge içerisinde yer almıştır.



Şekil 4. 9 : NMP ile hazırlanan membranların Robeson grafiğindeki konumları

Şekil 4.10’da %20 SAPO-34 katkılı ve katkısız membranların seçiciliklerinin TAP miktarına bağlı olarak kıyaslanması görülmektedir. Beklenenin aksine membranların seçicilik özellikleri gelişmemiştir. Ancak bunun sebebi muhtemel seçici olmayan boşluklar olamaz. Öyle bir durumda geçirgenliklerin artması beklenirdi. Sonuçlar incelendiğinde geçirgenliklerin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4. 10 : NMP ile hazırlanan %20 SAPO-34 katkılı ve katkısız membranların seçiciliklerinin kıyaslanması

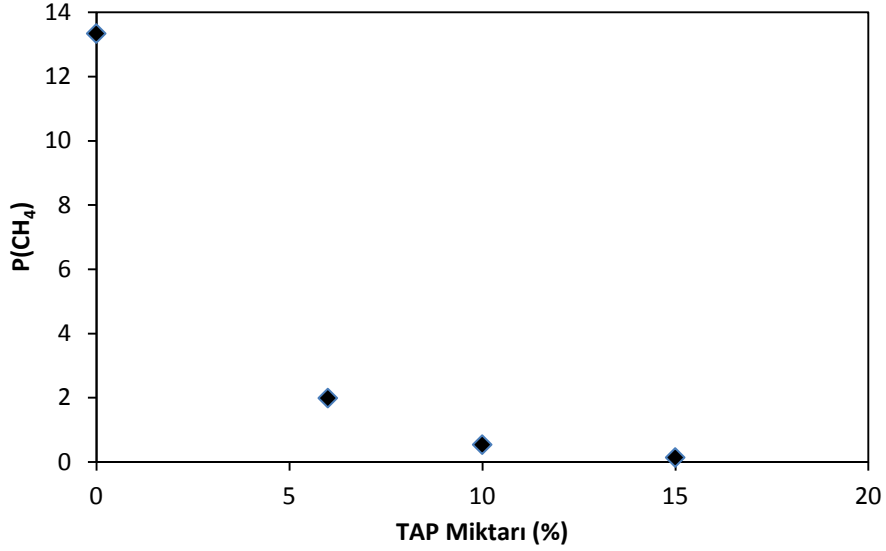
4.5.2 DMF ile hazırlanan membranlar

Çalışmanın devamında saf polimer, polimer ve uyumlaştırıcı, polimer uyumlaştırıcı ve zeolit kullanılarak hazırlanan membranlarda çözücü olarak polimeri ve uyumlaştırıcıyı iyi çözen DMF kullanılmıştır. DMF uyumlaştırıcı olan TAP için NMP ye göre çok daha iyi bir çözücü olduğundan oda sıcaklığında ağırlıkça %15 gibi yüksek uyumlaştırıcı miktarlarına ulaşmak mümkün olmuştur. DMF ile hazırlanan membranlar sentez numarası 1 ve 6 olan 6FDA-DAM sentezleri örnekleri ile hazırlanmış ve tümü 110°C de ve 5 gün süre ile kurutulmuştur. Membranların CO₂ ve CH₄ geçirgenlikleri ve CO₂/CH₄ seçicilikleri Çizelge 4.7 de görülmektedir. İdeal seçiciliklerin yanında gerçek seçicilikler de karışım gazı kullanılarak ölçülmüştür. Karışım gazının oranı %50±5 CO₂-%50±5 CH₄ olarak ayarlanmıştır.

Çizelge 4. 7 : DMF ile hazırlanan membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri

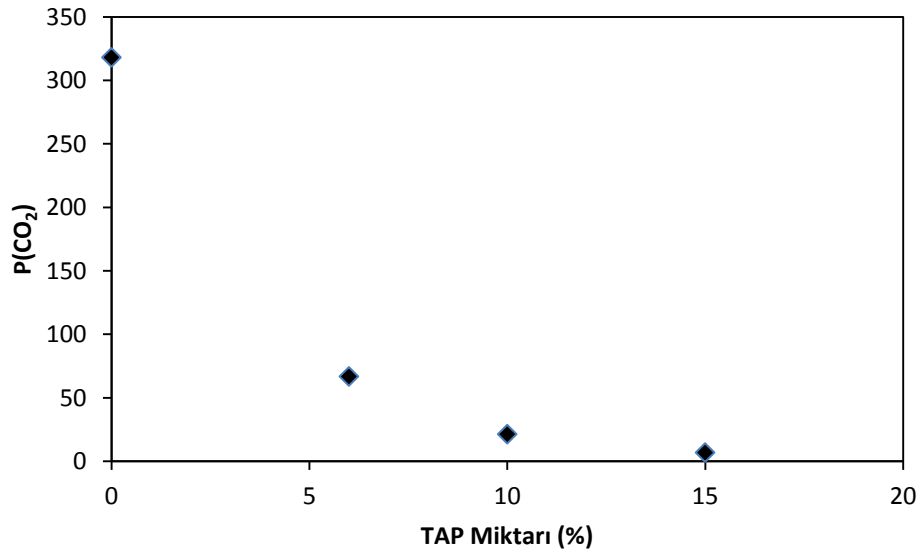
Membran	Sentez No	Geçirgenlik (Barrer)		İdeal Seçicilik	Gerçek Seçicilik
		P _{CO2}	P _{CH4}	$\alpha_{CO2/CH4}$	$\alpha_{CO2/CH4}$
6FDA-DAM	1	318	13.3	23.9	25.7
6FDA-DAM+%6TAP	6	66.9	1.76	33.2	-
6FDA-DAM+%10TAP	6	21.5	0.54	40.1	47.6
6FDA-DAM+%15TAP	6	6.98	0.14	48.2	54.9
6FDA-DAM+%20TAP	9	2.63	0.04	71.1	-

Şekil 4.11 DMF kullanılarak hazırlanmış membranlarda artan TAP miktarı ile CH₄ geçirgenliğinin değişimini göstermektedir. Eklenen TAP'ın serbest hacmi azaltması sonucu geçirgenliklerde azalma meydana getirdiği tahmin edilmektedir [25].



Şekil 4. 11 : DMF ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CH₄ geçirgenliğine etkisi

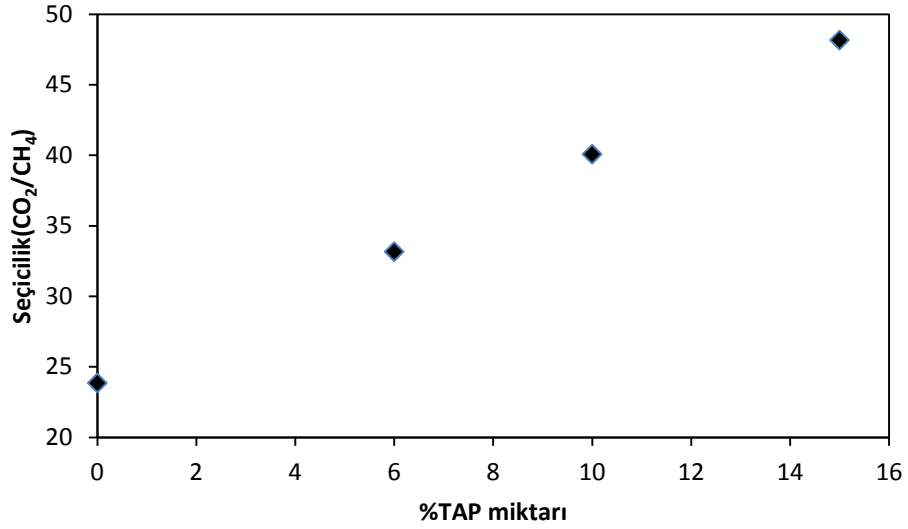
Artan uyumlaştırıcı miktarının CO₂ geçirgenliğine etkisi ise Şekil 4.12’de verilmiştir. CH₄ verilerine benzer bir şekilde artan TAP yüzdeleri CO₂ geçirgenliğinin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 4. 12 : DMF ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CO₂ geçirgenliğine etkisi

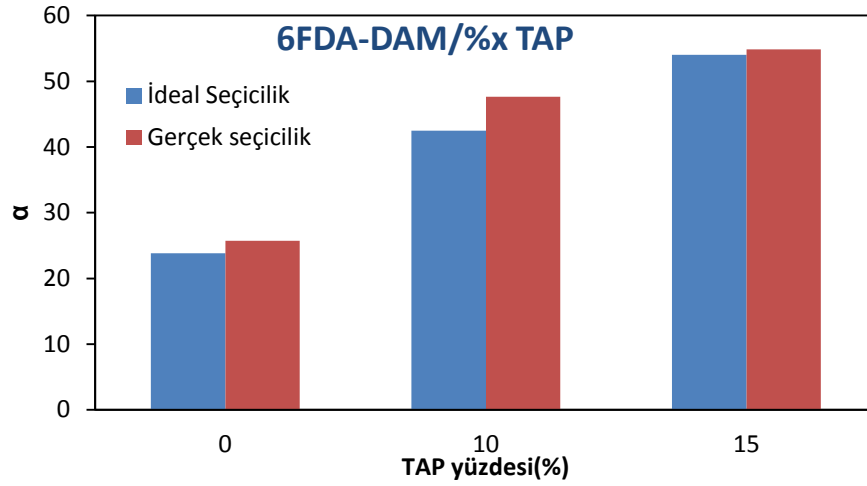
Literatürde yer alan düşük molekül ağırlıklı katkı kullanılarak hazırlanan membranların çoğunda ayrılmak istenen gaz çiftleri artan katkı ilavesinde farklı oranlarda geçirgenlik kaybına uğramışlardır. Bunun sonucunda da seçicilikleri

değişmiştir. Bu çalışmada da Şekil 4.13 den görüleceği gibi CO_2/CH_4 a göre daha az oranda geçirgenlik kaybına uğramıştır ve CO_2/CH_4 seçiciliklerinde artış gözlenmiştir.



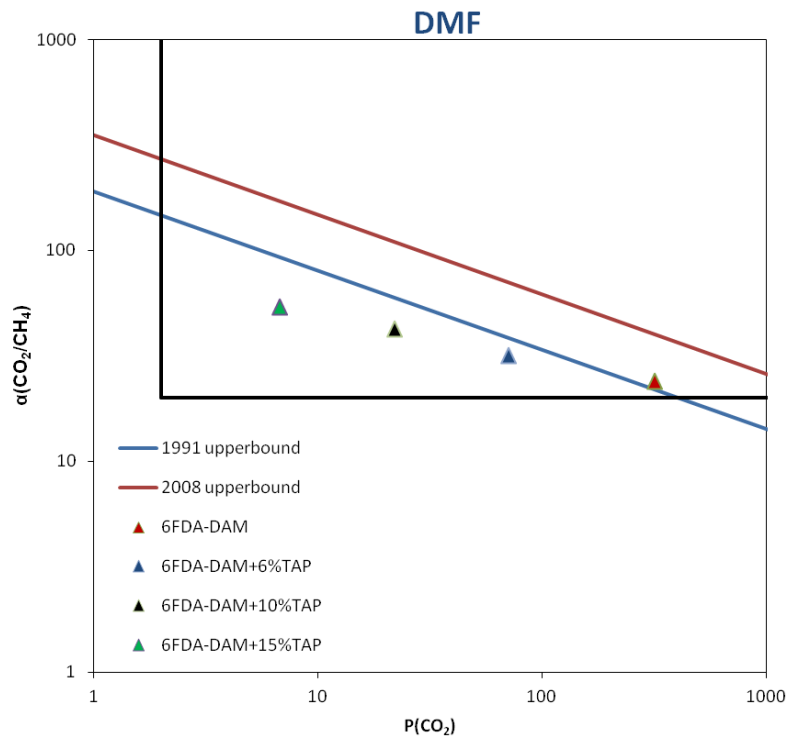
Şekil 4. 13 : DMF ile hazırlanan membranlarda artan TAP miktarının CO_2/CH_4 seçiciliğine etkisi

Polimerik membranlarda gazların taşınımı çözünürlük ve difüzyon üzerinden yürümektedir. Çözünürlüğü yüksek olan gazın, çözünürlük seçiciliği de yüksek olacaktır. İdeal gaz ölçümlerinde gazlar ayrı ayrı beslendiğinden gazların çözünürlüklerinin birbirlerine bir etkisi olduğu söylenemez. Ancak gazların seçicilikleri karışım gazı üzerinden ölçüldüğünde yani gaz çifti belli oranlarda membrana gönderilerek ölçüm alındığında gerçek seçiciliklerin ideal seçiciliklerden farklı olduğu görülür. Bu durum çözünürlük farkı yüksek olan gaz çiftlerinde daha belirgin olacaktır. Şekil 4.14 DMF ile hazırlanan membranların ideal gaz seçicilikleri ile gerçek gaz seçicilikleri arasındaki farkı göstermektedir. Saf polimerik membran ve uyumlaştırıcı katkılı membranlar CO_2 için daha seçici davranmışlardır. Bu durum gazlar arasında bir rekabet olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 14 : DMF ile hazırlanan membranlarda ideal seçiciliğin gerçek seçicilik ile karşılaştırılması

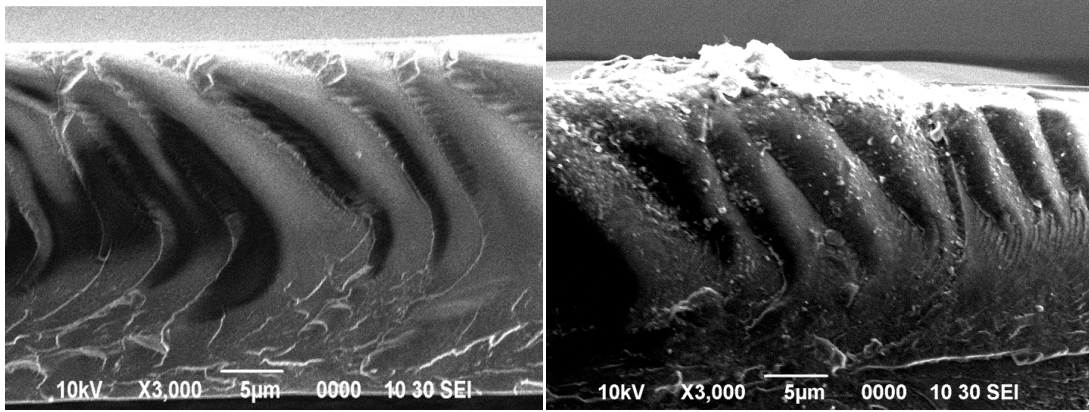
Sonuçlara Şekil 4.15’de ticari olarak kullanılabilirliği gösteren Robeson üst sınır grafiğinde bakıldığında DMF ile hazırlanan saf polimerik membranın 1991 üst sınırının hemen üzerinde olduğu, uyumlaştırıcı yüzdesi %6, 10, 15 olarak arttırıldığında ise 1991 üst sınırının altında kaldığı gözükmemektedir. Ayrıca tüm membranlar güncellenmiş olan 2008 üst sınırının altında kalmıştır. Ancak membranların tümü ticari bölge içinde yer almaktadır.



Şekil 4. 15 : DMF ile hazırlanmış membranların Robeson grafiğindeki konumları

4.6 SEM Analizleri

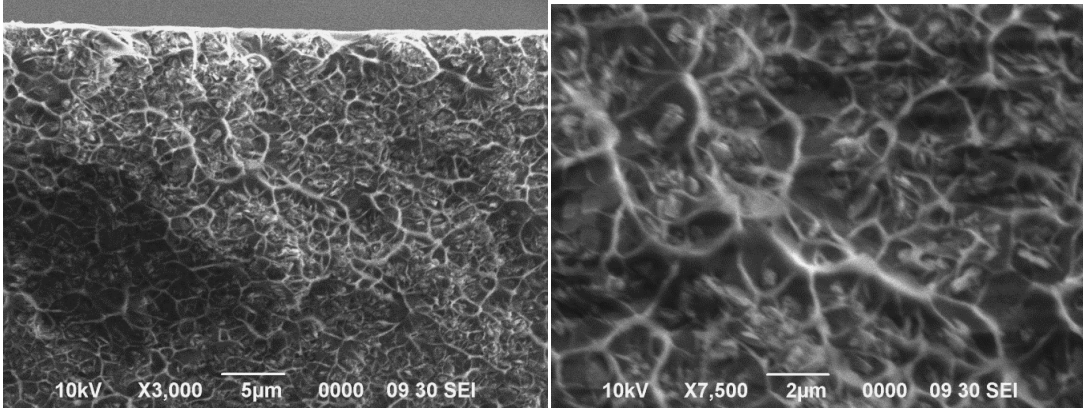
Yüksek büyütmede alınacak membran kesiti görüntüleri membranın homojen olup olmadığını gözlemlemek, var olabilecek kusurları görmek ve nihayetinde bunları diğer sonuçları yorumlayabilmek için kullanmak açısından oldukça faydalıdır. Şekil 4.16’da %10 TAP katkılı 6FDA-DAM membranının kesit alanının SEM görüntüsü verilmiştir. %10 TAP, NMP ile hazırlanan membranlar içinde en yüksek orana sahip TAP olduğundan bu görüntünün sağlıklı olması diğerleri için de aydınlatıcı olacaktır. Şekilde yer alan iki görüntü de aynı büyütmede fakat membranın farklı kesit alanlarından alınmıştır. Soldaki görüntüde oldukça homojen bir yapı göze çarparken sağdakiinde aglomerasyonlar göze çarpmaktadır. Bu yapıların çözünmeden kalmış TAP oldukları düşünülmektedir.



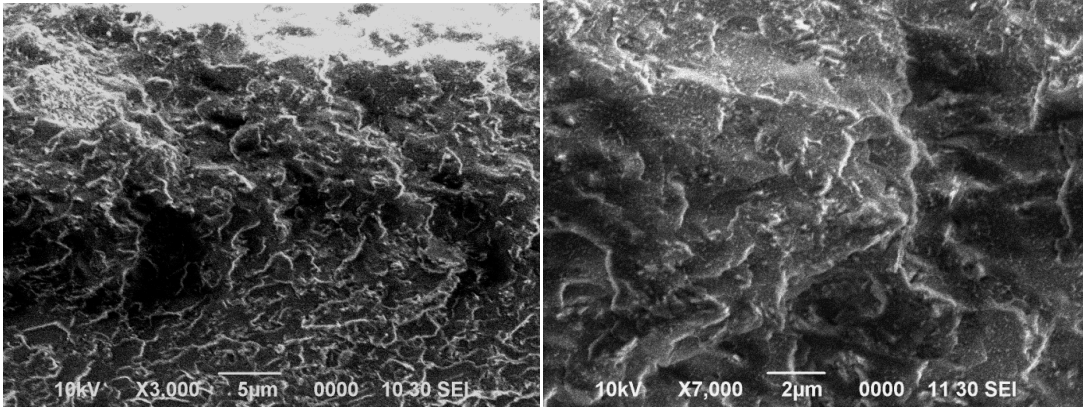
Şekil 4. 16 : 6FDA-DAM+%10TAP membranının kesit alanının SEM görüntüsü

Şekil 4.17’de ise %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranının kesit alanı görüntüsü gözükmemektedir. Kesit alanının tamamı tarandığında zeolitlerin yapı içinde iyi bir dağılım gösterdikleri görülmüştür. Ancak zeolit parçacıklarının polimer fazla yapışmadıkları söylenebilir. Bu durum istenmeyen “seçici olmayan boşluklar” olarak yorumlanmıştır.

Şekil 4.18 %4 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranının kesit alanı SEM görüntüsünü göstermektedir. Yapıdaki TAP’ın polimer ve zeolit arasında zayıf hidrojen bağları kurarak ara yüzey problemlerini gidermesi beklenmektedir. Kesit alanı görüntüsü incelendiğinde TAP’ın zeolitlerin etrafındaki boşlukları doldurduğu ve oluşabilecek seçici olmayan boşlukları engellediği görülmektedir. Ancak zeolit parçacıkları görüntülerden çok net olarak seçilememektedir.



Şekil 4. 17 : 6FDA-DAM+%20SAPO-34 membranının kesit alanının SEM görüntüsü



Şekil 4. 18 : 6FDA-DAM+%6TAP+%20SAPO-34 membranının kesit alanının SEM görüntüsü

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Ticari olarak kullanılabilir bir karışık matrisli membran yapmak için gerekli olan şartlardan en önemlisi dayanıklı, işlenebilir membranlar üretmektir. Membranların dayanıklılığını yükseltecek en önemli parametre molekül ağırlığıdır. Bunun yanında hazırlanacak katkılı membranlarda kullanılan katkıları ve membran bileşenleri membranların işlenebilirliğini ve esnekliğini etkilemektedir.

Bu çalışmada molekül ağırlığı yüksek polimer elde etmek üzere sentez koşulları optimize edilmiş ve 90,000-120,000 Dalton molekül ağırlığında 6FDA-DAM sentezlenebilmiştir. Membran hazırlamak için kullanılan poliimidin molekül ağırlığını arttırmak dayanıklı membranlar elde etmeyi kolaylaştırmıştır ancak poliimidin içine konulan uyumlaştırıcı (TAP) miktarının artmasıyla membran hazırlamak zorlaşmıştır.

Oda koşullarında, NMP kullanılarak hazırlanan membranlarda TAP miktarı ağırlıkça %3'e kadar çıkarılabilmektedir. Bunun nedeni TAP'ın NMP'deki çözünürlüğünün sınırlı olmasıdır. Membran hazırlama işlemini daha yüksek sıcaklıkta yaparak TAP oranı %10'a kadar çıkarılmış ve homojen çözeltilerden membran dökmek mümkün olmuştur. Ancak bu şartlarda hazırlanan membranların kurutulduktan sonra, maskeleyme işlemi esnasında veya gaz geçirgenlik ölçümü esnasında parçalandıkları gözlenmiştir. TAP, antiplastizasyon etkisi ile malzemenin elastik modülünü artırır ve malzemeyi kırılma geçirir. TAP'ı yüksek oranda ilave edebilmek için malzemenin esnekliğini artırarak dayanıklı membranlar yapmak gerekmektedir. Literatürden bilindiği gibi kalıntı çözücünün yapıları üzerinde plastize edici bir etkisi vardır [69]. Bu plastizasyon etkisinin TAP'ın antiplastizasyon etkisini azaltması için membranda biraz daha fazla çözücü bırakılarak pratikte, maskelenebilir ve gaz geçirgenlik ölçüm cihazındaki yüksek basınçlara dayanıklı membranlar elde etmek mümkün olmuştur. Bunun için daha düşük sıcaklıkta kurutma uygulanmış ve içeride bırakılan çözücü TGA ile takip edilmiş ve en uygun kurutma şartları 80°C'de 1 gün + 110°C'de 1 gün + 110°C ve vakumda 3 gün olarak belirlenmiştir. Bu membranlar daha önce İshakoğlu [32] tarafından hazırlanan membranlardan daha fazla çözücü içermektedir

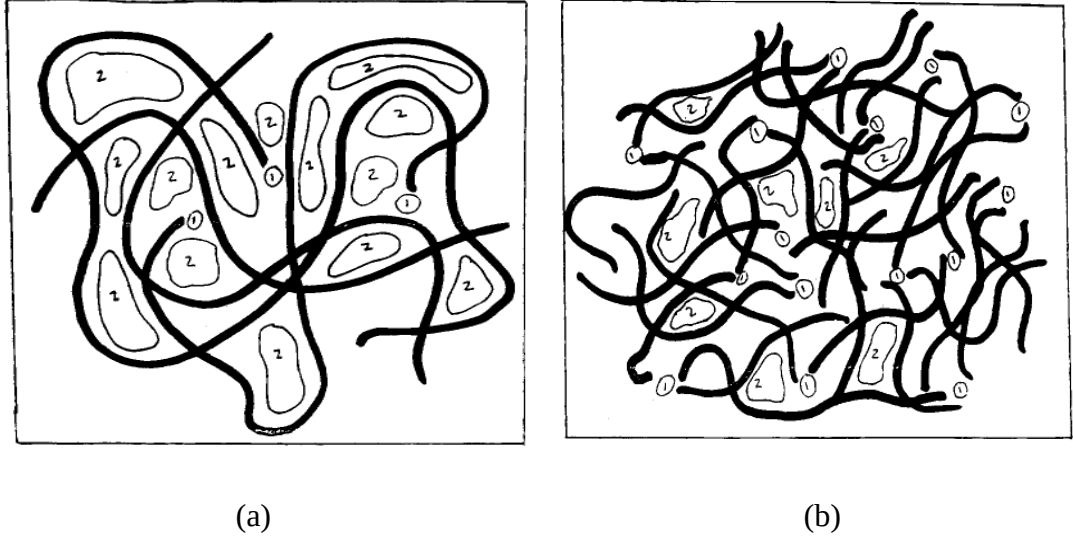
fakat bu çözücü gerekli esnekliği sağlayarak TAP içeriğinin arttırılmasına olanak sağlamıştır.

TAP'ın çözünürlüğünü değiştirecek bir diğer yol ise çözücüü değiştirmek olmuştur. Hem poliimidi hem de uyumlaştırıcıyı daha iyi çözecek bir çözücü sayesinde TAP içeriği arttırılabilir. DMF'in, yapılan denemelerde TAP için NMP'ye göre 4 kat daha iyi bir çözücü olduğu görülmüştür. NMP ile hazırlanan membranlarda oda koşullarında TAP'ın çözünürlüğü 0.0075 g/g çözücüdür. DMF ile hazırlanan membranlarda ise TAP'ın çözünürlüğü oda koşullarında 0.03 g/g çözücüdür. DMF ile elde edilen yüksek çözünürlük sayesinde, sıcaklığın da katkısıyla %40 TAP içerikli membran hazırlamak mümkün olmuştur. Bunun yanında çözücünün değiştirilmesi sayesinde aynı şartlarda kurutma yapıldığında DMF'in kaynama noktası NMP'ye göre daha düşük olduğundan membranda kurutma işlemi sonrası daha az çözücü kalmıştır. DMF kullanılarak membran hazırlama ve TAP yüzdesi problemleri giderilmiştir.

TAP membran içerisine iki sebepten ötürü ilave edilmiştir. Birincisi poliimidin yüksek geçirgenliğini zeolitle aynı seviyeye çekerek oluşturulacak kompozit membranın ayırma performansının gelişmesini sağlaması, ikincisi ise zeolit ve polimer arasındaki uyum problemini bu fazlarla zayıf hidrojen bağları yaparak gidermesidir. Uyumlaştırıcı katkılı membranların geçirgenlik ve seçicilik sonuçlarına bakıldığında NMP'li membranlarda CO₂ geçirgenliklerinin %10 TAP içeriğiyle birlikte 240 Barrer'dan 9 Barrer'a düştüğü görülmektedir. Seçiciliklerin ise 24'den 36'ya çıktığı görülmüştür. DMF'li membranlarda ise %20 TAP içeriğine çıkılmış ve CO₂ geçirgenlikleri 318 Barrer'den 3 Barrer'e, seçicilikler ise 24'den 71'e çıkmıştır. 6FDA-DAM'ın SAPO-34 seviyesine getirilmesi gereken geçirgenliklerinin TAP katkısı ile istenilen ölçüde azaltılabileceği gösterilmiştir.

Literatürde saf SAPO-34'ün geçirgenlik ve seçicilikleri var olmadığından poliimid ve zeolitin hangi geçirgenlik değerinde birbiriyle uyumlu olabileceğini söylemek zordur. İshakoğlu yaptığı çalışmada, molekül ağırlığı yaklaşık 40,000 Dalton olan 6FDA-DAM ve çözücü olarak NMP kullanarak, %2 ve %4 TAP içerikli membranlarına (bu membranların CO₂ geçirgenlikleri sırasıyla 30 ve 10 Barrer olarak ölçülmüştür) SAPO-34 katarak performanslarında önemli gelişmeler gözlemlemiştir [32]. Bu çalışmada ise kayda değer performans artışları NMP'li

membranlarda %10, DMF'li membranlarda ise %6 TAP içeriğine karşılık gelmektedir. İki çalışmada yapılan deneyler arasındaki bu ayırma performansı farklılığı molekül ağırlığı ile ilişkilendirilebilir. Anderson [69] polistiren ve düşük molekül ağırlıklı katkı olarak mineral yağı kullandığı çalışmasında antiplastizasyon için bir model önermiştir. Bu çalışma, küçük moleküllerin polimer içerisinde 2 farklı pozisyona girebileceği ve bu pozisyonlardan birinin moleküllerin zincir sonları diğeri ise polimer zincirinin yan kısımları olduğunu öne sürmüştür. Şekil 5.1'de bu pozisyonlar gösterilmektedir. Şekilde 1 numaralı pozisyonlar zincir uçlarındaki boşlukları, 2 numaralı pozisyonlar ise zincir yanlarındaki boşlukları göstermektedir. Bu modele göre bir katkının antiplastizasyon etkisi yapması ancak 1 numaralı zincir sonu pozisyonuna girmesiyle gerçekleşebilir. Katkının 2 numaralı pozisyona girmesi ise malzeme üzerinde plastize edici etki yapacaktır.



Şekil 5. 1: (a) Yüksek molekül ağırlıklı polimer/katkı karışımı, (b) Düşük molekül ağırlıklı polimer/katkı karışımı [69].

Çizelge 5.1 molekül ağırlığının artması sonucu zincir sonu boşluğunun toplam boşluktaki oranının yani antiplastizasyona sebep olan boşlukların ne denli azaldığını göstermektedir.

Çizelge 5. 1: Boşluk çeşitlerinin değişen molekül ağırlığına karşı yoğunlukları [69].

MW (g/mol)	Zincir sonu yoğunluğu (sayı/nm ³)	Toplam boşluk yoğunluğu (sayı/nm ³)	Ana zincir boşluk yoğunluğu (sayı/nm ³)	Zincir sonu boşluğu (%)
40000	0.911	1.18	0.269	77.2
128000	0.022	1.07	1.048	2.1
270000	0.011	1.08	1.069	1.0

Bu bilgiler ışığında molekül ağırlığı arttıkça malzemenin antiplastize olması için daha fazla düşük molekül ağırlıklı katkı gerekecektir. İshakoğlu'nun çalışması ile bu çalışma arasında, benzer ayırma performanslarına farklı TAP yüzdelerinde ulaşılmasının sebebi molekül ağırlıkları arasındaki farktır. Bu çalışmada molekül ağırlığı 90000-100000 g/mol iken İshakoğlu çalışmasını yaptığı poliimidlerin 40000 g/mol civarında olduğunu rapor etmiştir [32].

Membranların karışım gaz seçicilikleri de geçirgenlik cihazına bağlı bir GC yardımıyla ölçülmüştür ve gerçek gaz seçiciliklerinin ideal gaz seçiciliklerine kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi CO₂ ve CH₄ arasındaki adsorpsiyon ve difüzyon rekabettir. Metan ve karbondioksitin adsorbe olduğu yerler aynıdır. Bu yüzden karbondioksit seçicilikleri gerçek gaz karışımında daha yüksek bulunmuştur.

Uyumlaştırıcının kurduğu “H” bağları ise dolaylı olarak iki farklı yöntemle gösterilmiştir. FTIR takibi yapılarak C=O gerilme piklerindeki kaymalar TAP'ın poliimid ile kurduğu bağları işaret etmektedir. DSC sonuçları ile ise SAPO-34 ile hazırlanmış membranların camsı geçiş sıcaklıklarının TAP varlığında farklı davrandığını göstermiştir. Bu durum zeolit ile uyumlaştırıcı arasında kurulan bağları göstermektedir.

Membranların camsı geçiş sıcaklıkları ise TAP'ın antiplastizasyon özelliğini işaret etmektedir. Artan TAP yüzdeleri ile birlikte membranların camsı geçiş sıcaklıkları azalmış ancak membranlar kırılğan bir yapıya kavuşmuştur. Bununla birlikte membranların camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde SAPO-34 katkılı membranların T_g'leri TAP varlığında daha yüksektir. T_g'lerdeki bu artış TAP ile SAPO-34 arasındaki bağlara işaret etmektedir.

Bu çalışmanın devamında membran hazırlama aşamasında farklı çözücü-uyumlaştırıcı kombinasyonları denenerek en iyi ikili bulunabilir. 6FDA-DAM membranların çözünürlük-difüzyon mekanizmasını aydınlatmak için ise Intelligent Gravimetric Analyser kullanılarak gaz bileşenlerinin adsorpsiyon deneyleri veya geçirgenlik cihazında zaman gecikmesi metoduyla difüzyon verileri hesaplanabilir. İzhakoğlu'nun yaptığı çalışma ve bu çalışma molekül ağırlığının antiplastizasyon üzerine etkisi olduğunu göstermiştir. Bu etkinin varlığı sistematik bir çalışma ile gösterilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Spillman, R.** (1995). Economics of Gas Separation Membrane Processes, In Noble, R. D. ve Stern, S. A., *Membrane Separation Technology. Principles and Applications*, (589-667), Amsterdam: Elsevier Science B.V.
- [2] **Puri, S. P.** (2011). Commercial Applications of Membranes in Gas Separations, In Drioli, E. ve Barbieri G. *Membrane Engineering for the Treatment of Gases*, (215-217), Royal Society of Chemistry
- [3] **Kohl, A. ve Richard, N.** (1997). Membrane Permeation Processes, In *Gas Purification*, Houston, Texas, (1238-1291)
- [4] **Ismail, A. F., Ridzuan, N., Rahman, S. A.,** (2002). Latest development on the membrane formation for gas separation. *Membrane Science and Technology*, 24, 1025-1043
- [5] **Baker, W. R. ve Lokhandwala, K.** (2008). Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial and Chemical Engineering Research*, 47, 2109-2121.
- [6] **Sridhar, S., Smitha, B., Aminabhavi, T. M.,** (2007). Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes- A Review. *Separation and Purification Reviews*, 36, 113-174.
- [7] **Park, H. B., ve Lee, Y. M.,** (2008). Polymeric Membrane Materials and Potential Use in Gas Separation. In Li, N. N., ve Fane, A. G., Winston Ho, W. S., Matsuura, T., *Advanced Membrane Technology and Applications*, (633-651), Hoboken, New Jersey: Wiley
- [8] **Porter, M. C.,** (1990). Handbook of Industrial Membrane Technology, (sf. 1-4), Westwood, New Jersey: Noyes Publications
- [9] **Bernardo, P., Drioli, E., Golemme, G.,** (2009). Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Industrial and Chemical Engineering Research*, 48, 4638-4663.
- [10] **Robeson, L. M.,** (1991). Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 62(2), 165-185.
- [11] **Robeson, L. M.,** (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2), 390-400.
- [12] **Tanaka K., ve Okamoto, K-I.** (2006). Structure and transport properties of polyimides as materials for gas and vapor membrane separation. In: Yampolskii, Y., Pinnau, I., Freeman, B., (eds.) *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. Chichester: John Wiley & Sons;. sf. 271-291.

- [13] **Powell, C. E., ve Qiao, G. G.,** (2006). Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases. *Journal of Membrane Science*, 279(1-2), 1-49.
- [14] **Baker, R. W.,** (2002). Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Industrial and Chemical Engineering Research*, 41, 1393-1411
- [15] **Scholes, C. A., Stevens, G. W., Kentish, S. E.,** (2012). Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, 96, 15-28
- [16] **Wessling, M., Lopez, M. L., Strathmann, H.,** (2001). Accelerated plasticization of thin-film composite membranes. *Separation and Purification Technology*, 24(1-2), 223-233
- [17] **Ismail, A. F., ve Lorna, W.,** (2002). Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane. *Separation and Purification Technology*, 27(3), 173–194.
- [18] **Zimmerman, C. M., Singh, A., Koros, W. J.,** (1997). Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 137, 145-154
- [19] **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. *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 409-418
- [20] **Larocca, N. M., ve Pessan, L. A.,** (2003). Effect of antiplasticisation on the volumetric, gas sorption and transport properties of polyetherimide. *Journal of Membrane Science*, 218, 69-92.
- [21] **Ruiz-Trevino, F. A., Paul, D. R.,** (1997). Modification of Polysulfone Gas Separation Membranes by Additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1925-1941.
- [22] **Robeson, L. M.,** (1969). The Effect of Antiplasticization on Secondary Loss Transitions and Permeability of Polymers. *Polymer Engineering and Science*, 9, 277-281.
- [23] **Maeda, Y., ve Paul, D. R.,** (1987). Effect of Antiplasticization on Gas Sorption and Transport. 1. Polysulfone. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 25, 957-980.
- [24] **Maeda, Y., ve Paul, D. R.,** (1987). Effect of Antiplasticization on Gas Sorption and Transport. 2. Poly(phenylene oxide). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 25, 981-1003.
- [25] **Maeda, Y., ve Paul, D. R.,** (1987). Effect of Antiplasticization on Gas Sorption and Transport. 3. Free Volume Interpretation. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 25, 1005-1016.
- [26] **Yong, H. H., Park, H. C., Kang, Y. S., Won, J., Kim, W. N.,** (2001). Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine. *Journal of Polymer Science*, 188, 151-163

- [27] Şen, D., Kalıpçılar, H., Yılmaz, L., (2006). Gas Separation Performance of Polycarbonate Membranes Modified With Multifunctional Low Molecular-Weight Additives. *Separation Science and Technology*, 41, 1813-1828.
- [28] Vidotti, S. E., Chinellato, A. C., Pessan, L. A., (2007). Effects of Antiplasticization on the Thermal, Volumetric, and Transport Properties of Polyethersulfone. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 2627-2633.
- [29] Şen, D., Kalıpçılar, H., Yılmaz, L., (2007). Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 303, 194-203.
- [30] Karatay, E., Kalıpçılar, H., Yılmaz, L., (2010). Preparation and performance assessment of binary and ternary PES-SAPO 34-HMA based gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 364, 75-81.
- [31] Erpek, E., (2009). Zeolit Katkılı Poliimid Membranlar ile Doğalgazın Saflaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [32] İshakoğlu, H., (2009). SAPO-34 Katkılı 6FDA-DAM Bazlı Karışık Matrisli Membranlarla Doğal Gazın Saflaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [33] Hirayama, Y., Kase, Y., Nozomu, T., Sumiyama, Y., Kusuki, Y., Haraya, K., (1999). Permeation properties to CO₂ and N₂ of poly(ethylene oxide)- containing and crosslinked polymer films. *Journal of Membrane Science*, 160, 87-99.
- [34] Park, H. B., Jung, C. H., Kima, Y. K., Nam, S. Y., Lee, S. Y., Lee, Y. M., (2004). Pyrolytic carbon membranes containing silica derived from poly(imidesiloxane): The effect of siloxane chain length on gas transport behavior and a study on the separation of mixed gases. *Journal of Membrane Science*, 235, 87-98.
- [35] Cong, H., Zhang, J., Radosz, M., Shen, Y., (2007). Carbon nanotube composite membranes of brominated poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 294, 178-185.
- [36] Noble, R. D., (2011). Perspectives on mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 378, 393-397.
- [37] Yampolskii, Y., (2012). Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules*, 45, 3298-3311
- [38] Chung, T. S., Jiang, L. Y., Li, Y., Kulprathipanja, S., (2007). Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 32, 483-507.
- [39] Goh, P. S., Ismail, A. F., Sanip, S. M., Ng, B. C., Aziz, M., (2011). Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation. *Separation and Purification Technology*, 81, 243-264.

- [40] Clarizia, G., Algieri, C., Drioli, E., (2004). Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. *Polymer*, 45(16), 5671-5681.
- [41] Duval, J.M., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps, G., Smolders, C.A., (1993). Adsorbent filled membranes for gas separation, part 1: Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents. *Journal of Membrane Science*, 80, 189-201.
- [42] Tantekin-Ersolmaz, B., Atalay-Oral, Ç., Tatlier, M., Erdem-Şenatalar, A., Schoeman, B., Sterte, J., (2000). Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 175, 285-288.
- [43] Way, D. J., ve Jha, P., (2008). Carbon dioxide selective mixed-matrix membranes formulation and characterization using rubbery substituted polyphosphazene. *Journal of Membrane Science*, 324, 151-161.
- [44] Süer, M. G., Bac, N., Yılmaz, L., (1993). Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 91, 77-86.
- [45] Li, Y., Chung, T-S., Kulprathipanja, S., (2007). Novel Ag⁺-Zeolite/Polymer Mixed Matrix Membranes with a High CO₂/CH₄ Selectivity. *American Institute of Chemical Engineers*, 53, 610-616.
- [46] Huang, Z., Li, Y., Wen, R., Teoh, M. M., Kulprathipanja, S., (2006). Enhanced Gas Separation Properties by Using Nanostructured PES-Zeolite 4A Mixed Matrix Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3800-3805.
- [47] Mahajan, R., ve Koros, W. J., (2000). Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials. *Industrial and Chemical Engineering Research*, 39, 2692-2696.
- [48] Merkel, T. C., Freeman, B. D., Spontak, R. J., He, Z., Pinnau, I., Meakin, P., Hill, A. J., (2002). Ultrapervious, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes. *Science*, 296, 519-522.
- [49] He, Z., Pinnau, I., Morisato, A., (2002). Nanostructured poly(4-methyl-2-pentene)/silica hybrid membranes for gas separation. *Desalination*, 146, 11-15.
- [50] Wang, H., Holmberg, B. A., Yan, Y., (2002). Homogeneous polymer-zeolite nanocomposite membranes by incorporating dispersible template-removed zeolite nanocrystals. *Journal of Material Chemistry*, 12, 3640-3643.
- [51] Vu, D. Q., Koros, W. J., Miller, S. J., (2003). Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. Preparation and experimental results. *Journal of Membrane Science*, 211, 311-334.

- [52] Chung, T. S., Chan, S. S., Wang, R., Lu, Z., He, C., (2003). Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C₆₀ mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 211, 91-99.
- [53] Aaron, M. A., Ismail, A. F., Matsuura, T., Montazer-Rahmati, M. M., (2010). Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 75, 229-242.
- [54] Sroog, C. E., (1991). Polyimides. *Progress in Polymer Science*, 16(4), 561-694.
- [55] Lee, E. H., (1996). In Polyimides: Fundamentals and Applications, Ghosh, M. K., ve Mittal, K. L., New York, NY.
- [56] Sroog, C.E., Endrey, A.L., Abramo, S.V., Berr, C.E., Edwards, W.M., Olivier, K.L. (1965). Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids. *Journal of Polymer Science: Part A*, 3, 1373-1390
- [57] Edwards, W.M., (1965). *US Patent 3,179,614*
- [58] Kahraman, D., (2012). 6FDA-DAM Poliimid Membranların CO₂ Ayırma Özellikleri Üzerine Isıl İşlem Sıcaklığı ve Kalıntı Çözücü Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [59] Edwards, W.M., (1965). *US Patent 3,179,634*
- [60] Dunson, D., (2000). Synthesis And Characterization Of Thermosetting Polyimide Oligomers For Microelectronics Packaging, Doktora Tezi, Virginia Politeknik Enstitüsü ve State Üniversitesi.
- [61] Burns, R. L., ve Koros, W. J., (2003). Defining the challenges for C₃H₆/C₃H₈ separation using polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 211(2), 299-309.
- [62] Bessonov, I. M., Koton M, M, Kudryavtsev V. V., and Laius L. A., (1987). POLYIMIDES Thermally Stable Polymers, A division of Plenum Publishing Corporation.
- [63] Velioğlu, S., Ahunbay, M. G., Tantekin-Ersolmaz, S. B., (2012). Investigation of CO₂-induced plasticization in fluorinated polyimide membranes via molecular simulation. *Journal of Membrane Science*, 417-418, 217-227.
- [64] Yeom, C. K., Lee, J. M., Hong, Y. T., Choi, K. Y., Kim, S. C., (2000). Analysis of permeation transients of pure gases through dense polymeric membranes measured by a new permeation apparatus. *Journal of Membrane Science*, 166, 71-83.
- [65] Tanaka, K., Okano, M., Tosino, H., Kita, H., Okamoto, K.-I., (1992). Effect of methyl substituents on permeability of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylene diamines, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 30, 907.
- [66] Fritsch, D., Peinemann, K.-V., (1995). Novel highly permselective of 6F-poly(amide-imide)s as membrane materials, *Journal of Membrane Science*, 99, 29-38.

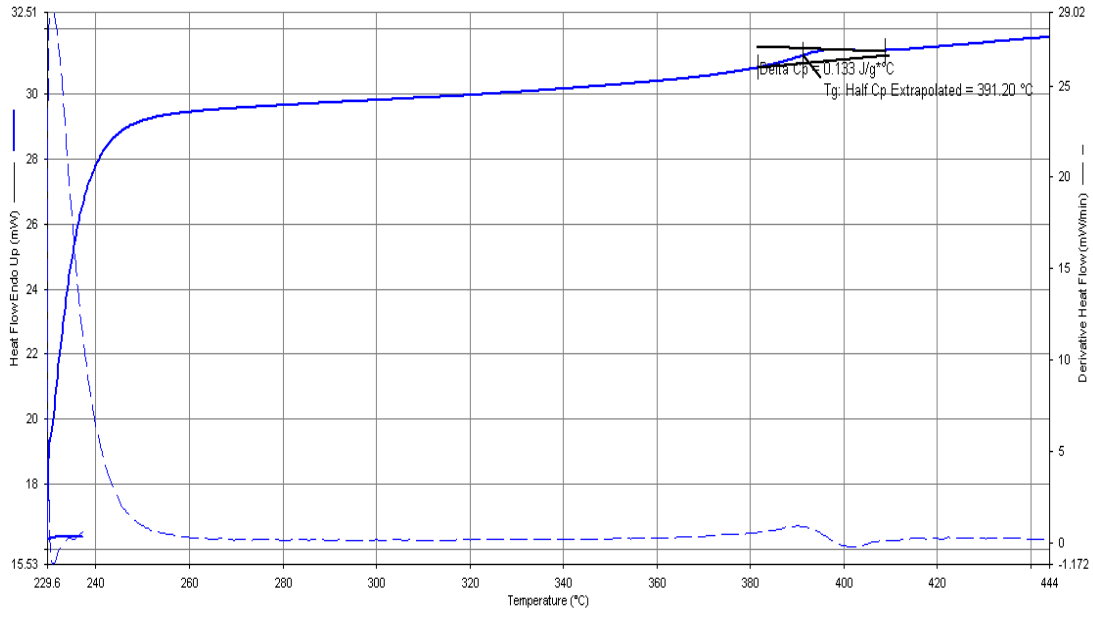
- [67] **Li, S., Falconer, J. L., Noble, R. D.,** (2004). SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Membrane Science*, 241, 121-135.
- [68] **Kertik, A.,** (2010). Gas Purification Using Polymer Zeolite Composite Membranes. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi
- [69] **Joly, C., Le Cerf, D., Chappay, C., Langevin, D., Muller, G.,** (1999). Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films, *Separation and Purification Technology*, 16, 47-54.
- [70] **Anderson, S. L., Grulke, E. A., DeLassus, P. T., Smith, P. B., Kocher, C. V., Landes, B. G.,** (1995). A Model for Antiplasticization in Polystyrene, *Macromolecules*, 28, 2944-2954.

EKLER

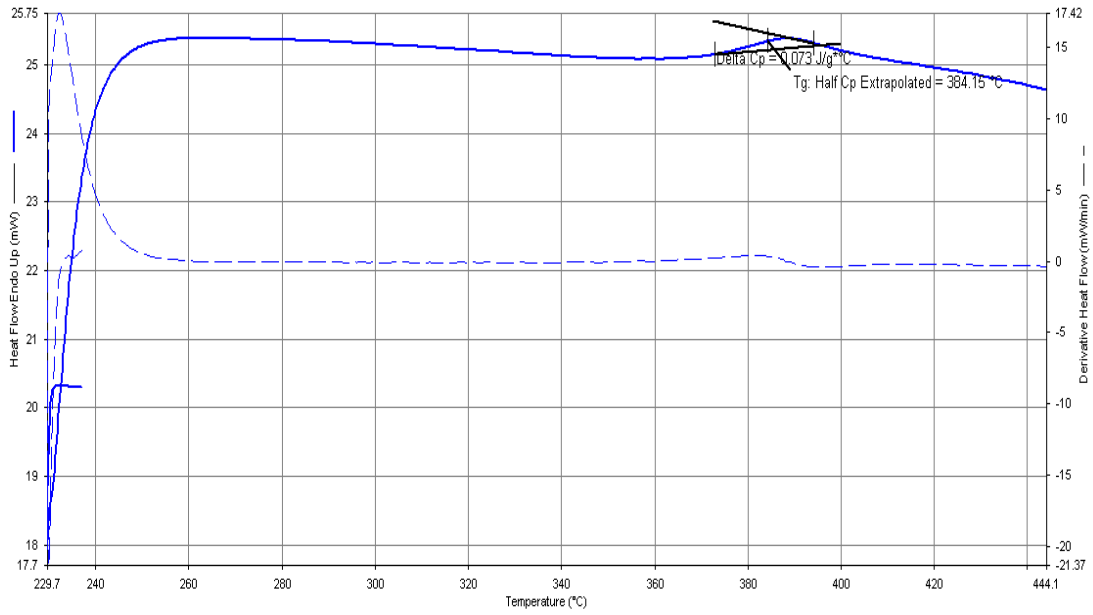
EK-A : NMP ile hazırlanan membranların DSC grafikleri

EK-B : DMF ile hazırlanan membranların DSC grafikleri

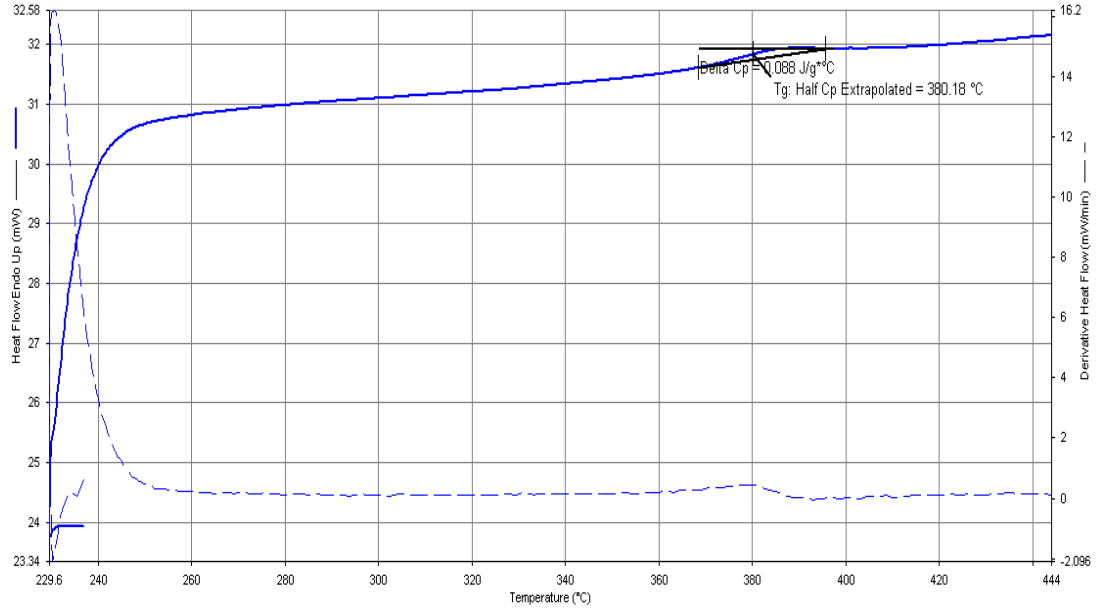
EK-A



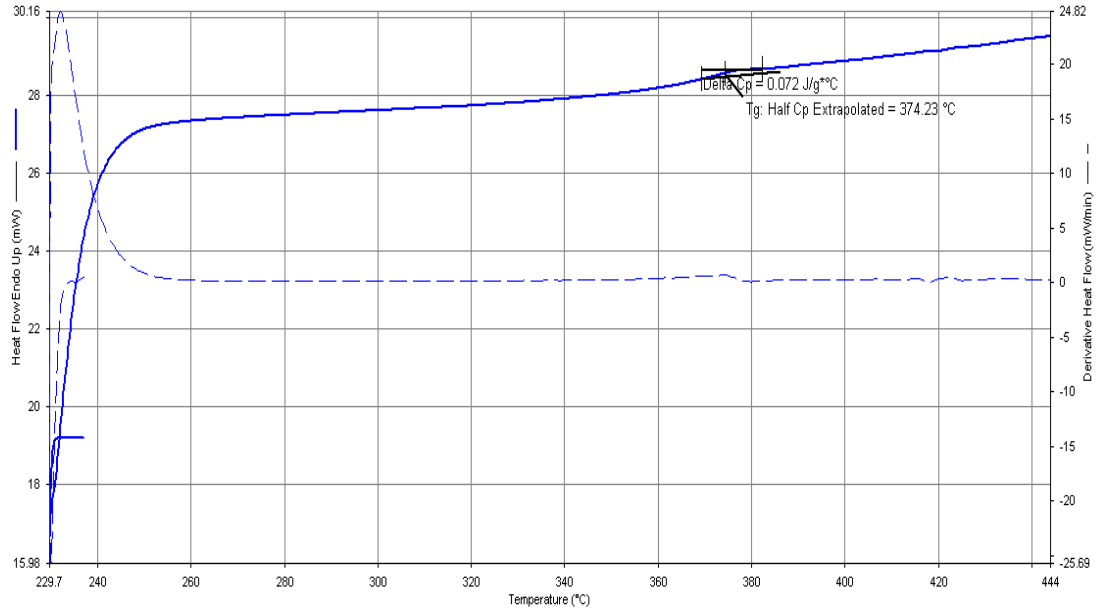
Şekil A. 1: Saf 6FDA-DAM membranının DSC eğrisi



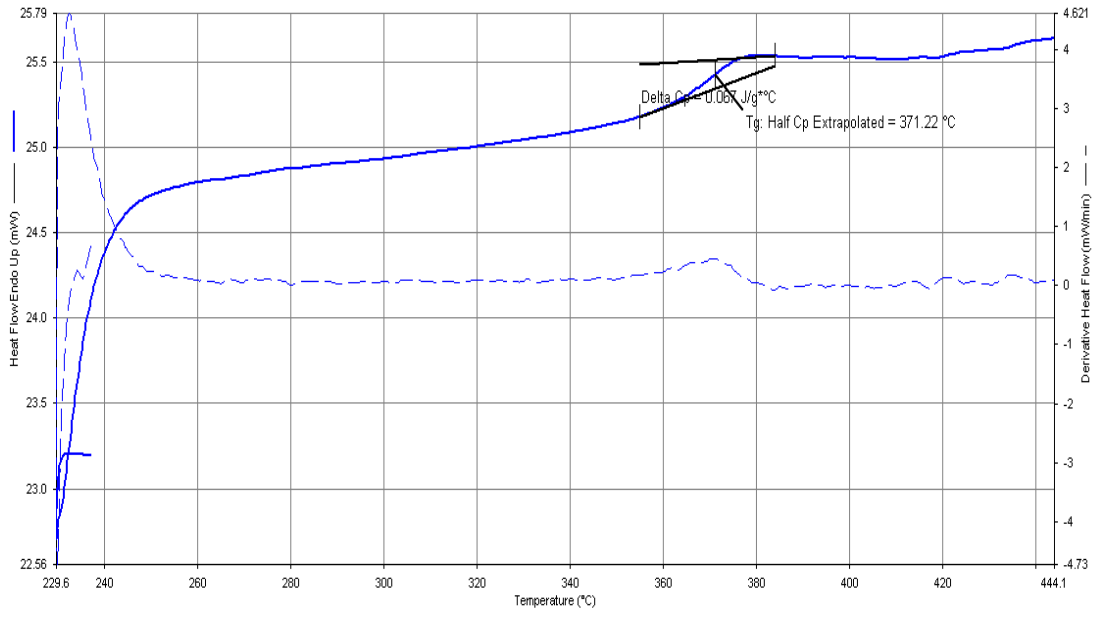
Şekil A. 2 : %2 TAP içeren membranının DSC eğrisi



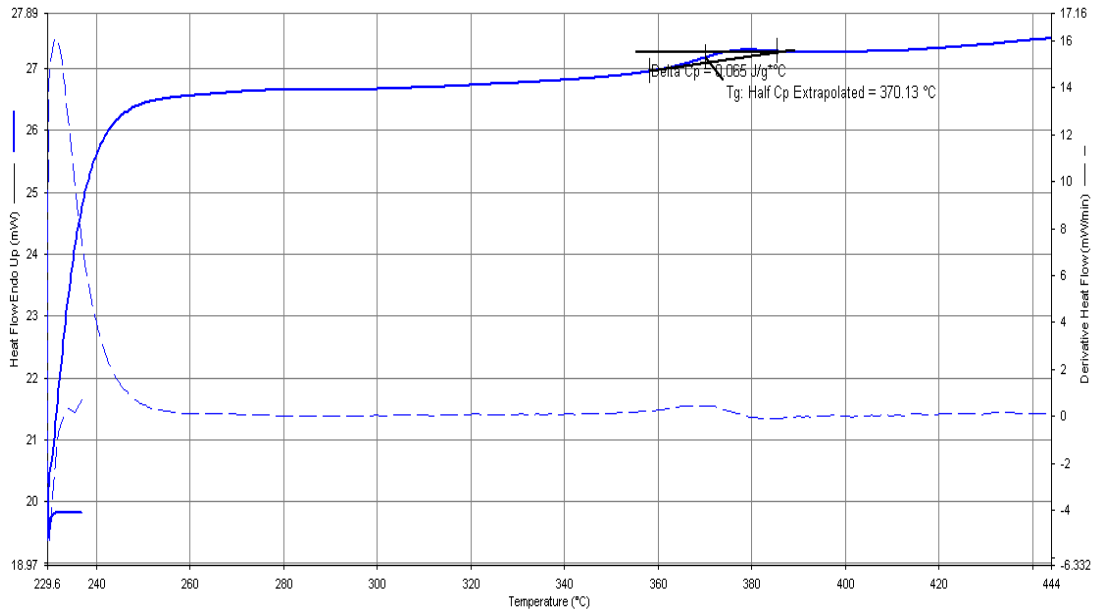
Şekil A. 3 : %4TAP içeren membranın DSC eğrisi



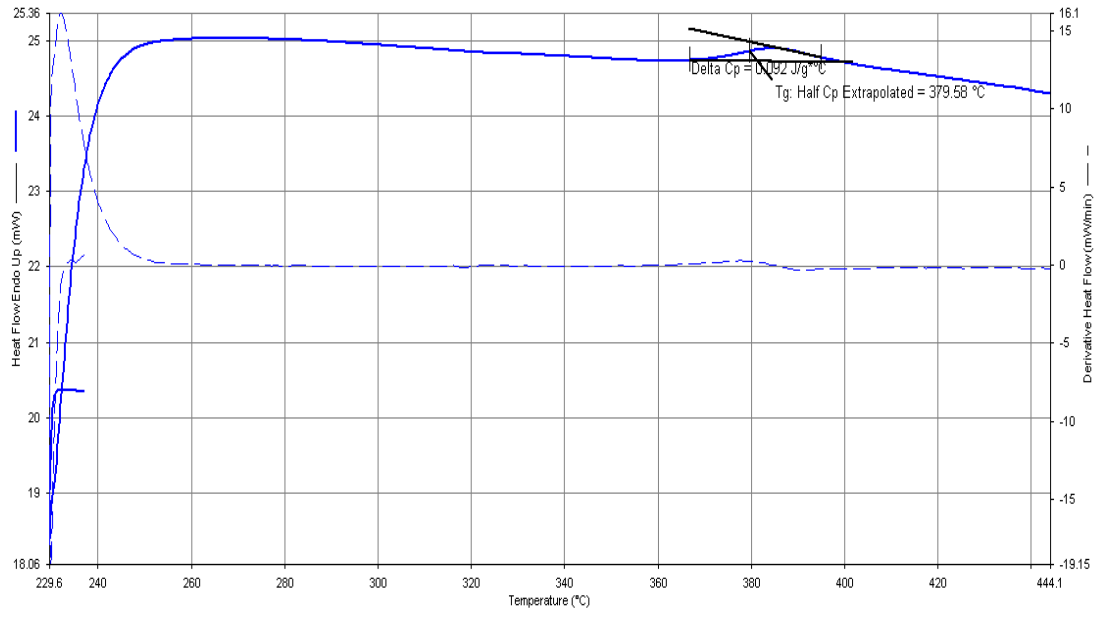
Şekil A. 4 : %6 TAP içeren membranın DSC eğrisi



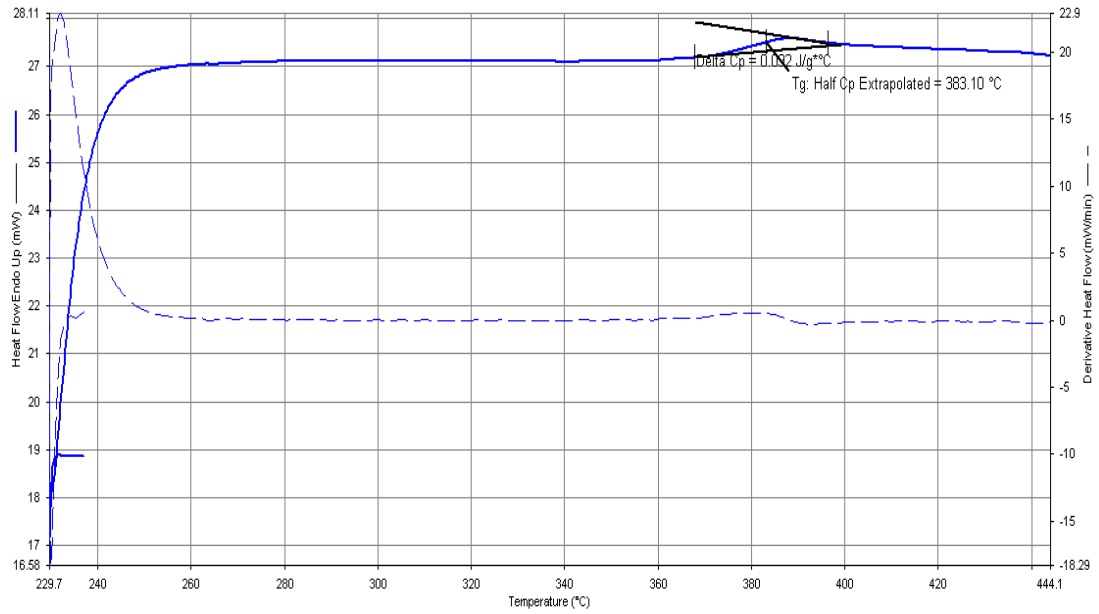
Şekil A. 5 : %8 TAP içeren membranın DSC eğrisi



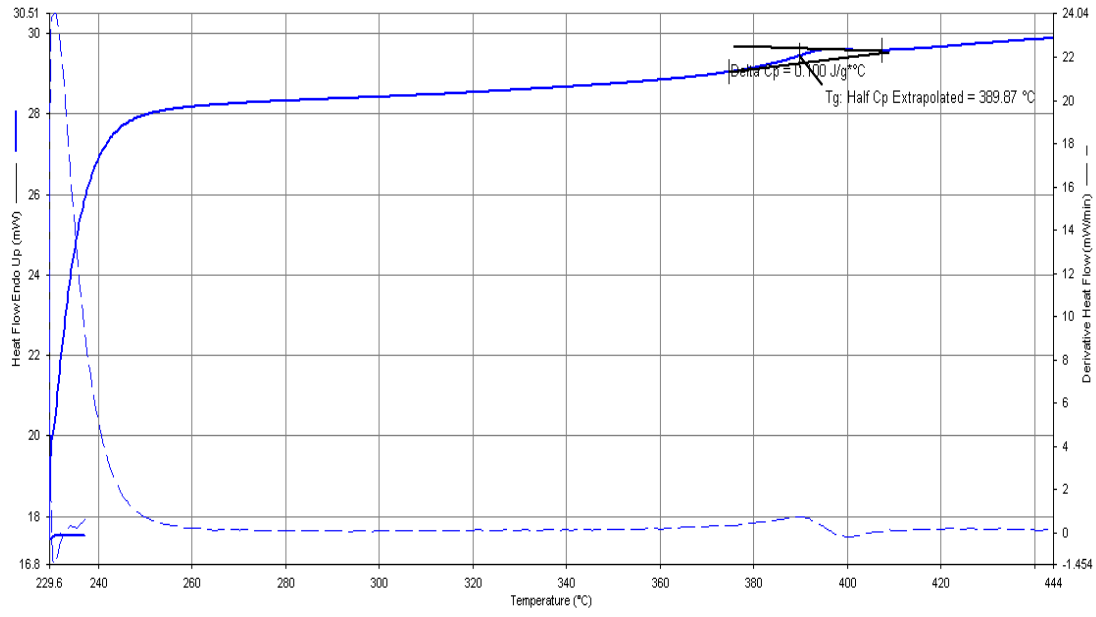
Şekil A. 6 : % 10 TAP içeren membranın DSC eğrisi



Şekil A. 7 : %6TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın DSC eğrisi

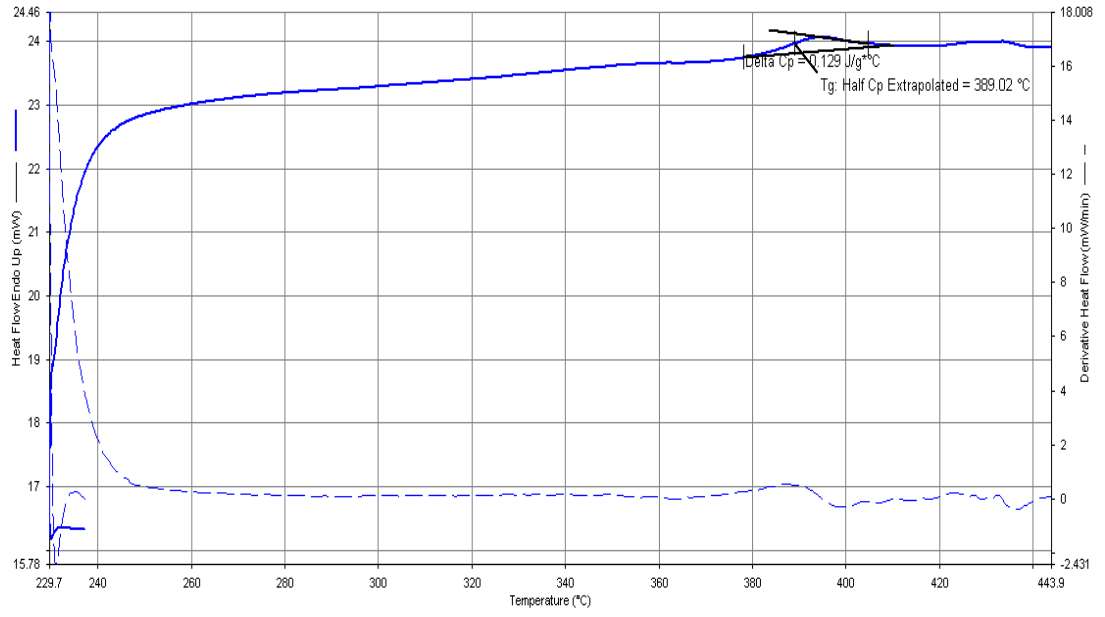


Şekil A. 8 : %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın DSC eğrisi

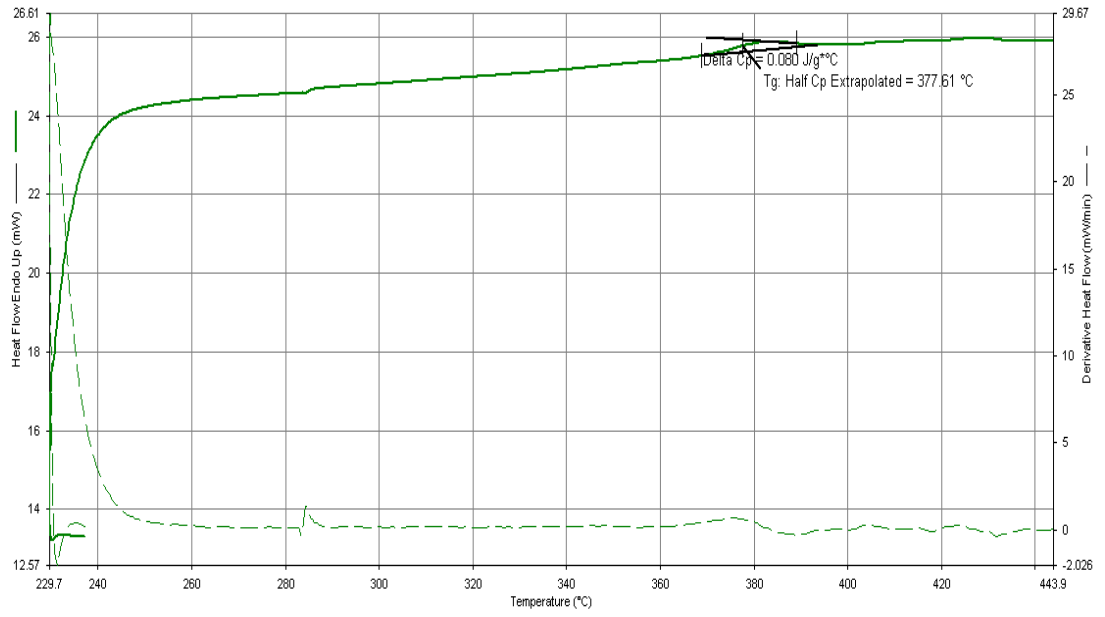


Şekil A. 9 : %20 SAPO-34 içeren membranın DSC eğrisi

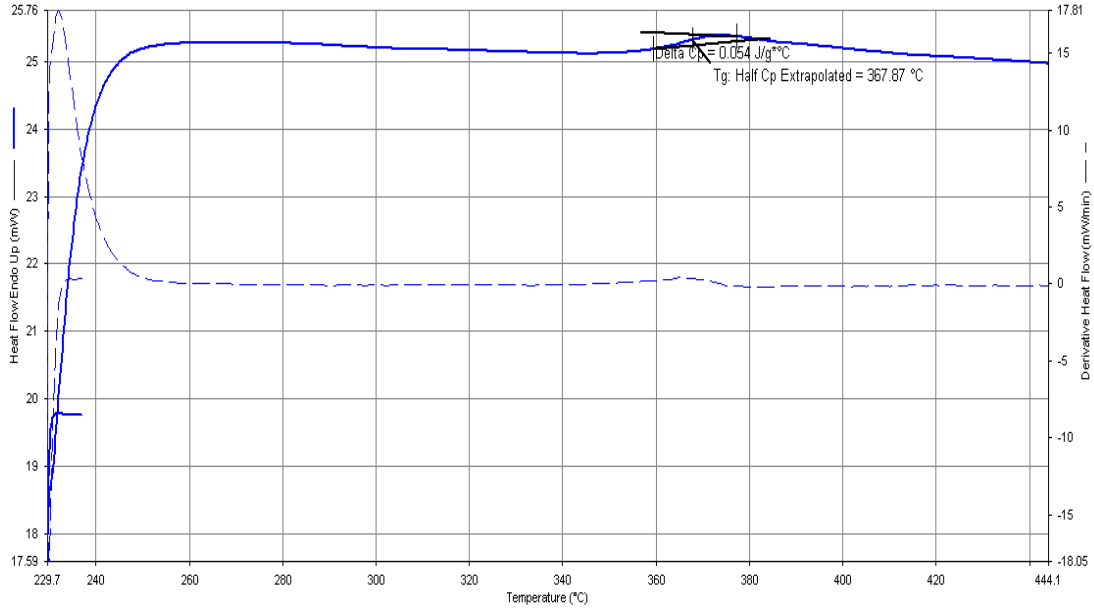
EK-B



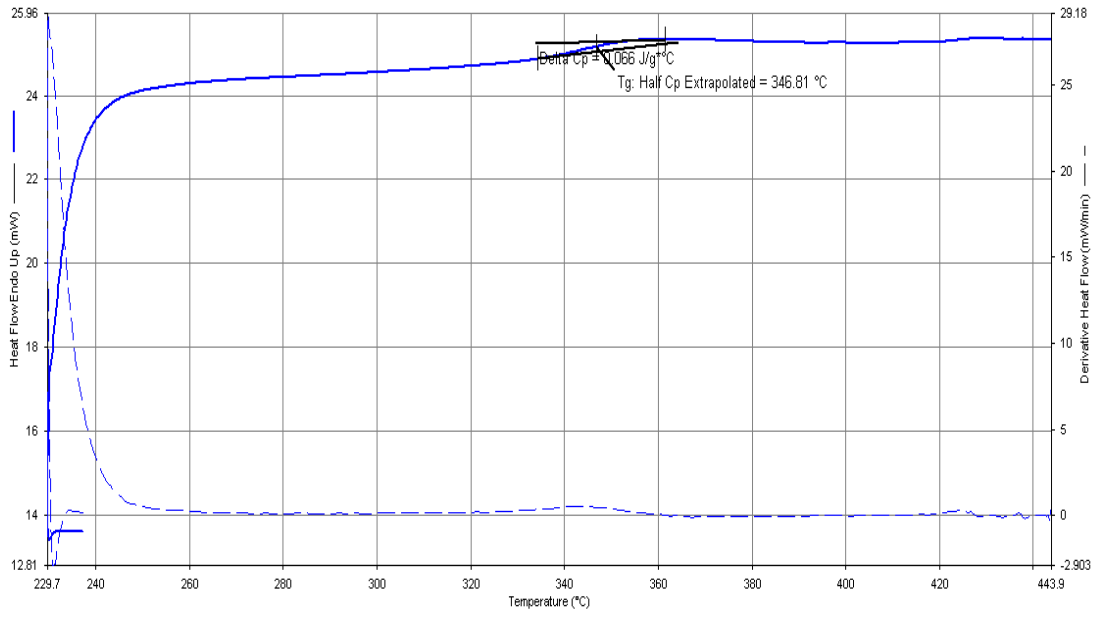
Şekil B. 1 : Saf 6FDA-DAM membranının DSC eğrisi



Şekil B. 2 : %6 TAP içeren membranının DSC eğrisi



Şekil B. 3 : %10 TAP içeren membranın DSC eğrisi



Şekil B. 4 : %15 TAP içeren membranın DSC eğrisi

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ahmet Halil Avcı

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa ve 06/06/1987

Adres: Topkapı Mahallesi, Kuyulu Çıkmaşı, No:2/1, Fatih- İstanbul, PK:34093

E-Posta: avciahme@itu.edu.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü