

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimdeki çalışmam süresince verdiği moral ve bana gösterdiği yol ile örnek aldığım danışmanım, çok değerli hocam Prof. Dr. Ş. Birgül Tantekin-Ersolmaz'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tezime büyük katkısı olan, bilgisi ve yönlendirmesi ile tezimin derinleşmesini sağlayan fikir danışmanım Prof. Dr. Ayşe Erdem-Şenatalar'a ise verdiği destek için teşekkürü bir borç bilirim.

Bilim ile tanışmamı sağlayan ve bugünlerde sonucunu aldığım çalışmalarına beni yönlendiren ODTÜ Kimya Mühendisliği öğretim üyelerinden değerli hocam Prof. Dr. Deniz Üner'e ne kadar teşekkür etsem azdır.

Sohbetleri ve paylaşımları ile çalışmam hakkında daha derin düşünmemi sağlayan başta Araş. Gör. Begüm Tokay olmak üzere tüm asistan arkadaşlarıma ve başta Doç. Dr. Ahmet Sirkecioğlu olmak üzere tüm hocalarıma şükran borçluyum.

Tezimde hazırladığım membranları karakterize etme imkanını bana veren Metalurji Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e ve Fizik Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Fatma Tepehan'a teşekkürlerimi sunarım. Karakterizasyonlar sürecinde değerli emekleri olan arkadaşlarım, sabırla XRD numunelerimi çeken Araş. Gör. Şakir Murat Telli ve SEM görüntüleri almamda yardımcı olan Araş. Gör. Tuncay Türütoğlu tezimdeki başarının en önemli ortaklarıdır. Ayrıca, Araş. Gör. Oğuz Karvan'ın çalışmalarımın en zor anlarında yaptığı değerli yardımlarını asla unutamam.

Emek harcayıp membranlarımın FEG-SEM görüntülerini alan, elde ettiğimiz sonuçlar ışığında yaptığımız sohbetlerdeki yönlendirmeleri ile tezime değerli katkıları olan Sabancı Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı öğretim üyelerinden Mehmet Ali Gülgün hocamın desteğinin kıymetli katkısı tartışılmazdır. Yine Sabancı Üniversitesi'nde DSC analizlerimi yapan araştırma görevlisi arkadaşım Kerem Behiç Gören'e katkıları ve emeği için çok teşekkür ederim.

Tezim süresince zaman zaman girdiğim çıkmazlardan beni çıkaran, beni çalışmalarına motive eden dert ortağım, dostum ve meslektaşım Burak İldam'a, bana her yönden destek olan arkadaşlarım Kimyager Melis Çağdaş'a ve Kim. Y. Müh. Anıl Erdoğdu'ya minnettarım.

Son olarak, beni bugünlere getiren ve desteğini hiçbir koşulda, hiçbir zaman esirgemeyen aileme, geç saatlere kadar süren çalışmalarımda bana şoförlük yaparak destek olan canım babama ve sağlıklı günlerini tekrar görebildiğim canım anneme en derin duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA	4
2.1. Kapsam	4
2.2. Membran Yapımında Kullanılan Malzemeler	4
2.2.1. İnorganik malzemeler	5
2.2.2. Polimerik malzemeler	7
2.2.3. Hibrid malzemeler	8
2.3. Polimerik Membranlarda Taşınım Mekanizmaları	9
2.3.1. Gözenekli membranlarda taşınım mekanizması	10
2.3.2. Gözeneksiz (yoğun) membranlarda taşınım mekanizması	10
2.4. Gaz Ayırma	13
2.4.1. Geleneksel gaz ayırma yöntemleri	13
2.4.2. Polimerik membranlarla gaz ayırma	15
2.4.3. Adsorban katkılı polimerik gaz ayırma membranları	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	23
3.1. Kapsam	23
3.2. Nano Boyutta Zeolit A Sentezi	24
3.2.1. Sentez yöntemi	24
3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri	27
3.2.2.1. DLS yöntemi	27
3.2.2.2. Diğer yöntemler	31
3.3. Polimer-Zeolit Nanokompozit Membranlar	31
3.3.1. Polimer ve zeolit seçimi	31
3.3.2. Membran hazırlama	32
3.3.3. Karakterizasyon yöntemleri	34
3.3.3.1. Gaz geçirgenliği ölçümü	34
3.3.3.2. Diğer yöntemler	37
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
4.1. Nano Boyutta Zeolit A Sentezi	39
4.2. Polimer-Zeolit Nanokompozit Membranlar	45
4.2.1. İlkeme (priming) işleminin iyileştirilmesi	45
4.2.2. Hazırlanan membranların karakterizasyonu	51

5. VARGILAR VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	64
EKLER	69
A. Farklı Sentez Bileşimlerinden Elde Edilen Zeolit Fazlarının X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizleri	70
ÖZGEÇMİŞ	74

KISALTMALAR

DLS	: Dinamik Işıık Saçılımı
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
EMT	: Effective Medium Theory
EOT	: Etkin Ortam Teorisi
FEG	: Field Emission Gun
MSC	: Moleküler Elek Karbon
NNLS	: Non-Negative Least Squares
PDMS	: Polidimetilsilokzan
PSA	: Basınç Salınımlı Adsorpsiyon
PTMSP	: Poli-1-trimetilsil-1-propin
PVAc	: Polivinilasetat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TMAOH	: Tetrametilamonyumhidroksit
TPAOH	: Tetrapropilamonyumhidroksit
TSA	: Termal Salınımlı Adsorpsiyon
VSA	: Vakum Salınımlı Adsorpsiyon
XRD	: X-Işını Kırınımı

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 Kullanılan gazların kinetik çapları.....	32
Tablo 4.1 İklenmiş nano boyutta zeolit 4A katkısı içeren PVAc membranlarda O ₂ , N ₂ , CO ₂ ve CH ₄ gazları için 28°C'deki geçirgenlik ve seçicilik değerleri.....	51
Tablo 4.2 İyileştirilmiş yöntemle ilklenmiş nano boyutta zeolit 4A katkısı içeren PVAc membranlarda O ₂ , N ₂ , CO ₂ ve CH ₄ gazları için 28°C'deki geçirgenlik ve seçicilik değerleri.....	55
Tablo 4.3 %20 zeolit 4A katkılı membranlarda zeolitlerin tanecik boyutu ile O ₂ , N ₂ ve CO ₂ geçirgenliklerinin ve ideal seçiciliklerinin değişimi...	56
Tablo 4.4 %20 zeolit 4A katkılı PVAc membranının O ₂ ve N ₂ geçirgenliklerinin farklı modellerle hesaplanan teorik etkin geçirgenlik değerleriyle kıyaslanması.....	57
Tablo 4.5 PVAc ve zeolit 4A-PVAc membranların DSC analizinden elde edilen T _g ve Δc _p değerleri.....	59
Tablo A.1 Çalışmada denenen oksit bileşimleri.....	68

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Farklı membran yapılarının şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.2 : Gözeneksiz (yoğun) membranlarda gaz taşınımı sırasında konsantrasyon ve kısmi basınç profilleri.....	11
Şekil 2.3 : Çeşitli polimerlerde O ₂ /N ₂ seçiciliğinin O ₂ geçirgenliğine göre değişimi.....	16
Şekil 2.4 : Adsorban katkılı membran matrisi.....	17
Şekil 2.5 : Literatür tahminlerinin Robeson grafiğindeki yeri.....	18
Şekil 2.6 : Zeolit 4A katkılı poliimid membranlarının zeolit katkı oranına bağlı olarak Maxwell modeli ile hesaplanan teorik ayırma performansı.....	19
Şekil 3.1 : Zeolit A sentezinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.2 : Dinamik ışık saçılımı (DLS) cihazının şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.3 : Saf gaz geçirgenlik ölçümünde kullanılan deney düzeneği.....	35
Şekil 4.1 : Farklı Na ₂ O içerikli sentez bileşimlerinin XRD paternleri (TMA ₂ O=2.5) (a) Na ₂ O = 0.45 (b) Na ₂ O = 0.55.....	39
Şekil 4.2 : Farklı TMA ₂ O içerikli sentez bileşimlerinin XRD paternleri (Na ₂ O = 0.55) (a) TMA ₂ O=1.95 (b) TMA ₂ O=2.5 (c) TMA ₂ O=3.1..	40
Şekil 4.3 : Oksit bileşimi 3.1 TMA ₂ O : 0.55 Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan sentez karışımı için (a) DLS yöntemiyle elde edilen ortalama tanecik boyutunun zamanla değişimi, (b) kristal tanecik sayısının zamanla değişimi.....	41
Şekil 4.4 : Oksit bileşimi 3.1 TMA ₂ O : 0.55 Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan sentez karışımından (a) 12, (b) 25, (c) 45 ve (d) 60 saat sentez sürelerinde elde edilen ürünlerdeki kristalinitenin değişimine ait XRD paternleri.....	42
Şekil 4.5 : Oksit bileşimi 3.1 TMA ₂ O : 0.55 Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan sentez karışımından elde edilen ürünün DTG egrisi....	43
Şekil 4.6 : Oksit bileşimi 3.1 TMA ₂ O : 0.55 Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan sentez karışımından elde edilen (a) 425°C sıcaklıkta aktive edilmiş (b) 450°C sıcaklıkta aktive edilmiş zeolit A ürünlerinin XRD paternleri.....	43
Şekil 4.7 : Oksit bileşimi 3.1 TMA ₂ O : 0.55 Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan sentez karışımından elde edilen zeolit A ürününün Ar adsorpsiyon izotermi.....	44
Şekil 4.8 : Oksit bileşimi 3.1 TMA ₂ O : 0.55 Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan sentez karışımından DLS yöntemiyle 45 saat sentez süresi sonrasında elde edilen tanecik boyut dağılımı.....	44
Şekil 4.9 : %20 katkılı PVAc membranının farklı büyütmelerdeki kesit görüntüleri.....	46
Şekil 4.10 : %40 katkılı PVAc membranının farklı büyütmelerdeki kesit görüntüleri....	46
Şekil 4.11 : %20 katkılı PVAc membranının FEG-SEM cihazından alınan farklı büyütmelerdeki kesit görüntüleri.....	47
Şekil 4.12 : İkleme işleminde TPAOH kullanılan zeolitlerle hazırlanan %20	

	katkılı PVAc membranının FEG-SEM cihazından alınan farklı büyütme-lerdeki kesit görüntüleri.....	49
Şekil 4.13	: İyileştirilmiş ilkleme işleminden geçen zeolitlerle hazırlanan %20 katkılı PVAc membranının FEG-SEM cihazından alınan farklı büyütme-lerdeki kesit görüntüleri.....	50
Şekil 4.14	: Zeolit 4A kristallerinin gözenek boyutu dağılım eğrisi.....	52
Şekil 4.15	: Nem içerdiği düşünülen katkısız ve nano boyutta %20 zeolit 4A katkılı PVAc membranlarının gözenek dağılımı eğrileri.....	53
Şekil 4.16	: Nem içerdiği düşünülen katkısız ve nano boyutta %40 zeolit 4A katkılı PVAc membranlarının gözenek dağılımı eğrileri.....	54
Şekil 4.17	: Nemsiz ortamda hazırlanan katkısız ve nano boyutta %20 zeolit 4A katkılı PVAc membranlarının gözenek dağılımı eğrileri.....	58
Şekil 4.18	: Zeolit 4A katkılı ve katkısızPVAc membranların DSC termogramları.....	60
Şekil A.1	: Oksit bileşimleri (2 - x) TMA ₂ O : x Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan zeolit fazlarının x değeri (a) 0.4 , (b) 0.45 , (c) 0.5 ve (d) 0.55 için XRD paternleri.....	71
Şekil A.2	: Oksit bileşimleri 2.5 TMA ₂ O : x Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan zeolit fazlarının x değeri (a) 0.45 ve (b) 0.55 için XRD paternleri.....	71
Şekil A.3	: Oksit bileşimleri 3 TMA ₂ O : x Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan zeolit fazlarının x değeri (a) 0.55 , (b) 0.65 ve (c) 0.75 için XRD paternleri.....	72
Şekil A.4	: Oksit bileşimleri y TMA ₂ O : 0.55 Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 3.4 SiO ₂ : 370 H ₂ O olan zeolit fazlarının y değeri (a) 3.1 ve (b) 3.2 için XRD paternleri.....	73

SEMBOL LİSTESİ

A, B	: DLS yönteminde korelasyon fonksiyonunun sabitleri
A_c	: Membranın akış yönüne dik kesit alanı
a, b	: Langmuir sabitleri
c_{i,0} , c_{i,L}	: Membranda taşınan i gaz molekülünün membran giriş ve çıkışındaki konsantrasyonu
D	: Difüzyon katsayısı
D_{L,i}	: Langmuir prensibine göre çözünen i gaz molekülünün difüzyon katsayısı
H_{i,0} , H_{i,L}	: i gaz molekülünün membran giriş ve çıkışındaki Henry sabiti
l_M	: Membranın akış yönündeki kalınlığı
N_i	: i gazının besleme akımındaki mol miktarı
N_i'	: Membranın ürün tarafına geçen i gazının mol miktarı
N_i''	: Membranda çözünen i gazının mol miktarı
n	: Refraktif indeks
n_i	: i gaz molekülünün membrandaki akısı
P_e	: Katkılı membranın etkin geçirgenlik değeri (Barrer)
P_i	: Katkılı membranda arafazın geçirgenliği (Barrer)
P_p	: Katkılı membranda polimer fazının geçirgenliği (Barrer)
P_z	: Katkılı membranda zeolit fazının geçirgenliği (Barrer)
P_{zi}	: Katkılı membranda zeolit-arafaz kompozit ortamın geçirgenliği (Barrer)
p_{i,0} , p_{i,L}	: i gaz molekülünün membran giriş ve çıkışındaki kısmi basıncı
p_{i,F} , p_{i,P}	: i gaz molekülünün membran besleme ve ürün tarafındaki kısmi basıncı
R	: İdeal gaz sabiti
r	: Zeolitin yarıçapı
S	: Çözünme katsayısı
T_c	: Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı
T_e	: Polimerlerin erime sıcaklığı
t_i	: Katkılı bir membranda arafazın kalınlığı
V	: Membranın ürün tarafındaki hacim
Δc_p	: Isı değişim kapasitesi (J/g.°C)
ε	: Çözeltinin elektriksel geçirgenliği
ζ	: Zeta potansiyeli
η	: Çözelti viskozitesi
θ	: Lazerin saçılma açısı
λ_o	: Lazerin dalgaboyu
μ	: Elektroforetik mobilite
ρ	: Yoğunluk
τ	: DLS yönteminde iki ölçüm arasındaki zaman farkı
φ_i	: Katkılı bir membranda arafazın hacim fraksiyonu
φ_P	: Katkılı bir membranda polimer fazının hacim fraksiyonu
φ_z	: Katkılı bir membranda zeolit fazının hacim fraksiyonu
φ_{zi}	: Katkılı bir membranda zeolit-arafaz kompozit ortamın hacim fraksiyonu

Polimer-Zeolit Nanokompozit Gaz Ayırma Membranlarında Arayüzeyin İncelenmesi

ÖZET

Gaz ayırma alanında membran proseslerinin geleneksel yöntemler karşısında yeni ticari uygulamalar arayışında bulunduğu günümüzde, membran proseslerin karşısındaki en büyük engel mevcut polimerik membranların seçici geçirgenliklerinin yetersizliği olmuştur. Yapılan araştırmalar yeni membran malzemeleri geliştirmek üzerine yoğunlaşmış, ancak henüz birçok uygulama için yaygın kullanıma geçmeyi sağlayacak bir gelişme kaydedilememiştir. Bu nedenle, gaz ayırma membranları hakkındaki araştırmaların bir kısmı farklı yaklaşımlarla polimerik membranların seçici geçirgenlikleri arttırmaya yönelmiştir.

Şekil ve boyut seçici zeolitlerin polimer matrisine katılması, uygun zeolit-polimer çiftinin seçilmesi ve zeolit-polimer arayüzeyinde iyi bir yapışma sağlanabilmesi halinde umut vaat eden yaklaşımlardan biridir. Zeolit-polimer çifti ile hazırlanan hibrid membranların, zeolitlerin üstün ayırma özellikleri ve polimerlerin kolay işlenebilirlik özelliklerini birleştirmesi nedeniyle gelişmiş ayırma özelliklerine sahip olması beklenmektedir. Literatürde, karışık matrisli malzemeler için geliştirilen modellerden (Maxwell Modeli ve Etkin Ortam Teorisi (EOT) gibi) elde edilen etkin geçirgenlik değerleri bu durumu destekler niteliktedir. Ancak, literatürde yapılan deneysel çalışmalarda zeolit-polimer arayüzeyinde iyi yapışma sağlanamadığı zaman seçicilik değerlerinin düştüğü, iyi yapışma sağlanabildiğinde ise geçirgenlik değerlerinde düşüş olduğu gözlenmiştir. Bu durum, zeolit-polimer arayüzeyinde gaz geçişine direnç gösteren üçüncü bir arafazın varlığına işaret etmektedir. İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde yapılan bir çalışmada silikalit katkılı polidimetilsiloksan (PDMS) membranlarda arafazın varlığı kanıtlanmış ve arafazın geçirgenliğini de dikkate alan Modifiye-EOT modeli geliştirilmiştir.

Bu çalışmada, ticari açıdan önemli olan O_2/N_2 , CO_2/O_2 , CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırma uygulamalarına yönelik membran geliştirilmesi amaçlanmış, katkılı membranlar için zeolit 4A-polivinilasetat (PVAc) sistemi seçilmiş, seçilen sistemde arafazın varlığı ve bunun membran yapısı ve ayırma özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Yüksek ayırma performansına sahip membranların çok ince ($<1 \mu m$) olması ve dolayısıyla katkılı membran hazırlamada küçük zeolit tanecikleri kullanımı gerektiği için tanecik boyutunun küçülmesi ile zeolit dış yüzey alanının artması ve dolayısıyla arafaz etkilerinin önem kazanacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmanın ilk aşamasında nano boyutlarda zeolit 4A sentezlenmiştir. Nano boyutta zeolit 4A sentezi için literatürde kısıtlı sayıda bileşim olması ve bu bileşimlerin tekrarlanabilirliklerinde de sorunlarla karşılaşılması nedeniyle, yeni bir sentez bileşimi belirlenmiştir. Çalışılan sentez bileşimi aralığında zeolit A ve Y kristallenmesinin birlikte olduğu X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ile tespit edilmiş ve bileşimdeki TMA_2O ile Na_2O oranlarının zeolit fazını etkileyen önemli parametreler olduğu gözlenmiştir. Oksit bileşimi $3.1 TMA_2O:0.55 Na_2O:1 Al_2O_3:3.4 SiO_2:370 H_2O$ olan sentez karışımının $100^\circ C$ 'de bekletilmesiyle saf zeolit 4A sentezlenebilmiş, sentez çözeltisindeki taneciklerin ortalama boyut dağılımının zamanla değişimi

dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemiyle belirlenmiştir. Boyut büyümesinin zamana karşı lineer bir büyüme davranımı göstererek ortalama 230 nm boyutunda kristal büyümenin durduğu fakat elde edilen zeolit kristallerinin miktarındaki artışın bir süre daha devam ettiği gözlenmiştir. Elde edilen zeolit 4A kristallerinin kalsinasyon sıcaklığı Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemiyle 425°C olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, sentezlenen zeolit 4A kristalleri zeolit-polimer arayüzeyinde boşluk oluşumunu önlemek amacıyla ilkeme (priming) işleminden geçirildikten sonra ağırlıkça %20 ve %40 katkı oranlarında PVAc polimerine katılmış ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıları incelenmiştir. Zeolit topaklarının oluşumunu engellemek amacıyla ilkeme yönteminde iyileştirilme uygulanmış ve homojen yapıda membranlar hazırlanabilmiştir. Hazırlanan membranların ayırma özellikleri O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazları için geçirgenlik ölçümleri ile belirlenmiştir. Yapılan saf gaz geçirgenlik ölçümlerinde, hazırlanan membranların hidrofilik yapısı nedeniyle ortam nemine maruz kalmaması ve karakterizasyonlar öncesinde membranların kuvvetli vakum altında bekletilmesi gerektiği görülmüştür. Su moleküllerinden arındırılmış membranların karakterizasyonunda, katkısız polimere kıyasla %20 zeolit 4A katkılı PVAc membranın O₂, N₂ ve CH₄ geçirgenliklerinde bir miktar azalma, CO₂ geçirgenliğinde ise artış gözlenmiş ve O₂/N₂, CO₂/O₂, CO₂/N₂ ve CO₂/CH₄ seçiciliklerinin de arttığı belirlenmiştir.

Zeolit tanecik boyutunun gaz ayırma özelliklerine etkisini incelemek amacıyla nano boyutta zeolit içeren membranlar ile ticari boyutlarda zeolit (2-5 µm) içeren membranların gaz ayırma özellikleri karşılaştırılmış, ve O₂, N₂ ve CH₄ geçirgenliklerinde azalma, CO₂ geçirgenliklerinde ise artış gözlenmiştir. Farklı tanecik boyutunda zeolit içeren membranlarda farklı gaz ayırma özellikleri ölçülmesi tıpkı silikalit-PDMS sisteminde olduğu gibi zeolit 4A-PVAc sisteminde de zeolitleri çevreleyen bir arafaz olduğuna işaret etmektedir. Elde edilen deneysel geçirgenlik değerlerinin, arafaz etkilerini de hesaba katan Modifiye-EOT modelinden hesaplanan etkin geçirgenlik değerleri ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Zeolit 4A-PVAc sisteminde arayüzeyin varlığını Argon adsorpsiyon analizinde görülen adsorplama kapasitesindeki düşüş de desteklemektedir. Silikalit-PDMS sisteminde, gaz geçirgenliklerinde görülen belirgin düşüşlerin zeolit 4A-PVAc sisteminde görülememesinin nedeninin ise, PDMS ve PVAc polimerleri arasındaki yüksek geçirgenlik farkı olduğu düşünülmüştür. PDMS geçirgenliği çok yüksek bir malzeme olduğundan arafazın varlığından geçirgenlikler yüksek oranda etkilenmiş, PVAc'nin düşük geçirgenliklere sahip olması ise arafazın etkisinin daha az olmasına sebep olmuştur. Hazırlanan membranların diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri de bu davranımı destekler niteliktedir.

Investigation of the Interphase in Polymer-Zeolite Nanocomposite Gas Separation Membranes

SUMMARY

The demand for finding better alternatives to traditional techniques in gas separation field is increasing the interest in membrane processes which suffer from insufficient permselectivities. Researchers have focused on developing new membrane materials but no considerable improvement has been achieved commercially, yet. Therefore, research on gas separation membranes are extended to different approaches to improve the separation properties of current polymeric membranes to commercially acceptable values.

Introduction of molecular sieve zeolites to polymeric matrices is a promising approach when proper zeolite-polymer pair is selected and good adhesion is achieved at the zeolite-polymer interphase. Polymer-zeolite mixed matrix composite (MMC) membranes are expected to have improved separation characteristics since it combines high selectivity of zeolites and easy processability of polymers. Models describing the effective permeability of adsorbent filled polymeric matrices (such as Maxwell's Model and Effective Medium Theory (EMT)) support this expectation. However, experimental studies in literature have shown that if good adhesion is not achieved, selectivity values decrease or if good adhesion can be ensured, permeability values decrease. This situation points out an interfacial region around the zeolite particles showing resistance to gas flow. A study in İTÜ Chemical Engineering Department have investigated the interphase resistance in silicalite-polydimethylsiloxane (PDMS) MMC membranes and a model (Modified-EMT Model) was developed accounting for the interphase resistance.

This thesis aims to develop polymer-zeolite MMC membranes for important commercial gas separation applications such as the separation of O_2/N_2 , CO_2/O_2 , CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 mixtures. Zeolite 4A-polyvinylacetate (PVAc) system was chosen as the polymer-zeolite system and the MMC membranes are characterized to investigate their separation properties and the zeolite-polymer interphase. Presence of an interphase surrounding small zeolite particles contributing to the effective permeability is especially important from an industrial perspective since commercial application of membranes require asymmetric membrane configuration with thin ($<1\ \mu m$) selective layers, and therefore use of zeolites with small particle size.

In this study, nanosize zeolite 4A was synthesized and incorporated into membranes prepared with PVAc as the polymeric matrix. Due to the lack of nano zeolite synthesis compositions and reproducibility problems reported in the literature, a synthesis composition and procedure was developed for synthesis of colloidal zeolite 4A. In the studied composition interval, X-ray diffraction (XRD) results showed that zeolite A and Y crystallization occur simultaneously. It was also shown that TMA_2O and Na_2O fractions in the synthesis compositions were important parameters in determining the nature of the zeolite phase. Pure zeolite 4A synthesis was accomplished by heat treating the synthesis mixture at $100^\circ C$ with the oxide composition of $3.1\ TMA_2O : 0.55\ Na_2O : 1\ Al_2O_3 : 3.4\ SiO_2 : 370\ H_2O$. The average

particle diameter growth in the synthesis mixture during the synthesis was characterized with dynamic light scattering (DLS) method. The results of DLS analysis indicated that the average particle size showed a linear growth rate in the first 12 hours of synthesis time and thereafter the average particle size remained constant at an average value of 230 nm. However, the crystallinity and the yield of zeolites continued to improve after 12 hours. The calcination temperature of zeolite 4A crystals was determined to be 425°C with thermogravimetric (TGA) analysis.

Membranes containing 20% and 40% nanosize zeolite 4A were prepared by casting-evaporation technique. Zeolite particles were treated by a priming protocol before incorporation into the polymeric matrix to enhance adhesion at the zeolite-polymer interphase. Scanning electron microscope (SEM) analysis showed poor dispersion of the zeolites and the priming protocol was optimized before further characterization of the MMC membranes.

Gas separation characteristics of zeolite 4A-PVAc MMC membranes indicated that it was especially important to remove any humidity in the zeolite pores due to the hydrophilic nature of the system. The presence of water molecules in the zeolite pores result in blockage of the pores and hence the gas molecules bypass the zeolites resulting in lower selectivities than expected.

20% nano sized zeolite 4A filled MMC membranes prepared with utmost care so that zeolite pores were not exposed to water molecules, exhibited increased O_2/N_2 , CO_2/O_2 , CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 selectivities and O_2 , N_2 and CH_4 permeabilities but decreased CO_2 permeability when compared to the unfilled PVAc membrane. The effect of zeolite particle size in MMC membranes were also investigated by comparing the properties of membranes prepared with nano sized zeolites and commercial zeolites with 2-5 μm particle size. Both membranes gave similar results, i.e. O_2 , N_2 and CH_4 permeabilities decreased whereas CO_2 permeability increased with decreasing zeolite particle size. This supports the presence of an interphase with higher resistance to gas flow in zeolite 4A-PVAc system similar to the silicalite-PDMS system reported in the literature. Furthermore, comparing the effective permeability predictions obtained from EMT and Modified-EMT models with the experimental permeabilities, indicated that Modified-EMT model which includes the effect of the interphase resistance was in better accordance with the experimental results obtained for the zeolite 4A-PVAc system supporting the presence of an interfacial region around the zeolite particles. The interphase effect was also observed as a reduction in the adsorption capacity of 20% zeolite 4A filled PVAc membranes compared to that of the polymeric matrix calculated as the 80% of the unfilled PVAc adsorption capacity. On the other hand, the effect of the interphase was less pronounced when compared with the silicalite-PDMS system. The difference of interfacial effect between zeolite 4A-PVAc and silicalite-PDMS systems was probably due to the permeability difference of PVAc and PDMS. PDMS, having O_2 permeability of 459 Barrer and O_2/N_2 selectivity of 2.13, is a polymer with much higher O_2 and N_2 permeabilities and therefore was predominantly affected from the interfacial effect much more than PVAc. The differential scanning calorimetry (DSC) analysis results of the zeolite 4A-PVAc MMC membranes also support this observation.

1. GİRİŞ

Doğal çevrenin geri dönüşümü olmayan zararlar görmeye başladığı, doğal enerji kaynaklarının tükenme alarmlarının çaldığı ve ekonomik krizlerin gelişmiş ülkelerde bile hergün yaşanmaya başladığı günümüzde, endüstrideki kimyasal proseslerin maliyetinin, çevresel zararlarının ve enerji tüketiminin mümkün olduğunca azaltılması gerektiği, günümüz dünyasında kabul gören yaygın bir görüş olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda, bu politika çerçevesinde yapılan araştırmalar bilim dünyasının ilgi odağı olup büyük hız kazanmıştır. Bu çerçevede değerlendirilebilecek araştırmaların önemli bir kısmı da membran prosesleri üzerinedir.

Membran prosesleri, bir karışımdaki bir veya birden fazla bileşenin itici bir güç yardımıyla seçici geçirgen bir tabakanın bir yüzeyinden diğer yüzeyine taşınması ve karışımdan ayrılması prensibine dayanır. Bu prosesler ismini ayırmayı sağlayan seçici geçirgen tabakadan yani membrandan alırlar.

Membran prosesleri düşük maliyetleri, az enerji ihtiyaçları, az yer kaplayan basit sistemler olmaları ve çevresel zararlarının oldukça az olması nedeniyle umut vaat etmektedirler. Katı/sıvı ayrımlarında pazarda uzun yıllardan beri önemli bir pay sahibi olan membran prosesleri, 1980'lerde gaz ayırma alanında da pazara giriş yapmıştır. Absorpsiyon, distilasyon ve adsorpsiyon gibi geleneksel gaz ayırma yöntemleri karşısında pazar payını arttırma ve yeni ticari uygulamalar bulma arayışında bulunan membran proseslerinin verimli, ekonomik ve diğer gaz ayırma yöntemlerine kıyasla avantajlı olarak değerlendirilmesi için bir membranda bulunması beklenen başlıca özellikler yüksek geçirgenlik, yüksek seçicilik, ve kimyasal ve mekanik dayanıklılık olarak özetlenebilir.

Membranların gaz ayırma uygulamalarında ticari olarak yaygınlaşması karşısında önemli bir engel, mevcut polimerik membranların seçici geçirgenliklerinin yetersizliği olmuştur. Gaz ayırma membranları üzerine yapılan araştırmaların birçoğu bu sorunun giderilmesi üzerine yoğunlaşmış, birçok polimerik membran malzemesi

araştırmalara konu olmuştur. Ancak birçok gaz ayırma uygulaması için membranların yaygın kullanıma geçmesini sağlayacak önemli bir gelişme henüz kaydedilememiştir.

Polimerik membran malzemeleri üzerine yapılan araştırmaların yanısıra zeolit veya karbon moleküler elek gibi inorganik malzemeler de incelenmiş ve bu malzemelerin ticari olarak kabul edilebilecek kadar iyi ayırma özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Ancak, bu malzemelerden geniş yüzey alanında membranlar hazırlandığında ayırma özelliklerinin düşmesine neden olan moleküler boyutta kusurlar içermeleri ve pahalı olmaları geleneksel yöntemler karşısında henüz kullanım şansı olmadığını göstermiştir. Bu nedenlerle, gaz ayırma membranları üzerine yapılan araştırmalar halen devam etmekte ve araştırmaların büyük bir çoğunluğunda farklı yaklaşımlarla polimerik membranların seçici geçirgenlikleri arttırılmaya çalışılmaktadır.

Günümüzde yapılan birçok araştırmada polimerik membranların seçici geçirgenliğini arttırmanın bir yolu olarak, ekonomik ve kolay işlenebilir olan polimer matrisi içine yüksek ayırma performansına sahip zeolitlerin katılması incelenmektedir [1]. Zeolit katkılı polimerik membranların en düşük ayırma performansını polimer matrisinin belirlemesi nedeniyle, bu tip membranlarda yapılan araştırmalarda ticari kullanım alanına yakın polimerler ile çalışılmıştır. Yapılan araştırmalarda, polimer matrisine katılan zeolitlerin katkı oranlarının membranların ayırma performansını etkilediği grlmştir. Ancak zeolit katkılı polimerik membranlarda karşılaşılan en önemli sorunlardan birisi, zeolit-polimer arayüzeyinde iyi bir yapışma elde edilememesinden dolayı zeolit çevresinde seçici olmayan boşlukların oluşması ve bu nedenle gelişmesi beklenen seçicilik özelliğinin daha da kötüleşmesi olmuştur. Oluşan bu boşluklar, zeolitlerin polimer matrisine katılmadan önce ilkleme (priming) işleminden geçirilerek dış yüzeylerinin ince bir polimer tabakasıyla kaplanması ile engellenebilmekte ve uygun zeolit-polimer kombinasyonu kullanılması ile yüksek seçicilik özelliğine sahip membranlar hazırlanabilmektedir [2].

Ticari uygulamalarda kullanılan gaz ayırma membranlarının yüksek seçici geçirgenlik özelliğine sahip olması istendiğinden membranın çok ince bir tabaka halinde hazırlanması gerekmektedir. Bu nedenle ticari uygulamalarda kullanılan membranlar gözenekli bir destek tabakası üzerinde yoğun ve ince bir tabakadan oluşan asimetrik yapıda hazırlanırlar. Zeolit katkılı polimerik membran tabakasının ince hazırlanabilmesi için, kullanılacak zeolitlerin çok küçük tanecik boyutunda

olması gerekecektir. İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde bu öngörüyü dikkate alarak yapılan araştırmalarda zeolitlerin tanecik boyutunun ayırma performansını etkilediği ve polimer-zeolit arayüzeyinin yapısının membran özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir parametre olduğu görülmüştür [2,3].

Bu çalışmanın amacı, ticari açıdan önemli olan O_2/N_2 , CO_2/O_2 , CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırma uygulamalarına yönelik yüksek ayırma performansına sahip, polimer-zeolit nanokompozit gaz ayırma membranları geliştirmektir. Bunun için, camsı bir polimer olan polivinilasetat (PVAc) ile çalışılmış, gözenek boyutu bahsedilen ayırma uygulamalarına uygun olması nedeniyle ağırlıkça %20 ve %40 oranlarında zeolit 4A katkısı kullanılmıştır. Çalışmada nano boyutta zeolit 4A koloidal olarak sentezlenmiştir. Saf zeolit 4A eldesi için literatürde önerilen sınırlı sayıdaki sentez bileşimi ve deneysel prosedürlerin tekrarlanabilirliğinde sorunlarla karşılaşılması nedeniyle, nano boyutlarda zeolit 4A'nın yüksek saflıkta eldesi için yeni bir sentez bileşimi ve prosedürü geliştirilmiştir. Hazırlanan 4A-PVAc nanokompozit membranların yapıları ve ayırma özellikleri incelenmiş, ve sonuçlar zeolit-polimer arayüzeyi açısından irdelenmiştir.

Tezin organizasyonu aşağıda belirtildiği gibi yapılacaktır. Bölüm 2'de, membran prosesleri hakkında genel bir bilgi verilip esas olarak membran gaz ayırma prosesleri, bu proseslerde kullanılan malzemeler ve bu malzemelerdeki taşınım prensipleri üzerinde durulacaktır. Bunlara ek olarak membran gaz ayırma proseslerinin yarış içinde bulunduğu ve pazarın diğer ortakları olan geleneksel gaz ayırma yöntemleri hakkında da genel bilgi verilecektir. Bölümün sonunda da bu çalışmanın amaçlarına ışık tutacak literatür bilgisi kısaca özetlenecektir. Bölüm 3, deneysel çalışmanın detaylarına ayrılmıştır. Bu bölümde, koloidal zeolit 4A sentezi ve katkılı membran hazırlamada kullanılan deneysel yöntemler ve karakterizasyon yöntemleri ayrı ayrı irdelenecektir. Bölüm 4'te, deneysel çalışmanın sonuçları değerlendirilecektir. Son bölüm olan Bölüm 5'te ise, sonuçların değerlendirilmesi ile ulaşılan vargılar ve öneriler sunulacaktır.

2. MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA

2.1. Kapsam

Membranlar, bir yüzeylerine beslenen bir sıvı/gaz karışımındaki bileşenlerden bir veya birkaçını seçici olarak diğer yüzeylerine geçirerek ayırmayı veya saflaştırmayı sağlarlar. Membrandaki taşınım mekanizmasının ve seçici geçirgenlik kavramlarının anlaşılabilir olması için membran malzemeleri, bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak gerekmektedir.

Bu bölümde, gaz ayırma membranlarının hazırlanmasında kullanılan malzemeler hakkında bilgi verilecek ve özellikle bu tezin odaklandığı polimerik membran malzemeleri üzerinde durulacaktır. Polimerik membranlardaki taşınım mekanizmaları farklı membran tipleri için özetlenecek, çalışmada kullanılan membranlar gözeneksiz (yoğun) membran tipinde olduğundan, bu membran tipi için taşınım mekanizması detaylı olarak verilecektir.

Gaz ayırma membranları hakkında verilen genel bilginin ardından gaz ayırma pazarına halen hakim olan geleneksel yöntemler hakkında bilgi verilecektir. Bunu takiben, gaz ayırma membranları üzerine yapılan seçici geçirgenliği artırma araştırmaları hakkındaki literatürün günümüzde geldiği konumunun özetlenmesi ile bu bölüm sona erecektir.

2.2. Membran Yapımında Kullanılan Malzemeler

Membran yapımında kullanılabilecek birçok malzeme araştırmalara konu olmuş, ancak bunların sadece bir kısmı ticari uygulamaya geçmiştir. Bu malzemeler üç ana başlık halinde toplanabilir: inorganik, organik ve inorganik–organik hibrid malzemeler. Endüstride kullanılan membranlar çoğunlukla kolay işlenebilmeleri ve düşük maliyetleri nedeni ile organik yapıdaki polimerlerden üretilmektedirler. İnorganik malzemeler polimerlere kıyasla kimyasal ve mekanik etkilere daha dayanıklı olmaları ve daha iyi seçici geçirgenlik özelliklerine sahip olmalarına rağmen, üretimi zor ve pahalı olan malzemelerdir. Hibrid malzemeler ise,

polimerlerin kolay işlenebilirlik özellikleri ile inorganik malzemelerin üstün seçici geçirgenlik özelliklerini birleştiren membran malzemeleridir.

2.2.1. İnorganik malzemeler

Malzeme seçimi, membran prosesinin operasyon koşulları ve ayrılması istenen karışımın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile sınırlanmaktadır. Bu nedenle ısı, mekanik veya kimyasal dayanıklılığın önemli olduğu membran proseslerinde organik malzemelerden daha pahalı fakat daha dayanıklı malzemeler olan inorganik malzemeler tercih edilmektedir.

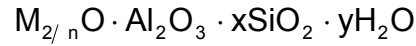
İnorganik membranlar, ilk olarak 1940'larda nükleer endüstride gözenekli florokarbon membranları ile $^{235}\text{UF}_6$ 'nın $^{238}\text{UF}_6$ 'dan ayrılmasında kullanılmıştır. Uranyumu enerji kaynağı olarak kullanan çok sayıda nükleer enerji tesisi olması nedeniyle, inorganik membranlar için halen en önemli ticari uygulama alanı uranyum izotoplarının ayrılmasıdır. Bunun yanında, hidrokarbon karışımlarından H_2 gibi küçük gaz moleküllerinin alumina, zeolit ve Pd-Ag alaşımı membranlarla ayrılmasını sağlayan başarılı uygulamalar bulunmaktadır [4]. En sık kullanılan diğer inorganik membran malzemelerinden bazıları metal, cam, seramik, zirkonyum ve karbon esaslı malzemeler olarak sayılabilir [5]. Gaz ayırma alanında ise, geniş bir ticari uygulama potansiyeli olan inorganik malzemeler karbonlar ve zeolitlerdir.

Geniş yüzey alanına sahip adsorbanlar olan karbonlar, aktif karbon ve moleküler elek karbon olmak üzere iki farklı çeşitte üretilirler. Gözenek çapı dağılımı 10 Å'dan başlayan aktif karbonların aksine moleküler elek karbonlar, çapları 2-10 Å arasında değişen gözenek açıklıklarına sahiptirler. Bu sayede moleküler elek karbonlardan hazırlanan membranlar, gaz karışımlarında bulunan benzer molekül boyutlarını ayırabilirler. Polar olmayan veya zayıf polarlık gösteren organik bileşenlere karşı tercihli adsorpsiyon seçiciliklerinden dolayı karbon membranlar, özellikle petrokimya endüstrisinde düşük molekül ağırlığındaki alkan ve alkenlerin ayrılmasında oldukça iyi performansa sahiptirler [6]. Havadan N_2 eldesi, dehidrojenasyon proseslerinden H_2 geri kazanımı ve doğalgazın saflaştırılması diğer kullanım alanlarından bazılarıdır.

Karbonların aksine, sabit gözenek açıklığına sahip olan zeolitler, gaz ayırma alanında gelecek vaad eden inorganik malzemelerin başında gelir. Volkanik küllerin su ortamında değişime uğraması sonucunda oluşan zeolitler, kelime olarak

“kaynayan taş” anlamında olup ilk kez 1756 yılında İsveçli minerolog Fredrich Cronstedt tarafından bulunmuştur. 1948’de sentetik zeolitlerin sentezlenmesi ile zeolitler, 1970’lere kadar birçok araştırmaya konu olup mineral halde bile bulunmayan çeşitlerinin sentezlenmesi ile kimyasal proseslerde yaygın bir kullanım alanı bulmuştur.

Zeolitler, temel yapıları SiO_4 ve/veya AlO_4 dörtyüzlüleri olan, oksijenlerin paylaşımı ile birbirine bağlanan aluminosilikat kafeslerinin 3 boyutlu uzanan ağ örgüsünden oluşan kristal yapılardır [7]. Genel oksit bileşimleri;



şeklindedir. Bu oksit bileşiminde x, her AlO_4 dörtyüzlüsünün bir SiO_4 dörtyüzlüsüne bağlanması nedeniyle genellikle iki veya ikiden büyük bir rakamı, n ise M katyonunun değerliğini göstermektedir. Eksi dört değerlikli Si iyonlarının yanında artı üç değerlikli Al iyonlarının bulunması nedeniyle kafeste yük dengesi katyonlar tarafından sağlanır. Alüminyumca zengin zeolit bileşimleri, su moleküllerine karşı yüksek afinite gösteren hidrofilik yapıya sahiptirler. Bu nedenle bileşimdeki y değeri, katyonun ve Si/Al oranının belirlediği kafes gözenekliliğinin bir fonksiyonudur.

Aluminosilikat kafes yapısında katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulan kanallar içeren zeolitler adsorpsiyon, iyon değişimi ve dehidrasyon uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar. Gaz/sıvı ayırma, parafin hidrokarbonlarının geri kazanımı, hidrokarbon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanımı, doğalgaz ve havadan CO_2 ile kükürt gruplarının uzaklaştırılması kullanım alanlarından bazılarıdır. Karbon gibi diğer ticari adsorbanların aksine zeolitler sabit gözenek açıklıklarına (3-10 Å) sahip oldukları için ideal moleküler elek özelliğindedirler. Bu nedenle, literatürde gaz/sıvı ayırma, kataliz ve algılama gibi alanlarda yeni uygulamaların geliştirilmesine yönelik olarak zeolit kaplamaların, membranların ve zeolit içeren kompozit malzemelerin hazırlanması giderek önem kazanmaktadır.

Gaz ayırma alanında ilgi odağı olan zeolitik membranların gazları ayırma özelliği, molekülün zeolit tarafından adsorplanarak gözenek açıklıklarından yapıya girip difüze olması ile mümkün olmaktadır. Zeolitik membranlar, mekanik dayanıklılıklarını arttıran bir destek üzerinde sentezlenerek hazırlandıklarında ticari olarak kullanılan polimerik membranlardan çok daha iyi performans sergilemişlerdir [8-10]. Ancak, bu membranların ticari açıdan yaygınlaşabilmesi için kusurlar içermeyen geniş yüzey

alanlarında hazırlanmaları günümüze kadar henüz mümkün olamamıştır. Ayrıca, zeolitik membranların maliyetlerinin yüksek olması da bu membranların ticari açıdan yaygınlaşmasına engel olmaktadır. Bu nedenle araştırmalar polimerlerin kolay işlenebilirlik, zeolitlerin ise yüksek seçici geçirgenlik özelliklerinin her ikisinden de yararlanılan zeolit katkılı polimerik membranlar üzerine yoğunlaşmıştır [11,12].

2.2.2. Polimerik malzemeler

Polimer, monomer adı verilen bir veya birkaç ünitenin bir zincir oluşturacak şekilde tekrarlanarak birbirine bağlanması ile oluşan yapıya denir. Zincir yapısı doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlanmış olabilir. Zincir yapısındaki farklılık polimerlerin fiziksel özelliklerini etkiler. Doğrusal zincir yapısındaki bir polimer ile üretilen membranlar organik kimyasallarda çözünüp sıcaklık artışı ile kolaylıkla yumuşayabilirken çapraz bağ yapısındaki bir polimerden üretilen membranlar organik çözücülere ve sıcaklık artışına karşı oldukça dayanıklı olabilmektedirler.

Zincir yapısının düzenliliğine göre polimerler kristal, amorf veya kristal ve amorf yapıların karışık olduğu yapılarda bulunabilirler. Kristal yapıya sahip bir polimer için erime sıcaklığı (T_e), amorf yapıya sahip bir polimer için ise camsı geçiş sıcaklığı (T_c) vardır. Birçok polimerin yapısında kristal ve amorf bölgelerin her ikisinin de bulunması nedeniyle bu polimerlerde her iki sıcaklık değeri de mevcuttur [13]. Kristal yapıya sahip bir polimerden üretilen bir membranın polimerin erime sıcaklığının altında kullanılması gerekir. Buna karşın, tamamıyla amorf yapıya sahip polimerlerin erimesi söz konusu değildir. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklığı değerinin altında camsı, üstünde ise kauçuksu halde bulunmaktadır. Polimerler, camsı halde iken kırılkan ve sert, kauçuksu halde ise esnek bir zincir yapısındadırlar.

Bir gaz karışımını ayırmada seçilecek membran malzemesinin yüksek seçicilik ve geçirgenlik özelliğine sahip olabilmesi için, istenen özelliklerdeki polimerin seçimi kritik bir önem taşır [14]. Örneğin, bir membran için polimerin kristalinitesi oldukça önemli bir parametredir. Kristalinitenin yüksek olduğu bir membranda moleküllerin geçişi kristal olmayan amorf bölgelere yöneldiğinden moleküllerin taşınım hızı düşer. Buna ek olarak, polimerin bulunduğu hal de fiziksel özelliklerin belirlenmesinde oldukça önemli rol oynar. Kauçuksu polimerler, esnek zincir yapılarından dolayı camsı polimerlere kıyasla yüksek geçirgenlik ancak düşük seçicilik gösterirler. Buna karşın, camsı polimerler gazlara karşı daha yüksek bir seçicilik gösterirken genellikle düşük geçirgenlikleri vardır. Ayrıca, bir membranın geçirgenliği için

oldukça önemli bir parametre olan polimerin serbest hacmi camsı halde artan sıcaklıkla neredeyse sabit kalırken kauçuksu halde doğrusal bir artış göstermektedir.

Membran malzemesi olarak polimerlerin kullanılmasının geçmişi yüz yıla yakın olmasına karşın, polimerik membranlara olan ilgi yüksek seçicilik özelliğine sahip, ısı ve mekanik dayanıklılığı doğal polimerlerden çok daha iyi olan sentetik polimerlerde görülen gelişmeler ile birlikte son 30 yılda büyük bir artış göstermiştir [15]. Yapılan araştırmalarda moleküllerin geçirgenliğinin artmasına sebep olan yüksek serbest hacme sahip, camsı geçiş sıcaklığı yüksek olan bazı camsı polimerler umut vaat edici sonuçlar vermiştir. Poli-1-trimetilsil-1-propin (PTMSP), bu tip camsı polimerlere bir örnek teşkil eder [16].

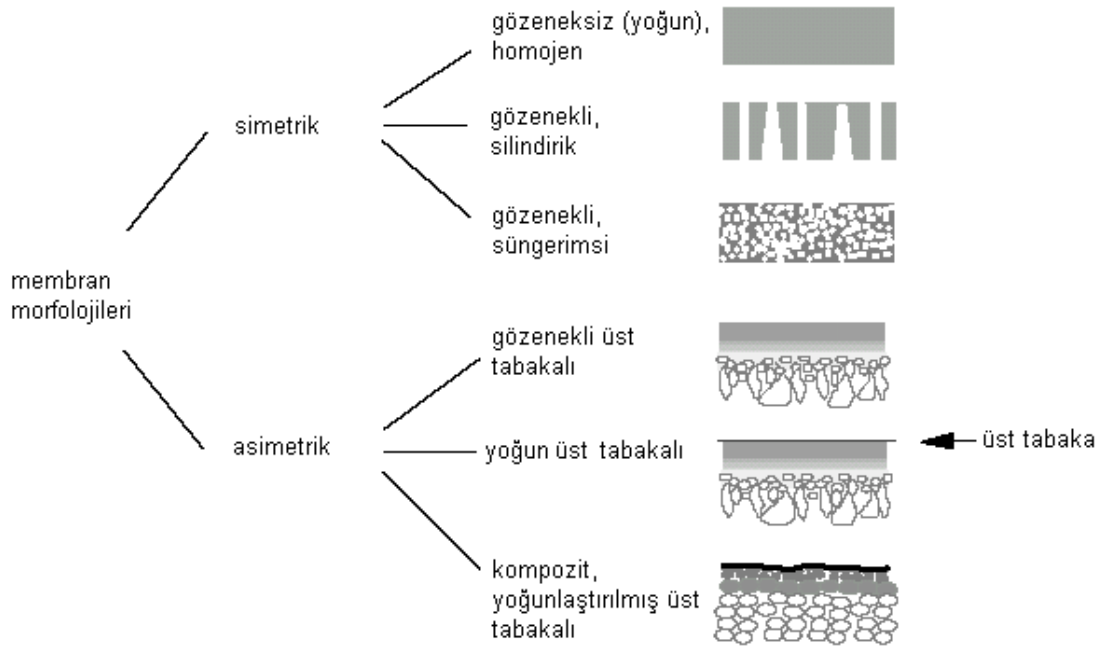
2.2.3. Hibrid malzemeler

İnorganik-organik malzemelerin birlikte kullanılmasıyla oluşturulan hibrid malzemeler, birçok alanda olduğu gibi membran esaslı gaz ayırma alanında da umut vaat etmektedir. Polimerlerin ısı ve mekanik dayanıklılıklarının veya ayırma performanslarının artırılması amacıyla polimer matrisine katılan inorganik malzemeler hakkında son yıllarda yapılan araştırmalarda görülen büyük artış dikkat çekmektedir. Bu araştırmaların büyük çoğunluğunda polimer matrisi içerisine silika veya metal oksitler gibi inert dolgu maddelerin veya zeolit ve karbon gibi moleküler eleklerin katılmasının ayırma performansındaki etkileri incelenmiştir [17-19]. Ayrıca mekanik dayanıklılığın ve esnekliğin geliştirilmesi amacıyla organik silikon fazının pirolizi ile mikrogözenekli silikalar oluşturularak da inorganik-organik hibrid yapılar elde edilebilmektedir. Örneğin, polidimetilsiloksanın (PDMS) kısmi pirolizi ile ısı ve mekanik özelliklerin geliştirilebileceği görülmüş, ancak yapılan H_2 geçirgenliği ölçümlerinde artan sıcaklık ile daha düşük geçirgenlik değerleri elde edilmiştir [17]. Diğer polimerlere kıyasla nispeten daha iyi ayırma performansına sahip poliimidlerin ayırma özelliklerini geliştirmek için yapılan araştırmalarda, çeşitli poliimid matrislerine eklenen silika ile özellikle O_2/N_2 ayırma uygulamalarında olumlu sonuçlar elde edilmiştir [18].

Bir çeşit hibrid membran olan zeolit katkılı polimerik membranlar, polimerlerin kolay işlenebilirlik özellikleri ile zeolitlerin yüksek seçicilik özelliklerinin birleştirilmesini amaçlamaktadır. Bu çalışmanın da odaklandığı zeolit katkılı membranlar üzerine yapılmış çalışmalar hakkında detaylı bilgi Bölüm 2.4.3'te verilecektir.

2.3. Polimerik Membranlarda Taşınım Mekanizmaları

Membran proseslerinde ayırma işlemi, membranın iki yüzeyi arasında uygulanan konsantrasyon, basınç, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkından oluşan itici bir güç sayesinde gerçekleşir. Taşınım mekanizmaları, aktif ve pasif taşınım olarak iki ana başlıkta incelenebilir. Aktif taşınım mekanizması, membran gözeneklerindeki sıvı veya gaz halindeki bir taşıyıcı molekül ile membrandan geçişin gerçekleşmesi prensibine dayanır. Pasif taşınım ise, molekül ile membranın yapısına göre değişim gösteren birçok farklı mekanizma içermektedir [20,21]. Membran yapıları, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi başlıca simetrik ve asimetrik olarak ikiye ayrılır.



Şekil 2.1 Farklı membran yapılarının şematik gösterimi [22].

Simetrik olarak adlandırılan membranlar tümüyle tekdüze bir yapıya sahiptirler ve başlıca, gözenekli ve gözeneksiz (yoğun) olmak üzere ikiye ayrılırlar. Gözenekli membranlar gözeneklerin geometrisine göre de farklı taşınım mekanizmaları gösterirler. Yapısında gözenekli ve gözeneksiz bölgelerin her ikisinin de bulunduğu membran yapıları ise asimetrik olarak adlandırılırlar. Bu membranlar genellikle, ince bir gözeneksiz üst tabakanın gözenekli bir destek tabaka ile farklı oluşumlarla birleştirilmesiyle elde edilen seçici geçirgen tabakalardır. Asimetrik membranlarda gözeneksiz tabaka ayırmadaki seçiciliği, gözenekli tabaka ise geçirgenliği kontrol eden tabakalardır.

Endüstride kullanılan gözenekli ve yoğun tipteki membranların çoğunda karşılaşılan taşınım mekanizmaları hakkında detaylı bilgi bir sonraki bölümde özetlenecektir.

2.3.1. Gözenekli membranlarda taşınım mekanizması

2 nm ile 10 µm arasında değişen gözenekleri olan membranlara gözenekli membran denir. Gözenekli membranlarda gözenek geometrisine ve gözenek boyutuna göre değişen farklı taşınım mekanizmaları vardır.

Düzgün silindirik yapıda olan gözenekli membranlardaki taşınım Hagen – Poiseuille veya Knudsen akış prensipleri ile açıklanabilir [21]. Gözenek çapının molekül çapından oldukça geniş olduğu bir durumda moleküller birbirleri ile çarpışarak ilerlerler. Molekül çapının dördüncü kuvveti ile orantılı olan akı, itici güç ve gözeneklilik ile doğru orantılı iken membran kalınlığı ve moleküllerin viskozitesi ile ters orantılıdır. Aralarındaki bağıntı ise Hagen – Poiseuille (viskoz) akış prensibi ile açıklanır.

Gözenek çapının moleküllerin ortalama serbest yolu ile kıyaslanabilecek kadar küçük olduğu bir durumda ise moleküllerin gözenek duvarı ile çarpışmaları birbirleri ile çarpışmalarından daha baskındır. Molekül çapının üçüncü kuvveti ile orantılı olan akı, itici güç ile doğru, membran kalınlığı ve operasyon sıcaklığı ile ters orantılıdır. Bu tür akıştaki akı bağıntısı Knudsen akış prensibi ile açıklanır. Bu bağıntı, özellikle gözenekli polimerik gaz ayırma membranlarındaki akı tanımlamasında kullanılmaktadır. Düzgün silindirik yapıda olmayan gözenekli membranlardaki taşınım ise Kozeny-Carman ilişkisi ile açıklanabilmektedir [21].

2.3.2. Gözeneksiz (yoğun) membranlarda taşınım mekanizması

Gözeneksiz membranlar, ayrılması istenen moleküllerin boyutlarının birbirine yakın olduğu proseslerde kullanılan, moleküler boyutta ayırmayı gerçekleştiren membranlardır. Gözeneksiz (yoğun) gaz ayırma membranlarında taşınım, çözünme–difüzyon mekanizmasına göre gerçekleşir.

İlk olarak Graham [23] tarafından geliştirilen çözünme – difüzyon mekanizmasına göre gaz molekülü önce membran yüzeyinde çözünür, bir başka deyişle adsorplanır, membranın iki yüzeyi arasındaki basınç farkı nedeniyle membran içinde difüze olur ve membranın ürün tarafından desorplanır. Bu nedenle geçirgenlik, bir termodinamik

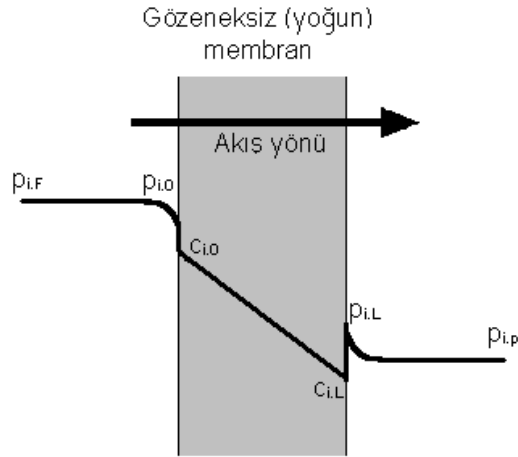
parametre olan çözünme ve bir kinetik parametre olan difüzyon özelliklerinin her ikisine de bağlıdır. Çözünme, özellikle polimerin yapısına, camsı veya kauçuksu halde olmasına bağlı olan bir parametre, difüzyon ise özellikle molekülün geometrik yapısına, boyutuna ve kütlesine bağlı olan bir parametredir. Geçirgenlik, basitçe Eşitlik 2.1'deki gibi ilişkilendirilebilir:

$$\text{Geçirgenlik (P)} = \text{Çözünme (S)} \times \text{Difüzivite (D)} \quad (2.1)$$

İdeal koşullarda difüzyon katsayısının membran kalınlığı boyunca sabit olduğu varsayılırsa gözeneksiz membranlarda, konsantrasyon profili Şekil 2.2'de gösterildiği gibi olup taşıma mekanizması Fick Kanunu ile açıklanabilir:

$$n_i = D_i \frac{(c_{i,0} - c_{i,L})}{l_M} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'de i molekülü için verilen akı ifadesinde D_i difüzyon katsayısını, l_M membranın akış yönündeki kalınlığını, $c_{i,0}$ ve $c_{i,L}$ ise membranda taşınan gaz molekülünün sırasıyla membran giriş ve çıkışındaki konsantrasyonlarını göstermektedir.



Şekil 2.2 Gözeneksiz (yoğun) membranlarda gaz taşınımı sırasında konsantrasyon ve kısmi basınç profilleri [20].

Gaz moleküllerinin çözünürlüğünün oldukça düşük olduğu durumlarda membranın iki yüzünde de termodinamik denge sağlandığı varsayıldığında Fick Kanunu ile Henry Kanunu ilişkilendirilebilir, böylece Eşitlik 2.2'deki konsantrasyon terimleri kısmi basınçlar ve Henry sabitleri cinsinden Eşitlik 2.3'deki gibi ifade edilebilir:

$$H_{i,0} = \frac{C_{i,0}}{p_{i,0}} \quad \text{ve} \quad H_{i,L} = \frac{C_{i,L}}{p_{i,L}} \quad (2.3)$$

Henry sabitinin sıcaklık ve basınç ile değişmediği varsayıldığında $H_{i,0} = H_{i,L} = H_i$ varsayımı yapılabilir ve akı ifadesi Eşitlik 2.4'teki halini alır.

$$n_i = H_i D_i \frac{(p_{i,0} - p_{i,L})}{l_M} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte H_i molekülün Henry sabitini, $p_{i,0}$ ve $p_{i,L}$ ise molekülün sırasıyla membran giriş ve çıkışındaki basıncını göstermektedir. Eşitlik 2.1 ve Eşitlik 2.4'ten yararlanılarak geçirgenlik ifadesi

$$P_i = H_i \times D_i \quad (2.5)$$

Henry sabiti ile difüzyon katsayısının çarpımı şeklinde elde edilir. Membranın iki tarafındaki kütle transferi direnci ihmal edilir ise ($p_{i,0} = p_{i,F}$ ve $p_{i,L} = p_{i,P}$) Henry Kanunu'nun akı ile ilişkilendirmesi Eşitlik 2.6'daki son halini alır.

$$n_i = P_i \frac{(p_{i,F} - p_{i,P})}{l_M} \quad (2.6)$$

Henry Kanunu'nun geçerliliği varsayımı, kauçuksu polimerlerden üretilen membranlar için genellikle doğru bir yaklaşımdır. Ancak, camsı geçiş sıcaklığı yüksek olan camsı polimerlerde çözünme izotermi genellikle doğrusal değil, eğri bir davranış gösterdiği için Henry Kanunu'nun geçerliliği camsı geçiş sıcaklığı düşük, oldukça kısıtlı sayıda camsı polimer için doğru bir yaklaşım gösterir. Bu tip ideal olmayan davranışların açıklanması için serbest hacim modeli ve çözünürlük katsayısının tahmini için Flory-Huggins termodinamiği [24] prensiplerinden yararlanılarak yeni teoriler geliştirilmiştir. Bu teorilerden en genel geçerliliği olan İkili-Çözünme (Dual-Sorption) Teorisidir. Bu teoriye göre geçirgenlik, Henry Kanunu ve Langmuir Kanunu olmak üzere iki mekanizmanın toplam etkisi ile belirlenir. İkili-Çözünme Teorisine göre geçirgenlik ifadesi Eşitlik 2.7'deki gibidir.

$$P_i = H_i D_i + \frac{D_{L,i} a b}{1 + b P} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte $D_{L,i}$ Langmuir prensibine göre çözünen moleküllerin difüzyon katsayısını, a ve b ise çözünme alanlarının kapasitesini ve afinite değerini belirten Langmuir sabitlerini göstermektedir.

Camsı geçiş sıcaklığı 85°C olan polietilen tereftalat polimerindeki CO_2 çözünürlüğünün İkili-Çözünme prensibine uyduğu görülmüştür [25]. Bu sıcaklığın üzerinde ise kauçuksu yapıda olan polietilen tereftalat polimeri, Henry Kanunu'na göre davranış göstermiştir.

İdeal ayırma özelliklerine sahip membranların yüksek geçirgenliğin yanında yüksek ayırma faktörüne sahip olması da istenmektedir. İki bileşenli (A ve B) bir gaz karışımında A molekülünün karışımdan ayrılması istenirse, bu molekülün membranın diğer yüzüne taşınma hızının B molekülüne kıyasla belirgin derecede farklı olması gerekir. Bu ilişki, ideal seçicilik değeri olarak iki molekülün geçirgenliklerinin oranları şeklinde ifade edilir:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8'de verilen ideal seçicilik ifadesinde, karışım halinde bulunan gaz moleküllerinin birbirleriyle ve polimer ile etkileşimleri ihmal edilmiştir. Burada, karışımdaki A ve B moleküllerinin saf gaz geçirgenlik değerleri kullanılmaktadır. Karışımdaki gerçek seçicilik ise, bu etkileşimler sonucu ideal seçicilikten daha düşük bir değere sahip olacaktır. Genellikle, kauçuksu polimerler yüksek geçirgenlik düşük seçicilik özelliklerine sahiptirler. Bunun tam tersi ise camsı polimerler için geçerlidir.

2.4. Gaz Ayırma

2.4.1. Geleneksel gaz ayırma yöntemleri

Endüstriyel uygulamalarda oksijen, azot, karbondioksit, etilen, propilen, vs. gibi gazlar oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Yüksek kalitede çelik üretimi, yiyeceklerin dondurularak saklanması, yanma reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi ve oksitlenmeyi önleyici inert gazların kullanımı bunlardan bazılarına örnektir.

Endüstriyel uygulamalarda kullanılacak gazların belirli saflık derecelerinde olması gerekmektedir. Kullanılacak gazın saflık derecesi uygulamaya göre değişim gösterir. Gıda uygulamalarında inert gaz olarak %99 saflıkta azot gerekirken, tıbbi

uygulamalarda kullanılan oksijenin %40 saflıkta olması yeterli olmaktadır. Gazlar, çoğunlukla doğadan veya endüstriyel proseslerden gaz karışımları olarak elde edilir ve belirli yöntemlerle gaz karışımlarından ayrılarak istenilen saflık derecesinde üretilir.

Gaz karışımlarını bileşenlerine ayırmak için bilinen başlıca dört ayırma yöntemi vardır. Bunlar gaz absorpsiyonu, krayojenik distilasyon, gaz adsorpsiyonu ve membran esaslı gaz ayırma yöntemleridir. Bu yöntemlerden membran esaslı gaz ayırma yöntemi dışındakiler, geleneksel gaz ayırma yöntemleri olarak nitelendirilen ve uzun yıllardır yaygın olarak ticari uygulamaları bulunan yöntemlerdir. Gaz karışımını oluşturan bileşenlerin molekül yapısı, fiziksel özellikleri, bileşende istenilen saflık derecesi ve prosesin maliyeti gibi özellikler yöntem seçimini sınırlandıran başlıca nedenlerdir.

Gaz absorpsiyon yöntemi, gaz karışımındaki bir bileşenin veya bileşenlerin bir sıvı ile temas ettirilip sıvı fazda çözülmesiyle gaz karışımından ayrılması prensibine dayanmaktadır [26]. Gaz absorpsiyonu proseslerin ürün veya girdilerindeki safsızlıkları giderme, kirleticileri uzaklaştırma, veya değerli kimyasalların geri kazanımı gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Yakıt ve sentez gaz akımlarından H_2S ve CO_2 gibi asidik gazların giderilmesi absorpsiyonun önemli uygulamalarıdır.

Gaz karışımlarının bileşenlerine ayrılmasında kullanılan krayojenik distilasyon yöntemi, ayrılması istenen bileşenin kaynama noktasının altına düşülerek sıvılaştırılmasından ibarettir [27]. Yöntemin en büyük avantajlarından biri, büyük hacimlerde depolama isteyen gazların sıvı halde küçük hacimlerde depolanıp taşınabilmesidir. Krayojenik distilasyon havanın yüksek saflıkta O_2 , N_2 ve Ar bileşenlerine ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu gazlar için 1 atm basınçta kaynama noktası değerlerinin sırasıyla $-182.96^{\circ}C$, $-195.80^{\circ}C$ ve $-185.90^{\circ}C$ olduğu düşünüldüğünde krayojenik distilasyon proseslerindeki ısı değiştiricilerin önemi anlaşılmaktadır. Bu durum, yöntemin uygulamasındaki enerji ihtiyacına ve dolayısıyla maliyetindeki pahalılığına açıklık getirmekte, alternatif ayırma yöntemleri arayışına yönlendirmektedir.

Bir başka gaz ayırma yöntemi olan gaz adsorpsiyonu ise, gaz karışımını bir adsorban ile temas ettirip bileşenlerden birinin adsorban yüzeyine zayıf bağlarla bağlanmasını sağlayan bir ayırma yöntemidir [28]. Gaz adsorpsiyonu 1920'lerde

endüstriyel uygulamalara girmesine rağmen moleküler elek özelliğindeki sentetik zeolitlerin adsorpsiyonda kullanılması [29] ve adsorban yüzeyinde bağlanan gazların desorplanmasını sağlayan basınç salınımlı proses gibi önemli bir uygulama yönteminin [30] 1960'larda geliştirilmesi ile yaygınlaşmıştır. Günümüzde, adsorpsiyonun termal salınımlı (TSA), basınç salınımlı (PSA) ve vakum salınımlı (VSA) olmak üzere üç farklı uygulaması vardır. Bu prosesler, adsorpsiyon ve desorpsiyon olmak üzere iki ana aşamadan oluşmaktadır. Aralarındaki fark desorpsiyon aşamasındadır. TSA'da desorpsiyon için yüksek sıcaklıklara çıkılırken PSA ve VSA'da mekanik enerjiden yararlanılıp, PSA'da adsorpsiyon koşullarından çok daha düşük basınçlara inilir, VSA'da ise vakum oluşturulur. PSA, havanın yüksek saflıkta O_2 ve N_2 gazlarına ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Krayojenik distilasyona kıyasla daha ekonomik olması PSA için bir avantaj teşkil eder, ancak yüksek miktarlarda üretim istenildiğinde prosesin maliyeti oldukça artmaktadır.

2.4.2. Polimerik membranlarla gaz ayırma

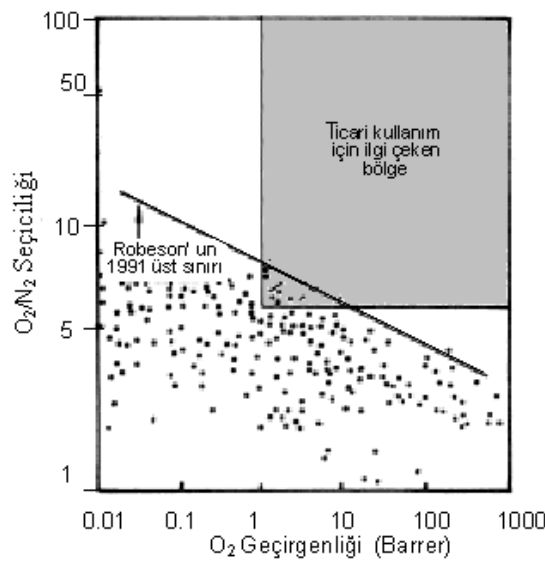
Membran esaslı gaz ayırma yöntemi, ilk çalışmaları doğal kauçuk membran uygulaması [31] ile 1830'lara dayanmasına karşın, 1960'lara kadar ticari uygulamaya geçememiştir. Günümüzde membran esaslı gaz ayırma, geleneksel gaz ayırma yöntemleri olan absorpsiyon, krayojenik distilasyon ve adsorpsiyon yöntemlerine alternatif bir yöntem olarak görülmektedir. 1980'li yılların başlarından itibaren oldukça önemli gelişmelerin yaşandığı bu yöntemin günümüzdeki bazı önemli kullanım alanları şunlardır: (1) Amonyak üretim proseslerinden ve diğer dehidrojenasyon reaksiyonlarından H_2 kazanımı; (2) Sentez gazındaki H_2 ve CO oranının ayarlanması; (3) İnert gaz uygulamalarında yaygın olarak kullanılan N_2 'nin havadan eldesi; (4) Havanın oksijence zenginleştirilip yanma gazı olarak kullanılması; (5) Doğalgaz bileşiminden, safsızlık olarak nitelendirilen He , H_2O , CO_2 , N_2 ve H_2S gazlarının uzaklaştırılması ve doğalgazdaki oranlarının ayarlanması; (6) Havanın organik çözücülerden arındırılması, vb [32].

Membran esaslı gaz ayırma yönteminin bilinen en önemli avantajları düşük sermaye maliyeti [33], az enerji ihtiyacı, az yer kaplayan basit sistemler olması, kolay monte edilebilmesi, çevresel zararın oldukça az olmasıdır. Bu nedenle membran prosesleri günümüzde, birçok uygulama için geleneksel gaz ayırma yöntemleri ile rekabet edebilme konumuna gelmiştir.

Ticarileşmiş gaz ayırma membranlarında çoğunlukla, kolay işlenebilirliği ve ucuz maliyeti nedeniyle polimerik malzemeler kullanılmaktadır. Bu membranlar özellikle havadan oksijen ve azot eldesi, hidrojen geri kazanımı ve doğal gazın saflaştırılması gibi uygulamalar için pazarda önemli bir pay sahibi olmaya başlamıştır [34]. Günümüzde yürütülen araştırmalarda, membranların pazar payını arttırmak için, ticarileşmiş membran malzemelerinde karşılaşılan sorunları giderecek alternatif malzemeler arayışında yoğunlaşmıştır.

Daha önce de belirtildiği gibi, ideal bir membran prosesinde düşük maliyetin yanında membranın yüksek seçici geçirgenlik özelliğine sahip olması, mekanik ve kimyasal dayanıklılığının iyi olması beklenmektedir. Bu beklentileri karşılayacak membran malzemelerini geliştirmek birçok araştırmaya konu olmuştur. Günümüzde, ticari polimerlerin tümünün seçici geçirgenlik araştırmaları yapılmış, ancak yapılan bu araştırmalarda varılan sonuçlara göre, bu polimerlerin yerine ticari açıdan daha uygun malzemeler geliştirilmesi gerektiği görüşünde birleşmiştir.

Polimerik membranlar hakkında geniş bir literatür taraması yapan Robeson, 1991 yılında O_2/N_2 , CO_2/CH_4 ve H_2/N_2 ayrımı gibi bazı önemli gaz ayırma uygulamaları için polimerik membranların ticari kullanıma uygun seçici geçirgenlik alanlarını belirlemiştir [35]. Şekil 2.3'de O_2/N_2 ayırma uygulaması için Robeson'un belirlediği ticari kullanım alanı görülmektedir.

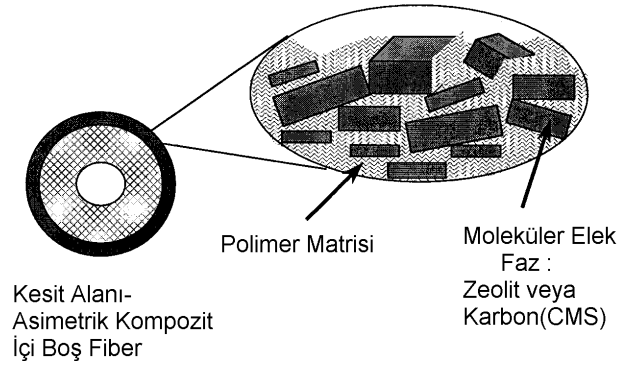


Şekil 2.3 Çeşitli polimerlerde O_2/N_2 seçiciliğinin O_2 geçirgenliğine göre değişimi [35].

Şekil 2.3'te görülen her bir nokta bir polimerin seçici geçirgenlik sonuçlarını göstermekte, belirlenen üst sınır doğrusunun gri renkle taralı sağ üst köşesi ise ticari kullanım alanı olarak belirtilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi, üst sınır doğrusunun altında olan, ancak ticari alanın alt sınırında bulunan sadece birkaç polimer mevcuttur. Bugün dahi geçerliliğini koruyan bu ticari kullanım alanına, sadece saf zeolitik ve karbon moleküler elek membranların ulaşabildiği bilinmektedir. Ancak, bu tür membranların maliyetlerinin yüksek olması bu membranların ticari açıdan yaygınlaşmasına engel olmaktadır. Ayrıca, bu membranların kusurlar içermeyen geniş yüzey alanlarında hazırlanması henüz mümkün olamamıştır. Öte yandan söz konusu ticari kullanım aralığına seçiciliği nispeten düşük ancak geçirgenlikleri nispeten yüksek bir grup camı polimerin yakın olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle araştırmalarda, bu polimerlerin seçiciliğinin arttırılacağı çözümler aranmaya başlanmıştır.

2.4.3. Adsorban katkılı polimerik gaz ayırma membranları

Membran seçiciliğini arttırmak üzere gelecek vaad eden yöntemlerden birisi, polimer matrisi içerisine Şekil 2.4'teki gibi moleküler elek özelliğine sahip bir adsorban katkı maddesi katılmasıdır [1,3,36].



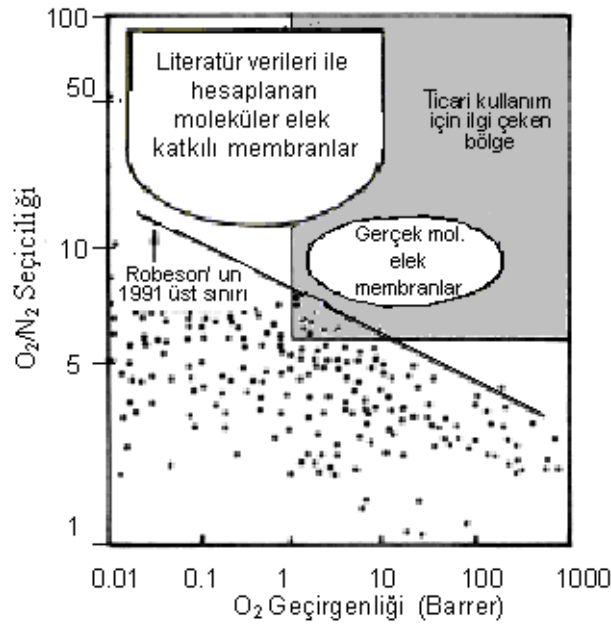
Şekil 2.4 Adsorban katkılı membran matrisi [36].

Polimerik bir membrana katılan adsorban katkı maddesi ile Robeson'un belirlediği üst sınır doğrusu altında kalan bir polimeri, ticari kullanım alanına yaklaştırmak teorik olarak mümkündür.

Literatürde, adsorban katkılı polimerik membranlarda etkin geçirgenlik değerlerini tahmin etmek için çeşitli model ve teoriler geliştirilmiştir. Geliştirilen bazı modellerde seri ve paralel dizilen adsorban ve polimer fazları elektrik dirençlerine benzetilmiştir [37]. Başka bir model olan Maxwell modelinde ise, adsorban katkısının seyreltik süspansiyon halinde polimer matrisi içerisinde dağılan kürecikler olduğu varsayımı yapılarak geliştirilmiştir. Adsorban katkılı membranlarda etkin geçirgenlik değerinin tahmininde oldukça başarılı olan bir diğer model ise Etkin Ortam Teorisidir (Eşitlik 2.9). Bu model, diğerlerinden farklı olarak adsorbanın polimer matrisinde rastgele dağılmış olduğunu kabul etmektedir.

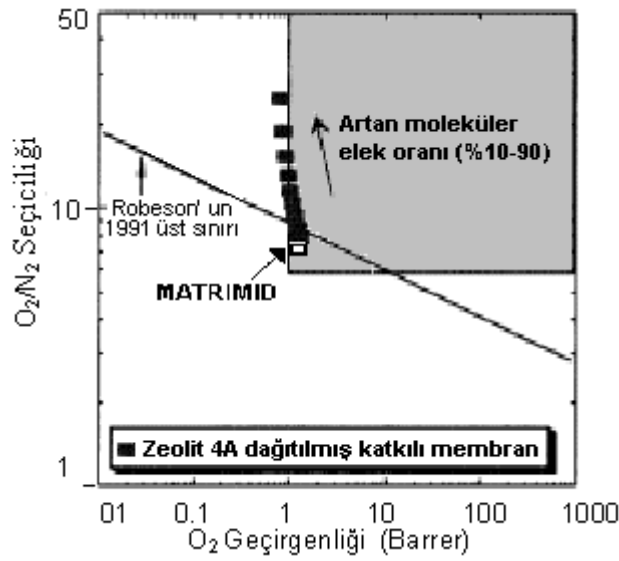
$$\Phi_z \left(\frac{P_e - P_z}{P_z + 2P_e} \right) + \Phi_p \left(\frac{P_e - P_p}{P_p + 2P_e} \right) = 0 \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9'da P_e , P_z ve P_p sırasıyla etkin, zeolit ve polimer fazlarının geçirgenliklerini, ϕ_z ve ϕ_p ise zeolit ve polimer fazlarının membran karışımındaki hacimsel oranlarını göstermektedir. Polimer ve zeolit fazlarının geçirgenlikleri ve hazırlanan membrandaki hacimsel yüzdeleri bilindiğinde, etkin geçirgenlik değeri hesaplanabilir. Bu modeller kullanılarak katkılı membranlar için elde edilen etkin geçirgenlik ve seçicilik değerleri Robeson grafiğinde gösterilen ticari bölgeye karşılık gelmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Literatür tahminlerinin Robeson grafiğindeki yeri [37].

Bu tahminlere göre, polimer matrisindeki adsorban katkısı arttıkça elde edilecek membranın etkin geçirgenlik değeri adsorbanın geçirgenliğine, dolayısıyla ticari bölgeye yaklaşacaktır. Şekil 2.6, Matrimid® matrisine katılan zeolit 4A miktarının Maxwell modeli ile tahmin edilen geçirgenlik değerlerini göstermektedir. Şekil 2.6'dan da görüldüğü gibi Matrimid® matrisine zeolit 4A katılarak hazırlanan bir membranın etkin geçirgenliği, zeolit 4A katkısı arttıkça zeolitin geçirgenlik değerine yaklaşmaktadır.



Şekil 2.6 Zeolit 4A katkılı polimide membranlarının zeolit katkı oranına bağlı olarak Maxwell modeli ile hesaplanan teorik ayırma performansı [38].

Adsorban katkılı membranlarla yapılan araştırmalarda, katkı malzemesi olarak karbon moleküler elek veya zeolitler üzerine yoğunlaştırılmış ve umut vaat edici gelişmeler kaydedilmiştir. Özellikle, moleküler boyuttaki kanalları sayesinde şekil seçici özelliği bulunan zeolitlerin yüksek ayırma performansının polimerlerin işlenebilirlik özellikleri ile birleştirildiği zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranları üzerine yapılan araştırmalar, son yıllarda büyük hız kazanmıştır [1,39].

Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranları hakkında yapılan ilk çalışmalar 1980'lerin sonlarında başlamıştır. O_2/N_2 ve CO_2/H_2 ayırma uygulamaları için geliştirilen % 5-25 oranlarında silikalit katkılı selüloz asetat membranlar bu araştırmalar arasında ilk başarılı uygulamalardandır [40]. Öyle ki, bu araştırmada O_2/N_2 uygulaması için hazırlanan katkılı membranlarda O_2 geçirgenliği belirgin olarak artmış, CO_2/H_2 uygulaması için elde edilen sonuçlarda ise CO_2 seçiciliği

büyük bir artış göstermiştir. Yapılan başka bir çalışmada ise, başarılı bir zeolit katkılı membranda uygun zeolit-polimer çifti seçilmesinin gerekliliği vurgulanmıştır [41]. Kullanılacak zeolitin ve polimerin, aynı bileşene karşı seçicilik göstermesi gerekmekte ve ayrıca zeolitin, membrandan geçmesi istenen bileşeni kolaylıkla adsorplayıp membranın ürün tarafında desorplanmasını sağlaması da istenmektedir.

Zeolit katkılı polimerik membranlar hakkında yapılan çalışmalar, polimer matrisine katılan zeolitlerin çevresinde seçici olmayan boşlukların oluştuğu, bunun özellikle zincir esnekliği düşük olan camsı polimerlerde membranın seçiciliğini düşüren önemli bir sorun olduğu görülmüştür [3,42]. Bu sorunun giderilmesi amacıyla zeolitler polimer matrisine katılmadan önce dış yüzeyleri çeşitli ısısal işlemlerden geçirilmiş veya silan grupları eklenmiş, böylece zeolit ile polimerin daha iyi yapışması sağlanmaya çalışılmıştır [42]. Bu araştırmalarda, yüksek ısıya maruz bırakılan membranlarda membran yapısındaki çözücünün daha hızlı buharlaşması yapının daha çok zarar görmesine neden olmuş, zeolit yüzeylerine eklenen silan gruplarıyla ise yapışma problemi çözülürken gaz geçirgenliklerinde herhangi bir gelişme kaydedilememiştir.

Zeolit katkılı polimerik membranlarda polimerin zeolit yüzeyine iyi yapışamaması nedeniyle oluşan seçici olmayan boşlukların giderilmesi için ilkleme (priming) adı verilen bir yöntem geliştirilmiştir [43]. Bu yöntemde zeolitler polimer matrisine katılmadan önce dış yüzeyleri ince bir polimer tabakası ile kaplanmış ve bu şekilde boşluklar içermeyen katkılı membranlar hazırlanabilmektedir. İlkleme işleminden geçen zeolitler kullanılarak hazırlanan gaz ayırma membranlarında çeşitli gazlarla araştırmalar yapılmış ve genel olarak yüksek seçicilik, ancak düşük geçirgenlik değerleri kaydedilmiştir. Bu sonuç, zeolit - polimer arayüzeyinin gaz geçişine karşı bir direnç oluşturduğunu düşündürmüştür. Yapılan başka bir çalışmada [44], katkılı polimerik membranların camsı geçiş sıcaklıklarını düşürmek amacıyla membran hazırlanırken plastikleştirici kullanılmış, uçuculuğu düşük olan çözücüler kullanılarak da membran hazırlama sıcaklığı yükseltilmiştir. Bu çalışmada zeolit ve polimer arasında iyi bir yapışma sağlanabilmiş, ancak gaz ayırma performansı ölçüldüğünde seçicilikler bir miktar artmasına karşın çok düşük geçirgenlikler elde edilmiştir.

Ticari uygulamalarda membranlardan geçen madde miktarının yüksek olması membranın seçiciliği kontrol eden gözeneksiz tabakasının kalınlığının inceltilmesi ile sağlanmaktadır. Zeolit katkılı membranların ince hazırlanabilmesi küçük tane

boyutunda zeolitlerin kullanılmasını gerektirmektedir. Nano boyutta sentezlenen koloidal zeolit kristalleri ile hazırlanabilecek ultra ince gaz ayırma membranlarının birçok alanda yeni uygulamaların geliştirilmesi açısından avantajlar sağlayacağı bilinmektedir. Zeolit-polimer arayüzeyinde seçici olmayan boşluklar içermeyen katkılı membranlar hazırlanabilmesi durumunda membran performansı ticari kullanım sınırlarına taşınabilir. Bu düşünceyle İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde daha önce yapılmış bir çalışmada koloidal silikalit katkılı PDMS membranları hazırlanmış, zeolit ve polimer arasında iyi yapışma sağlanabildiği görülmüş, ancak O₂, N₂ ve CO₂ gazlarıyla yapılan ölçümlerde hacim yüzdesi aynı olan membranlarda zeolit tanecik büyüklüğü azaldıkça geçirgenlik değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, zeolit ve polimer arasında, gazların geçişine direnç gösteren üçüncü bir fazın oluştuğunu düşündürmüştü ve yapılan Atomik Güç Mikroskopisi (AFM) incelemeleri ile arafazın varlığı kanıtlanmıştır [2]. Polimer ve zeolit fazlarının dışında zeolit-polimer arayüzeyinde üçüncü bir fazın olduğunu da hesaba katan yeni bir model geliştirilmesinin gerekliliği vurgulanmış ve bu amaçla, daha önce bahsedilen Etkin Ortam Teorisi (EOT) temel alınarak zeolit katkılı membranların etkin geçirgenliklerinin hesaplanabileceği yeni bir model (Modifiye-EOT) geliştirilmiştir:

$$\Phi_{zi} \left(\frac{P_e - P_{zi}}{P_{zi} + 2P_e} \right) + \Phi_p \left(\frac{P_e - P_p}{P_p + 2P_e} \right) = 0 \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10'da P_{zi} ve ϕ_{zi} zeolit-arafaz kompozit ortamının geçirgenliğini ve hacim fraksiyonunu, P_e etkin geçirgenliği, P_p polimer geçirgenliğini, ϕ_p ise polimerin hacim fraksiyonunu vermektedir. Zeolit-arafaz kompozit ortamının geçirgenliği ve hacim fraksiyonu ise zeolit fazı ile arafazın seri bağlı dirençler gibi davrandıkları kabul edilerek

$$P_{zi} = \frac{P_i P_z}{P_i \Phi_z + P_z \Phi_i} \quad (2.11)$$

$$\Phi_{zi} = \Phi_z + \Phi_i \quad (2.12)$$

şeklinde hesaplanabilir. Bu eşitliklerdeki P_i ve ϕ_i değerleri, kompozit ortamdaki arafazın geçirgenliğini ve hacim fraksiyonunu göstermektedir. Söz konusu çalışmada hacim yüzdesinin, zeolitlerin yarıçapına (r) ve arafazın kalınlığına (t_i) bağlı olduğu ve bunun Eşitlik 2.13'teki gibi ilişkilendirilebileceği gösterilmiştir.

$$\Phi_i = \Phi_z \left(\frac{3 t_i}{r} + \frac{3 t_i^2}{r^2} \frac{t_i^3}{r^3} \right) \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13'deki t_i değerinin hesaplanabilmesi için farklı tanecik boyutlarında silikalit katkı PDMS membranlar hazırlanmış, elde edilmiş olan geçirgenlik değerleri kullanılarak 0.05-0.35 μm zeolit taneciği yarıçap aralığı için t_i değeri ile zeolit yarıçapı arasında

$$t_i = 0.49419 r^{0.9591} \quad (0.05 \leq r \leq 0.35) \quad (2.14)$$

şeklinde bir bağıntı olduğu gösterilmiştir. Benzer bir bağıntı, arafazın geçirgenlik değeri ile polimer geçirgenliği arasında da kurulmuştur:

$$P_i = 0.233 P_p \quad (2.15)$$

Bu bölümde özetlenmiş olan zeolit katkıli membran çalışmaları, doğru zeolit-polimer çifti seçildiği ve zeolit-polimer arayüzeyinde boşluklar oluşmadan hazırlanabildiği durumlarda membran performansını etkileyen en önemli unsurun zeolit-polimer arayüzeyi olduğuna işaret etmektedir. Bu nedenle arayüzey yapısının ve özelliklerinin bilinmesi başarılı bir gaz ayırma membranı tasarlanabilmesinin ön şartı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu tez, nano boyutta zeolit içeren katkıli polimerik membranlarda arayüzey özelliklerinin incelenmesine odaklanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kapsam

Bölüm 2’de özetlendiği gibi membran esaslı gaz ayırma proseslerinin ticari olarak yaygınlaşabilmesi için aşılması gereken önemli sorunlardan birisi yetersiz seçici geçirgenliğe sahip membran malzemeleridir. Yüksek ayırma performansına sahip membran malzemeleri geliştirmek üzere seçiciliği arttırmanın bir yolu hala yaygın olarak kullanılmakta olan polimerik membranlarda polimer matrisine adsorban veya moleküler elek malzemeleri katılmasıdır. Adsorban katkılı polimerik membranlar üzerine yapılan araştırmalar Bölüm 2’de özetlenmiştir. Geçirgenliğin arttırılması için çok ince kalınlığa sahip gözeneksiz membran tabakası hazırlama çalışmaları ise yine Bölüm 2’de sunulmuştur. Bu iki stratejinin birleştirilmesi, bu çalışmanın temel hedefidir.

Bu çalışmada, seçici geçirgenliğin arttırılması amacıyla adsorban olarak zeolit 4A, çözünme-difüzyon mekanizmasına göre gaz taşınımının gerçekleştiği polivinilasetat (PVAc) matrisi içerisine katılmıştır. İnce membran hazırlamaya olanak sağlayacağı için, kullanılan zeolit 4A nano boyutlarda sentezlenmiştir. Literatürde, nano boyutta zeolitlerle hazırlanan PDMS membranlarda zeolit-polimer arayüzeyinde ayırma özellikleri polimer fazından farklı olan bir bölgenin varlığına işaret edilmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada hazırlanan nano boyutta zeolit katkılı membranlar, ayırma özelliklerinin yanısıra zeolit-polimer arayüzeyinin de incelenmesi için karakterize edilmişlerdir.

Bu bölümde öncelikle, katkılı membran hazırlamada kullanılacak olan nano boyutta zeolit 4A kristallerinin yüksek verimle sentezlenmesinde uygulanan deneysel yöntemler ve zeolitlerin karakterizasyonu özetlenecektir. Bunu takiben, nano boyutta zeolit 4A katkılı polimerik membran hazırlanması ve karakterizasyon yöntemleri hakkında detaylı bilgi verilecektir.

3.2. Nano Boyutta Zeolit A Sentezi

Nano boyutta zeolit kristalleri gaz ayırma, kataliz ve algılama gibi alanlarda yeni uygulamaların geliştirilmesi açısından sentezi giderek önem kazanan malzemelerdir. Gaz ayırma alanında gelecek vaad eden zeolit katkılı membranların ince hazırlanabilmesi de kolloidal zeolitlerin kullanılmasını gerektirmektedir [3].

Zeolit A, yukarıda sözü edilen alanlarda önemli uygulama olanakları bulabilecek, kolloidal boyutlarda sentezi önem taşıyan zeolitlerden biridir. Ancak, literatürde kolloidal zeolit A sentezi üzerine yapılan araştırmalar oldukça sınırlıdır. Ayrıca, literatürde denenen sentez bileşimlerinin çoğunda zeolit A ve zeolit Y'nin birlikte kristallendiği gözlenmiştir [46, 47]. Saf zeolit A eldesi için önerilmiş sınırlı sayıdaki sentez bileşimi ve deneysel prosedürün tekrarlanabilirliğinde de sorunlarla karşılaşmıştır. Bu nedenlerle, bu çalışmada berrak tetrametilamonyum (TMA) aluminosilikat çözeltilerinden kolloidal boyutlarda zeolit A'nın yüksek saflıkta ve yüksek verimle eldesi için bir sentez bileşimi ve yöntemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sentez bileşimlerindeki tetrametilamonyum oksit (TMA_2O) ve sodyum oksit (Na_2O) oranlarının, ürünün zeolit A ya da zeolit Y'ye yönlendirilmesinde en etkin parametreler olduğu gözlemlendiğinden, kullanılan sentez bileşimlerindeki TMA_2O ve Na_2O oranları ve dolaylı olarak da toplam alkalinite denetlenmiştir.

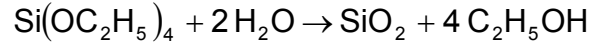
3.2.1. Sentez yöntemi

Kolloidal zeolit kristalleri, organik yönlendirici katyon içeren berrak homojen çözeltiler içerisinde yüksek sıcaklıkta (100°C) bekletilerek sentezlenmiştir.

Sentez karışımlarının hazırlanmasında deiyonize su, silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS) (Merck), organik yönlendirici olarak tetrametilamonyum hidroksit (TMAOH) (Riedel-De Haen, %25), sodyum kaynağı olarak NaOH (Riedel-De Haen), alumina kaynağı olarak da $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (Merck) ve NH_3 çözeltisinden (Merck) taze olarak çöktürülmüş alumina kullanılmıştır.

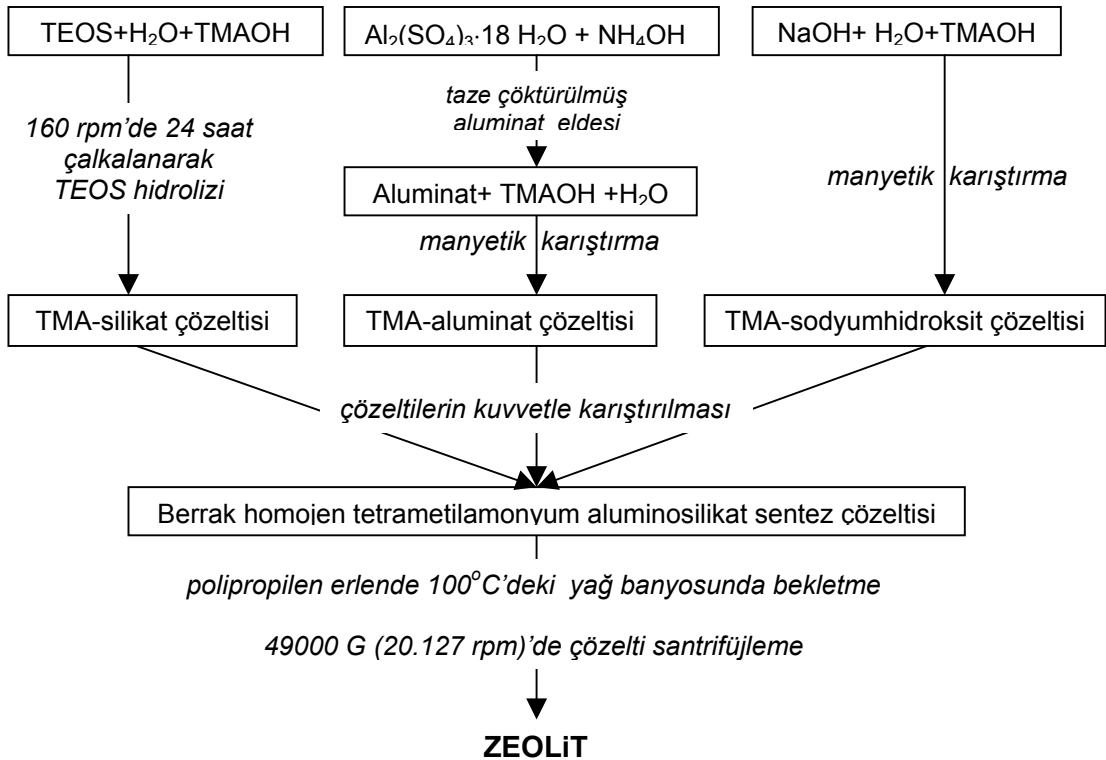
Oksit bileşimleri (2.0-3.2) TMA_2O : (0.4-0.75) Na_2O : 1 Al_2O_3 : 3.4 SiO_2 : 370 H_2O olan sentez karışımları, TMA-silikat, TMA-sodyumhidroksit ve TMA-aluminat çözeltilerinin berrak homojen bir çözelti oluşana kadar kuvvetle karıştırılması ile hazırlanmıştır. Sentez yöntemi, Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

Sentez bileşiminin hazırlanmasında kullanılan TEOS, bileşimde kullanılmadan önce hidroliz edilmiştir. TEOS'un hidrolizi, bazik ortamda çalkalanarak TEOS ile su molekülleri arasındaki



tepkimesi ile gerçekleşir. Sentez bileşimi için gereken miktarda TEOS'a, bileşimdeki su miktarının 1/3'ü ve TMA miktarının %25'i eklenerek hazırlanan TMA-silikat çözeltisi, sentez karışımına katılmadan önce 24 saat boyunca 160 rpm'de çalkalanarak hidroliz edilmiştir.

TMA-sodyumhidroksit çözeltisi, sentez bileşimi için gerekli olan tüm NaOH'ı çözmeye yetecek kadar deiyonize su (yaklaşık 8 g H₂O/0.5 g NaOH) kullanılarak hazırlanan NaOH çözeltisinin az miktarda TMAOH çözeltisi (yaklaşık 3 g TMAOH çöz./0.5 g NaOH) ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır.



Şekil 3.1 Zeolit A sentezinin şematik gösterimi.

TMA-aluminat çözeltisi için ise taze alumina keki hazırlanmıştır. Bu amaçla, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ve amonyak çözeltisinden çöktürülen alumina keki ($\text{Al}(\text{OH})_3$) nuçerlerinden geçirilerek süzölmüş, çöktürölen kekin amonyum ile sülfat iyonlarından arındırılması için saf suda tekrar çözdürölmüş ve süzüntünün pH'ı yaklaşık 7 olana kadar süzme işlemi tekrar edilmiştir. Elde edilen taze çöktürölmüş alumina, TMAOH içinde berrak bir çözelti elde edilene kadar karıştırılmıştır. Burada kullanılan TMA miktarı, TMA-silikat ve TMA-sodyumhidroksit çözeltilerine eklenen TMA'nın sentez bileşimindeki toplam TMA'dan çıkarılmasıyla elde edilen miktardır. Tüm aluminatın çözölmesinin ardından bu karışıma sentez bileşimi için yeterli miktarda su eklenmiş ve elde edilen çözelti manyetik karıştırıcıda hızla karıştırılmıştır. Eklenecek su miktarı, diğör çözeltilere eklenen su ve çöktürölen aluminatın tuttuğı su miktarının sentez bileşimindeki sudan çıkarılmasıyla belirlenmiştir.

Hazırlanan TMA-silikat, TMA-sodyumhidroksit ve TMA-aluminat çözeltileri, 0.22 μm 'lik Millipore membran filtreden ayrı ayrı süzüldükten sonra birleştirilmiş ve kuvvetle karıştırılarak hazırlanan sentez çözeltisi polipropilen erlende 100°C'deki yağ banyosunda geri soğutucu altında bekletilerek zeolit 4A sentezi gerçekleştirilmiştir.

Tane boyutu ve sentez süresi karakterize edilmiş ürünler, sentez tamamlandıktan sonra yüksek devirde (20.127 rpm) 2 saat santrifölleme (Beckman J-25I) ile çözeltiden ayrılmıştır. Ayrılan zeolit kristalleri saf su içinde ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilerek yeniden dağıtılmış ve tekrar santriföljenmiştir. Bu işlem, santrifölleme sonunda elde edilen çözeltinin pH'ı yaklaşık 7 oluncaya kadar tekrar edilmiştir.

Farklı sentez sürelerinde elde edilen zeolit miktarlarını bulmak için yapılan verim çalışmasında, sentez farklı sürelerde durdurulmuş ve yukarıda bahsedilen santriföl işlemi uygulanmıştır. Elde edilen zeolit fazının miktarını hesaplamak için santriföl tüplerinin boş tartımları alınmış, santrifölleme işlemi sonrasında zeolit fazı santriföl tüplerinde kurutularak tüp içindeki tartımları alınmıştır. Santrifölleme aşamasında bir kayıp olmadığı varsayımıyla boş tüp tartımının kurutma sonrası tartımdan çıkarılmasıyla birim sentez çözeltisinden elde edilen zeolit miktarı hesaplanmıştır.

Santrifölleme sonrasında 50°C'de bir gece bekletilip kurutularak toz haline getirilen zeolitler daha sonra kontrollü ısıtmalđ bir fırında (CARBOLITE, CWF 1100) O_2 ortamında bekletilerek kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi tamamlanan kolloidal

zeolit 4A ürünleri, 300°C'de 6 saat N₂ ortamında bekletilerek aktive edilmiş ve katkılı membran hazırlamada kullanılmak üzere desikatör ortamında saklanmıştır.

3.2.2. Karakterizasyon yöntemleri

3.2.2.1. DLS yöntemi

100°C'deki yağ banyosunda geri soğutucu altında bekletilen sentez çözeltisi içerisindeki taneciklerin boyut dağılımının zamanla değişimi Dinamik Işık Saçılımı (DLS) yöntemi ile izlenmiştir.

DLS yöntemi, mikronaltı boyuttaki taneciklerin boyut dağılımının ölçülebileceği bir tekniktir. Bu yöntemde mikronaltı boyuttaki taneciklerin, uygun bir çözücü yardımıyla hazırlanan çözeltinin içindeki hareketlerinden hidrodinamik çapları hesaplanmaktadır [48].

DLS yönteminde, çözelti içindeki tanecikler için Brownian hareket varsayımı yapılmakta, bir başka deyişle, sentez çözeltisindeki taneciklerin kendilerini çevreleyen çözücü molekülleri ile gelişigüzel çarpışarak difüze olduğu ve başka bir etki altında kalmadığı kabul edilmektedir [48]. Büyük tanecikler, yavaş Brownian hareketi gösterirler. Küçük tanecikler ise, çözücü molekülleri ile çarpışmaları sonucu büyük taneciklere kıyasla daha hızlı olarak daha uzak mesafelere itilecektirler. Burada hazırlanan çözücünün viskozite değerinin, dolayısıyla sıcaklığının da bilinmesine gerek vardır. Çünkü viskozite sıcaklığa bağlı bir değişkendir ve ölçümün sabit sıcaklık değerinde yapılması gerekmektedir. Aksi takdirde, değişen sıcaklık viskozitenin değişmesine neden olacak, bu da gelişigüzel olmayan hareket oluşmasına ve ölçülen boyut değerinin hatalı olmasına neden olacaktır.

Brownian hareketinin hızı, difüzyon katsayısı olarak tanımlanmakta ve taneciklerin hidrodinamik çapı, ölçülen difüzyon katsayısının Eşitlik 3.1'deki Stokes-Einstein eşitliğinde yerine konmasıyla hesaplanmaktadır:

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de, d hidrodinamik çapı, k Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, η çözeltinin viskozitesini, D ise ölçülen difüzyon katsayısını göstermektedir. Ölçülen tanecik

apı, taneciklerin çözelti içindeki difüzyonu yardımıyla hesaplandığı için hidrodinamik çap olarak nitelendirilmektedir. DLS tekniğıyle hesaplanan çap, çözelti içindeki bir taneciğın difüzyon katsayısına sahip bir kürenin çapıdır.

Difüzyon katsayısı tanecik boyutuna bağılı bir değışken olduğı gibi, çözeltinin konsantrasyonunun ve çözeltideki iyon tiplerinin kuvvetli bir fonksiyonudur. Çözeltideki iyonlar ve toplam iyon konsantrasyonu Debye uzunluğunu değıştirdiğı için taneciklerin difüzyon hızını da etkilemektedir. Düşük iletkenliğı olan bir özeltide Debye uzunluğı geniş olacak, böylece taneciklerin difüzyon hızı düşecektir. Bu da, hesaplanan hidrodinamik çapın daha büyük olması demektir. Bunun tam tersi olarak, yüksek iletkenlikteki özeltide Debye uzunluğı bastırılacak ve küçük hidrodinamik çap ölçülecektir. Bu nedenle, çözelti içinde bulunan taneciklerin konsantrasyonu seyreltme işlemi ile ayarlanmalıdır. Doğru tanecik boyutu, çözeltinin seyreltmeyle boyutun değışmediğı noktada hesaplanabilmektedir.

Brownian hareketi varsayımında gelişigüzel hareket varsayımı yapıldığına göre, DLS yöntemi ile ölçülebilecek maksimum tanecik boyutu yöntem sınırlamasından çok taneciğın yoğunluğuna bağılıdır. Böylece, ölçülebilecek maksimum tanecik boyutu, taneciğın yerçekimi etkisiyle ökelmeyeceğı ve çözelti içinde asılı kalacağı maksimum boyut olacaktır. Bir uranyum taneciğı için bu değer 50 nm iken lipozom için 5 mikron'a kadar çıkabilmektedir [48].

Ölçülebilecek minimum boyut sınırı ise çözelti konsantrasyonu, çözeltinin refraktif indeksine kıyasla taneciklerin refraktif indeksi, lazerin gücü ve dalgaboyu, dedektörün hassasiyeti ve kullanılan cihazın optik yapısı gibi birçok faktöre bağılıdır. Tipik bir DLS cihazında (Dedektör açısı 90° olan "photomultiplier" dedektörlü) 5 nm metal sol 10 mW He-Ne lazer ile rahatlıkla ölçülebilmektedir. Fakat 15 nm, bazı yüzey aktif maddeler için minimum boyut sınırıdır. Daha küçük boyutların ölçülmesi istendiğinde, daha güçlü (daha küçük dalgaboylu) lazer ve daha hassas dedektör (örn. avalanche photodiode) seçilmelidir.

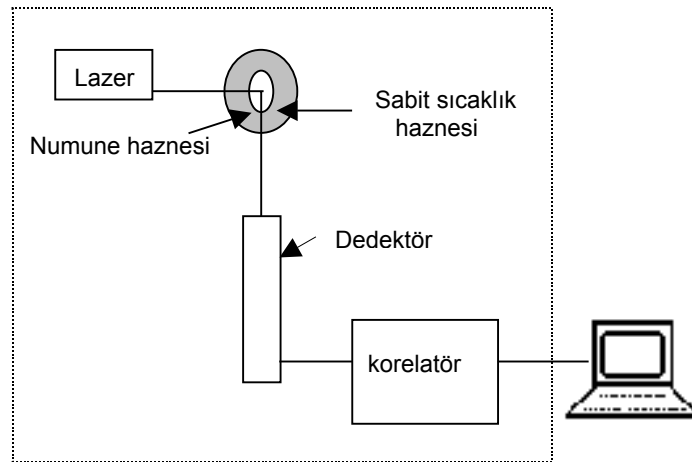
DLS yönteminde kullanılan bir diğere varsayım olan Rayleigh yaklaşımına göre, taneciklerden saçılan ışık şiddeti taneciklerin hidrodinamik çapının 6. kuvveti ile doğru orantılıdır [48]. Bu yaklaşım, 50 nm çapında bir taneciğın 5 nm çapındaki bir tanecikten 1 milyon katı daha fazla ışık saçacağını söylemektedir. Bu durum, aynı çözeltideki büyük taneciklerden saçılan ışık demetlerinin küçük taneciklerden gelenleri gölgelemesi tehlikesini yaratmaktadır. Böylece, büyük ve küçük

taneciklerden oluşan bir karışımın (örn. 1000 nm ve 10 nm taneciklerin bulunduğu bir karışım) ölçümü oldukça zorlaşmaktadır.

Rayleigh yaklaşımı, aynı zamanda ışık şiddetinin lazer dalga boyunun 4. kuvveti ile ters orantılı olduğunu belirtir [48]. Dalgaboyu küçüldükçe daha fazla saçılan ışık şiddeti elde edilir. 633nm He-Ne lazer, 488nm Argon iyon lazerinden 2.8 kat daha fazla saçılım şiddeti verecektir. Ölçümlerde dalgaboyu küçük olan lazer tercih edilmesi avantaj sağlayacaktır.

Çözelti içindeki taneciklerin boyutu 60 nm'yi geçince, taneciklerden saçılan lazer ışınları izotropik (her yönde eşit saçılım) olmaktan uzaklaşmaya başlar. Taneciklerin boyutu lazer ışınlarının dalga boyuna yaklaşmaya başladığında ve dalga boyunu geçtiğinde ise saçılım, açığa bağlı karmaşık bir fonksiyona dönüşür. Bu durum, Mie teorisi ile açıklanabilir. Mie teorisi aynı zamanda, ölçülen ışık şiddetinin dağılımını taneciklerin hacimsel dağılımına da çevirir.

Bu çalışmada, sentezlenen zeolit taneciklerinin ortalama boyutlarının zamanla değişimi dinamik ışık saçılımından yararlanan Malvern Zetasizer 3000HS cihazı kullanılarak izlenmiştir. Şekil 3.2, 633 nm dalgaboyunda monokromatik He-Ne lazer ile çalışan bu cihazın şemasını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi bu cihazda, numunenin yerleştirildiği hazneye gönderilen lazer ışınlarından saçılan ışınlar 90° açıda bir dedektöre gönderilmektedir. Taneciklerin Brownian hareketi nedeniyle oluşan ışık şiddetindeki iniş çıkışlar dedektörde elektrik sinyallerine dönüştürülüp korelatöre gönderilmekte, korelatörde ise bu sinyallerin zamana bağlı ilişkileri arasında bir korelasyon fonksiyonu oluşturulmaktadır.



Şekil 3.2 Dinamik ışık saçılımı (DLS) cihazının şematik gösterimi.

Monodispers taneciklerin korelasyon fonksiyonu Eşitlik 3.2’de görüldüğü gibidir:

$$G(\tau) = A [1 + B \exp (-2\Gamma\tau)] \quad (3.2)$$

Burada τ iki ölçüm arasındaki zaman farkını (ki bu fark nano veya mikro saniye mertebesinde), A fonksiyonun taban çizgisini, B fonksiyonun korelasyon katsayısı eksenile kesişme noktasını göstermektedir. Eşitlikteki Γ ise Dq^2 ’ye eşittir. D difüzyon katsayısıdır ve q’nun açılımı

$$q = (4 \pi n / \lambda_o) \sin (\theta/2) \quad (3.3)$$

şeklindedir. Eşitlik 3.3’te n çözeltinin refraktif indeksini, λ_o lazerin dalgaboyunu, θ ise saçılma açısını göstermektedir. Polidispers numunelerde, Eşitlik 3.2’deki üstel terim yerine elde edilen tüm üstel terimlerin toplamı kullanılır.

Elde edilen korelasyon fonksiyonu cihazın bağlı olduğu bilgisayara iletilmektedir. Bilgisayarda, iletilen korelasyon fonksiyonunu algılayıp veriyi taneciklerin ışık şiddeti, hacmi ve sayısı olmak üzere üç farklı boyut dağılımına çeviren bir yazılım ile taneciklerin boyut dağılımları “Non-Negative Least Squares” (NNLS) algoritması kullanılarak sentez süresince takip edilmektedir. Sentez süresi ilerledikçe sentez çözeltisinin berraklıktan süt rengine doğru dönüştüğü ve kıvamının yoğunlaşmaya başladığı gözlemlendiğinden, Brownian hareketi varsayımı ve çözeltideki tanecik konsantrasyonunun ayarlanmasının gerekliliği doğrultusunda, analizlerde damıtık su ile seyreltme işlemi uygulanmıştır.

Bir DLS cihazına kolaylıkla adapte edilebilecek bir yöntem olan elektroforesis ile taneciklerin boyut dağılımlarının yanında zeta potansiyeli ve böylece taneciklerin topaklanmaya neden olmayacak kararlılıkları olup olmadığı da ölçülebilmektedir.

Bir çözelti içindeki kolloidal tanecikler, viskoz davranımın gözlemlendiği çözelti içinde elastik davranış gözlenen bir sanal düzlem olan kayma düzlemi ile çevrelenir. Zeta potansiyeli, bu düzlemin yüzeyindeki elektrik potansiyeli olarak tanımlanır. Zeta potansiyeli ne kadar fazla olursa, tanecikler birbirini o kadar itecek ve topaklanma oluşmayacaktır.

Elektroforesis yöntemi ile, çözelti içindeki kolloidal taneciklerin uygulanan bir elektrik alandan kaynaklanan hareketlerinden elektroforetik mobiliteleri ölçülür,

Smoluchowski eşitliğinde (Eşitlik 3.4) mobilite teriminin yerine konulmasıyla da zeta potansiyeli hesaplanır.

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta} \quad (3.4)$$

Eşitlik 3.4'te μ elektroforetik mobilitiyi, ζ zeta potansiyelini, ε çözeltinin elektriksel geçirgenliğini, η ise çözeltinin viskozitesini göstermektedir.

Malvern Zetasizer 3000HS cihazına elektroforesis yönteminin de adapte edilmesi ile tanecik boyut dağılımına ek olarak, taneciklerin zeta potansiyeli de sentez süresince takip edilebilmiştir.

3.2.2.2. Diğer yöntemler

Sentezlenen zeolitlerin kalsinasyonu sırasında kristal yapının bozulmadan kalması için aşılması gereken kalsinasyon sıcaklığı, termogravimetrik analiz (TGA) (Shimadzu, TGA-50) yardımıyla belirlenmiştir. Ürünler, kalsinasyon öncesi ve sonrasında X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile (Philips, PW 3710) karakterize edilmiştir.

Kalsinasyonu yapılmış zeolit 4A'nın mikro ve mezo gözenek dağılımını karakterize etmek için argon gazıyla, sıvı azot sıcaklığında adsorpsiyon (Micromeritics, ASAP 2010) ölçümleri yapılmıştır. Adsorpsiyon eğrisinden mikro gözenek dağılımı için t-plot yöntemi, mezo gözenek dağılımını tespit için ise BET yöntemi kullanılmıştır.

3.3. Polimer-Zeolit Nanokompozit Membranlar

3.3.1. Polimer ve zeolit seçimi

Zeolit katkılı polimerik membranlar, gaz ayırma uygulamalarında umut vaad eden membran malzemelerinden birisidir. Katkılı membran hazırlamada malzeme seçiminde dikkat edilmesi gereken en önemli hususlar hedeflenen uygulamaya yönelik ayırma performansı iyi olan, zeolit ile iyi yapışma sağlanabilecek bir polimer seçimi, ve seçiciliği arttıracak bir gözenek boyutuna ve adsorplama özelliğine sahip olan, polimer ile aynı bileşene karşı seçicilik gösteren bir zeolit seçimidir.

Katkılı membran hazırlamada kullanılmak üzere seçilecek polimer, zeolit-polimer arayüzeyinde iyi yapışma sağlanabildiği takdirde, hazırlanacak membranın en düşük ayırma performansını belirleyecektir. Bu nedenle seçilecek polimer ticari uygulamanın kabul sınırının üstünde veya bu sınıra yakın olmalıdır. Ancak bu koşulun sağlanması ile katkılı membranın Robeson grafiğindeki [35] ticari kullanım alanına geçişi umut vaad edebilir. Polivinilasetat (PVAc), 35°C’de O₂ geçirgenliğinin 0.5 Barrer, O₂/N₂ seçiciliğinin de 5.9 [43] olması nedeniyle özellikle O₂/N₂ ayırma uygulamalarında ticari kullanım sınırına yakın sayılabilecek, esnek zincir yapısına sahip, camsı geçiş sıcaklığı düşük olan (35°C [43]) bir polimerdir.

Zeolit 4A, etkin gözenek boyutu 3.8 Å olan bir adsorban olması nedeniyle kinetik çapları Tablo 3.1’de verilen gazlar gözönüne alındığında, özellikle O₂/N₂, CO₂/O₂, CO₂/N₂ ve CO₂/CH₄ ayırma uygulamalarını hedefleyen katkılı PVAc membranlar hazırlamak için uygun bir zeolittir.

Tablo 3.1 Kullanılan gazların kinetik çapları [39].

Molekül	Kinetik Çap (Å)
O ₂	3.46
N ₂	3.64
CO ₂	3.28
CH ₄	3.80

Membrandaki geçiş hızının arttırılması için ultra ince membran tabakası hazırlanması nano zeolitlerin kullanılmasını gerektirmektedir. Daha önceki çalışmalarda da görüldüğü gibi zeolit katkı oranının membranın ayırma performansını etkilediği bilinmektedir [2]. Bu nedenle bu çalışmada, farklı oranlarda nano boyutlarda zeolit 4A katkısı içeren PVAc membranlar hazırlanmıştır.

3.3.2. Membran hazırlama

Katkılı membranlar, uygun bir çözücünde çözdürülen zeolit ve polimerin homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırıldıktan sonra belirli bir kalınlıkta film halinde dökülüp çözücünün buharlaştırılmasıyla hazırlanmıştır. Bu yöntem, literatürde döküm-evaporasyon yöntemi [2] olarak nitelendirilmektedir.

Zeolit-çözücü-polimer etkileşimleri göz önünde bulundurulduğunda membranların hazırlanması için seçilecek olan çözücü, polimer için iyi bir çözücü olmalıdır. Buna karşın, zeolit ve polimerin karışımında birbirlerini tercih edip birbirlerine iyi tutunmaları gerekir. Bu nedenle öyle bir çözücü belirlenmelidir ki, polimer için iyi bir çözücü olmalı, fakat zeolit ve polimer çözücü karşısında birbirlerini tercih etmelidir. Bu durum zeolit 4A - PVAc sistemi için literatürde irdelenmiş, ve Hildebrand çözünme katsayıları kıyaslaması yapılarak bu sisteme en uygun çözücünün toluen olduğu sonucuna varılmıştır [43]. Bu nedenle bu çalışmada, sentezlenen kolloidal zeolit 4A kristalleri ve kullanılan PVAc (Aldrich) polimeri ile hazırlanan membranlarda çözücü olarak toluen (Riedel-de Haen) kullanılmıştır.

Katkılı membranlar hazırlanmadan önce membrana katılacak zeolitler, zeolit-polimer arayüzeylerindeki yapışma sorununu gidermek amacıyla zeolit yüzeylerinin ince bir polimer tabakasıyla kaplandığı ilkleme (priming) işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde, ortalama boyutu bilinen kolloidal zeolitlerin yüzey alanlarından yola çıkarak zeolitler 25 Å kalınlığında polimer ile kaplanmıştır. İlkleme işleminde kolloidal zeolit 4A, bir miktar toluen (yaklaşık 8 gr toluen/gr zeolit) ile karıştırıldıktan sonra 1 saat süresince ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Ortalama boyutu bilinen kolloidal zeolitlerin yüzey alanlarından yola çıkarak zeolitleri 25 Å kalınlığında polimer ile kaplamaya yetecek kadar PVAc, bir miktar toluen (yaklaşık 63 gr toluen /gr PVAc) ile 30 dakika boyunca karıştırılmış ve 24 saat karıştırma işlemi tamamlanan zeolit-toluene çözeltisinin üzerine yavaşça eklenmiştir. Hazırlanan çözelti 24 saat daha karıştırıldıktan sonra toluenin fazlası ve zeolit yüzeyinde adsorplanmayan PVAc dekante edilmiştir. Kalan çözelti ise PVAc'nin zeolit yüzeyine yönelimini kuvvetlendirmek amacıyla bu sistem için çözücü olmayan aşırı miktardaki hekzan (Riedel-de Haen) içine enjekte edilmiştir. Bir gece karıştırılan bu çözelti, 4 saat boyunca 60°C'de su banyosunda karıştırılmaya bırakılmış, daha sonra da hekzanın fazlası dekante edilmiştir. İki gün boyunca 60°C'deki vakum etüvünde bekletilerek kurutulmuş ve ilkleme aşaması tamamlanmış zeolitler katkılı membranlarda kullanılmak üzere desikatör ortamında bekletilmiştir. Bu şekilde gerçekleştirilen ilkleme işleminin ticari boyuttaki zeolitler (2-5 µm) ile başarılı sonuçlar verdiği bilinmektedir [2,43]. Ancak çalışma sırasında, kolloidal zeolitlerin polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde dağıtılmasının ticari boyuttaki zeolitlere oranla daha güç olduğu görüldüğünden, ilkleme işlemi alınan sonuçlar ışığında iyileştirilmiştir. Yapılan iyileştirme sebep sonuç ilişkisi çerçevesinde Bölüm 4.2.1'de sonuçlarla birlikte irdelenerek açıklanacaktır.

Nano boyutta zeolit 4A katkısı içeren, ağırlıkça %20 ve %40'lık zeolit 4A-PVAc membranları ilkleme işlemi tamamlanan zeolitlerin toluen içinde dağıtılması ve bunu takiben çözeltiye PVAc'nin de eklenmesi ile hazırlanmıştır. Bu işlemde, ilklenmiş ("prime" edilmiş) zeolitler, desikatör ortamından alınıp PVAc'nin ağırlıkça %18'i kadar toluen içinde karıştırılarak 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiş, daha sonra 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan bu karışım, 1 saat daha ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiş ve 15 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra PVAc eklenmiş, PVAc'nin tümü çözündükten sonra 15 dak. ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Daha sonra zeolit, polimer içinde iyice dağılına kadar (3-5 gün) manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemi biten membran karışımı, kalınlığı belirli bir döküm bıçağı yardımıyla 450 µm kalınlığında teflon bir yüzeye dökülmüş ve daha sonra çözücünün N₂ ortamındaki bir kabinde yavaş ve kontrollü olarak buharlaşması sağlanmıştır. 24 saat sonra membran alınıp 2 gün süresince vakum altında ısıtılma işlemi (100°C) tabi tutularak vakum etüvünde (Gallenkamp) bekletilmiştir. Isıl işlem sonunda kalınlığı yaklaşık 50-60 µm olan membranlar elde edilmiştir.

3.3.3. Karakterizasyon yöntemleri

3.3.3.1. Gaz geçirgenliği ölçümü

Elde edilen membranların ayırma özellikleri saf O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazları için geçirgenlik katsayılarının ölçülmesi ile belirlenmiştir.

Gaz ayırma membranlarında geçirgenliğin deneysel olarak ölçülebilmesi için başlıca üç yöntem kullanılmaktadır: (1) Sabit basınç-değişken hacim, (2) sabit hacim-değişken basınç, ve (3) taşıyıcı gaz kullanılan değişken konsantrasyon yöntemleri. Deneysel olarak en basit yöntem olması nedeniyle en çok tercih edilen ve bu çalışmada da kullanılan yöntem sabit hacim-değişken basınç yöntemidir [49]. Bu yöntemde göre sistemde, membranın yerleştirildiği hücrenin bir tarafından gaz beslenirken membrandan geçen gaz, sabit ve kalibre edilmiş bir hacimde toplanır. Bu hacimde biriken gaz basınç artışına neden olur ve bu basınç artışı da ölçülerek geçen gaz miktarı, böylece de membranın gaz geçirgenliği ölçülmüş olur.

1- Gaz Silindiri
2- Genleşme Hacı
3- Membran Hücresi
4- Sıcaklık Ölçer
5- Basınç Ölçer
6- Veri Toplama Cihazı
7- Basınç Göstergesi
8- Vakum Göstergesi
9- Vakum Hattı
10- Yağ Banyosu
11- Bilgisayar

Şekil 3.3’de, membran hücresine yerleştirilen membranın bir tarafında gaz besleme hattı bulunur. Geçirgenliği ölçülecek olan gaz, gaz silindirinden genleşme hacmine gönderilir ve buradan da membrana beslenir. Membranın alt tarafında (ürün tarafı) ise kalibre edilmiş sabit hacimli bir hat bulunur. Bu hat, membranın diğer tarafı ile basınç farkı yaratmak için kullanılan bir vakum hattına bağlıdır. Ürün tarafındaki basınç değişimi bir basınç ölçer ile takip edilir ve veriler, bir veri toplama cihazı vasıtasıyla bilgisayarda görüntülenir ve kaydedilir.

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{dN_i'}{dt} + \frac{dN_i''}{dt} \quad (3.4)$$

35

akış yönüne dik alan (A_c) ile çarpıldığında membrandan geçen gaz miktarı hesaplanabilir:

$$N_i = P_i A_c \frac{(p_{i,F} - p_{i,P})}{l_M} \quad (3.5)$$

Eşitlik 3.5'in zamana göre türevi membranın besleme tarafındaki gazın mol miktarının zamanla değişimini vermektedir:

$$\frac{dN_i}{dt} = P_i A_c \frac{(p_{i,F} - p_{i,P})}{l_M} \quad (3.6)$$

Membranın ürün tarafına geçen gazın mol miktarının zamanla değişimi ise ideal gaz varsayımından yola çıkarak ilişkilendirilebilir.

$$\frac{dN_i'}{dt} = \frac{dp_{i,P}}{dt} \cdot \frac{V}{R T} \quad (3.7)$$

Burada R gaz sabitini, V hacmini, T ise sıcaklığını göstermektedir.

Henry Kanunu'ndan yararlanıldığında membranda çözünen gaz miktarı

$$N_i'' = S A_c l_M \frac{(p_{i,F} - p_{i,P})}{2} \quad (3.8)$$

eşitliği ile hesaplanabildiğine göre membranda çözünen gaz miktarının zamanla değişimi Eşitlik 3.9'daki gibi belirlenebilir.

$$\frac{dN_i''}{dt} = \frac{dp_{i,P}}{dt} \frac{S A_c l_M}{2} \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte S Henry sabitini göstermektedir.

Eşitlik 3.6, 3.7 ve 3.9 Eşitlik 3.4'de yerine konulup düzenlendiğinde

$$\frac{dp_{i,P}}{(p_{i,F} - p_{i,P})} = \frac{\frac{P_i A_c}{l_M}}{\frac{V}{R T} + \frac{S A_c l_M}{2}} dt \quad (3.10)$$

elde edilir. Bu çalışmada, gaz çözünürlüklerinin oldukça düşük olduğu düşünüldüğünde eşitlikteki $SA_c l_M/2$ terimi V/RT terimi yanında ihmal edilebilir:

$$\frac{dp_{i,P}}{(p_{i,F} - p_{i,P})} = \frac{\frac{P_i A_c}{l_M}}{\frac{V}{RT}} dt \quad (3.11)$$

Eşitlik 3.11'in integrali alınıp geçirgenlik katsayısı için çözüldüğünde

$$P_i = \frac{V l_M}{A_c R T t} \ln \left[\frac{(p_{i,F} - p_{i,0})}{(p_{i,F} - p_{i,P})} \right] \quad (3.12)$$

ifadesi elde edilir.

Daha önce de belirtildiği gibi geçirgenlik deneyleri sırasında, membran hücresinin alt hacmindeki basıncın zamanla değişimi kaydedilmiştir. Eşitlik 3.12'den de görüldüğü gibi basınç farkı oranının logaritmasının zamana karşı grafiği doğrusal bir ilişki vermelidir. Elde edilen doğrunun eğiminden ise geçirgenlik katsayısı hesaplanabilir.

3.3.3.2. Diğer yöntemler

Geçirgenlik ölçümleri yapılan membranların yapısal karakterizasyonu için öncelikle membranların kesit görüntüleri taramalı elektron mikroskopisi (SEM, JEOL 5410) ile incelenmiştir. Kesit görüntüsü için membranlar sıvı azot ortamında kırılmış ve yüzeyleri altın ile kaplanmışlardır. Elde edilen kesit görüntülerinde özellikle, zeolitlerin polimer matrisinde homojen dağılıp dağılmadığı ve zeolit-polimer arayüzeyinde iyi yapışma sağlanıp sağlanmadığı hususlarına dikkat edilmiştir. İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesinde bulunan SEM cihazının yüksek büyütmelerde net görüntü vermemesi nedeniyle, membran örneklerini kaplama yapmadan daha yüksek büyütmelerde çözümleyebilmek için, Sabancı Üniversitesi'nde bulunan ve alan emisyonlu tabanca (field emission gun, FEG) donanımına sahip olan SEM (Leo) cihazı kullanılarak yapı karakterizasyonuna devam edilmiştir.

Zeolit-polimer camsı geçiş sıcaklığının tespiti ve arayüzeyin incelenmesi için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC, Netsch) analizi kullanılmıştır. Son olarak, Eşitlik 3.13 ve 3.14'te gösterilen Dubinin-Astakhov [51] eşitliklerinden yararlanarak

membranların gözenek dağılım profilleri sıvı azot sıcaklığında yapılan argon adsorpsiyonuyla (Micromeritics, ASAP 2010) incelenmiştir.

$$w = w_0 \exp\left(-\left(\frac{-RT \ln(P/P_0)}{E_c}\right)^n\right) \quad (3.13)$$

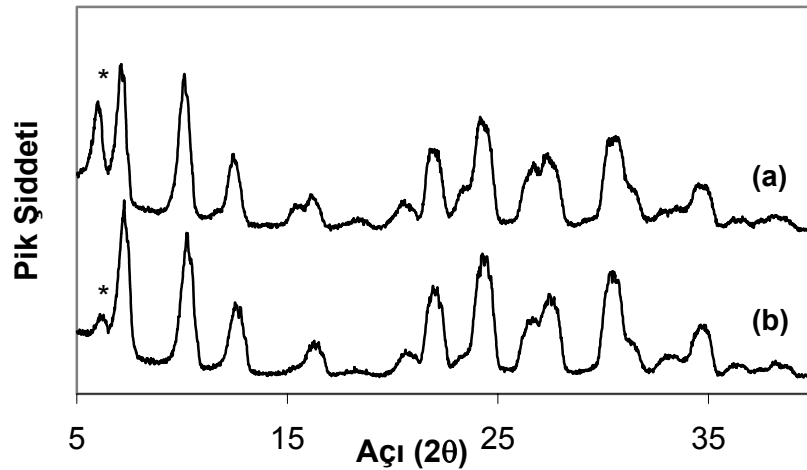
$$\frac{dw}{dr_{\text{eff}}} = 3w_0 n \left(\frac{K}{E_c}\right)^n r_{\text{eff}}^{-(3n+1)} \exp\left(-\left(\frac{K}{E_c}\right)^n r_{\text{eff}}^{-3n}\right) \quad (3.14)$$

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Nano Boyutta Zeolit A Sentezi

Bu çalışmada oksit bileşimleri $(2-3.2)\text{TMA}_2\text{O}:(0.4-0.75)\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:3.4\text{SiO}_2:370\text{H}_2\text{O}$ olan 11 adet sentez bileşimi denenmiş ve elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır. Çalışılan tüm sentez bileşimleri ve ürünlerin XRD analizleri detaylarıyla Ek A'da sunulmuştur.

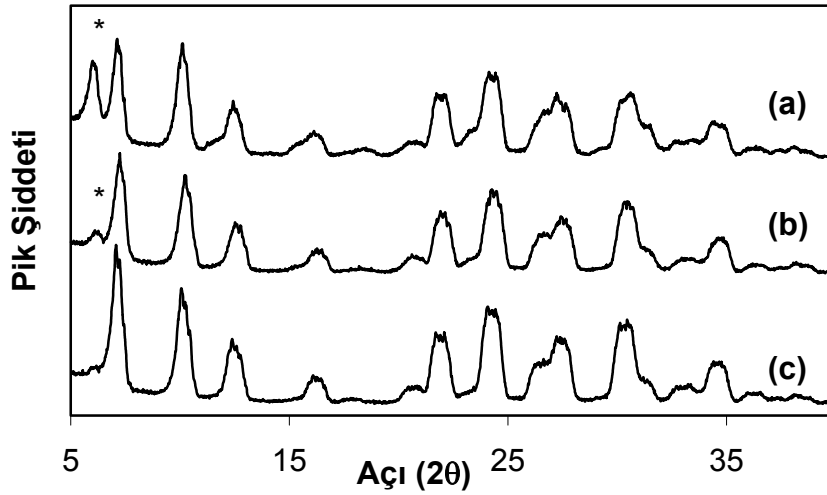
Hazırlanan sentez bileşimlerinden, $\text{TMA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 3 ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 0.55'ten fazla olması koşulu ile gerçekleştirilen sentezlerde saf zeolit A fazı elde edilmiştir. Bu oranların altında ise zeolit A ve Y fazlarının birlikte sentezlendiği, farklı miktarlarda TMA_2O ve Na_2O içeren bileşimlerde A ve Y fazlarının oranlarının farklı olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2'de, sırasıyla, farklı Na_2O ve TMA_2O oranlarındaki sentez karışımlarından elde edilen ürünlerin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Zeolit Y fazına ait olan karakteristik piklerden biri şekillerde işaretlenmiştir.



Şekil 4.1 Farklı Na_2O içerikli sentez bileşimlerinin XRD paternleri ($\text{TMA}_2\text{O}=2.5$)

(a) $\text{Na}_2\text{O} = 0.45$, (b) $\text{Na}_2\text{O} = 0.55$

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere, sentez bileşimindeki Na_2O oranının artmasına paralel olarak ürün içindeki zeolit A fazının oranı artmıştır. Ancak, Na_2O oranı daha fazla olan bileşimlerle berrak çözelti hazırlamada zorluklarla karşılaşıldığından, ürün içindeki zeolit A fazının oranının daha da arttırılması ve saf zeolit A eldesi, TMA_2O oranı değiştirilerek gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.2). Ürünün zeolit Y içeriğinin (a) bileşiminden (b) bileşimine geçildiğinde oldukça azaldığı, (c) bileşiminde ise yok olduğu gözlenmiştir.

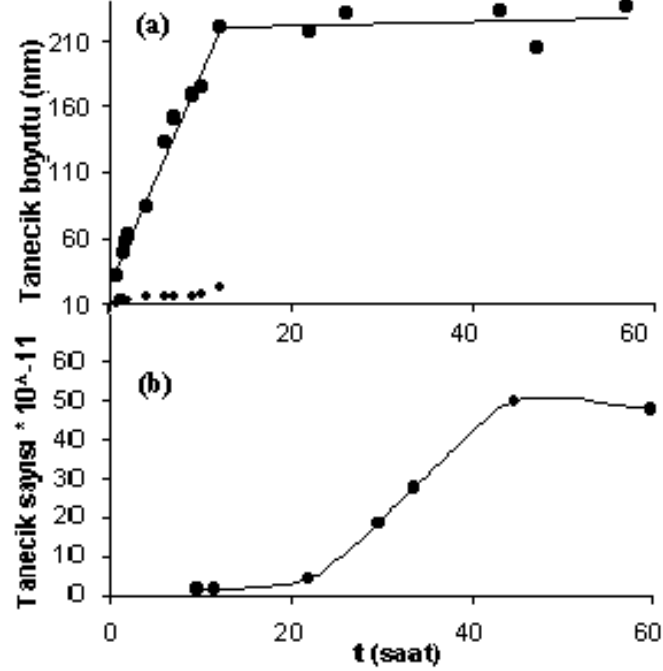


Şekil 4.2 Farklı TMA_2O içerikli sentez bileşimlerinin XRD paternleri ($\text{Na}_2\text{O}=0.55$)
(a) $\text{TMA}_2\text{O} = 1.95$, (b) $\text{TMA}_2\text{O} = 2.5$, (c) $\text{TMA}_2\text{O} = 3.1$

Şekil 4.2 (c)’de XRD paterni verilen ve oksit bileşimi $3.1 \text{ TMA}_2\text{O} : 0.55 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3.4 \text{ SiO}_2 : 370 \text{ H}_2\text{O}$ olan sentez süresince DLS yöntemiyle ölçülerek elde edilen ortalama tanecik boyutunun zamanla değişimi Şekil 4.3 (a)’da gösterilmiştir. Büyüyen tanecik popülasyonunun ortalama boyutunun ilk 12 saat boyunca sabit bir hızla arttığı ve bu süreden sonra yaklaşık 230 nm değerinde sabit kaldığı görülmektedir. Aynı ölçümlerde, sentezin ilk 12 saati boyunca ortalama boyutları 10-20 nm arasında değişen tanecikler olduğu da gözlenmiştir (Şekil 4.3 (a)). Bu durum, literatürdeki çalışmaların bazılarında da [52] sentezin ilk aşamalarında gözlenmiştir.

Sentezdeki ortalama boyut büyümesinin durduğu 12 saatlik süreden sonra (Şekil 4.3) sentez çözeltisinin rengi süt rengine doğru kaymış, kıvamında ve toplanabilen katı veriminde artış gözlenmeye devam etmiştir. Bu gözlem, boyuttaki büyümenin durmasına karşın, kristallenmenin devam ettiğini düşündürmüştür. Bu durum, çeşitli sürelerde durdurulan sentezlerden elde edilen katı ürünlerin santrifüjlenip

kurutulması ve tartılması ile belirlenen verim değerleri ile de doğrulanmıştır. Deneyler, 12 saatlik zaman dilimi sonrasında % 0.1’lerde olan verim değerinin, 45 saatte % 4.3’e ulaştığını göstermiştir.



Şekil 4.3 Oksit bileşimi 3.1 TMA₂O : 0.55 Na₂O : 1 Al₂O₃ : 3.4 SiO₂ : 370 H₂O olan sentez karışımı için (a) DLS yöntemiyle elde edilen ortalama tanecik boyutunun zamanla değişimi, (b) kristal tanecik sayısının zamanla değişimi

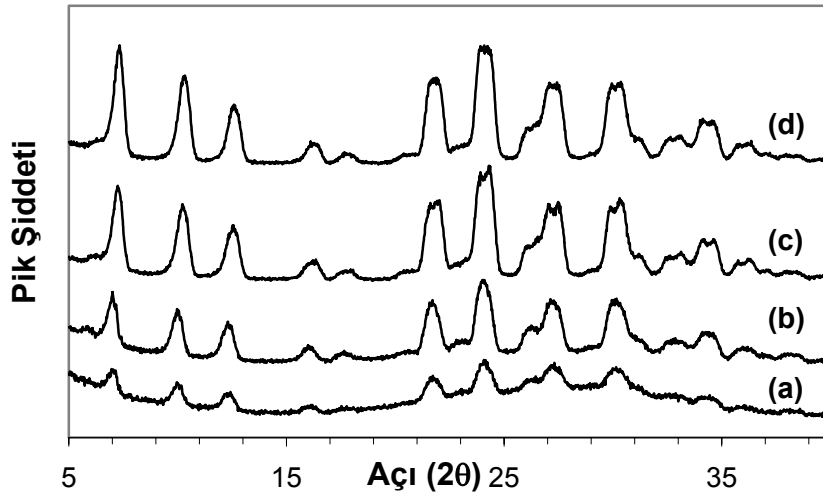
Oluşan zeolit taneciklerinin küresel şekilde olduğu varsayıldığında, aşağıdaki eşitlikten birim sentez çözeltisinden elde edilen kristal sayısı elde edilebilir:

$$N = \frac{6 v}{\pi d^3 \rho} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’de N sentez çözeltisinin birim kütlesinden elde edilen tanecik sayısını, v çözeltinin birim kütlesindeki zeolit kütlesini, d ve ρ ise sırasıyla taneciklerin çapını ve yoğunluğunu (ρ = 1.92 gr/cm³ [7]) göstermektedir. Bu eşitlikten elde edilen birim çözelti miktarındaki tanecik sayısının zamanla değişim eğrisi Şekil 4.3(b)’de gösterilmiştir. Oluşan tanecik sayısındaki önemli artışın tanecik büyümesinin durmasından sonra gerçekleştiği Şekil 4.3 (b)’de de görülmektedir.

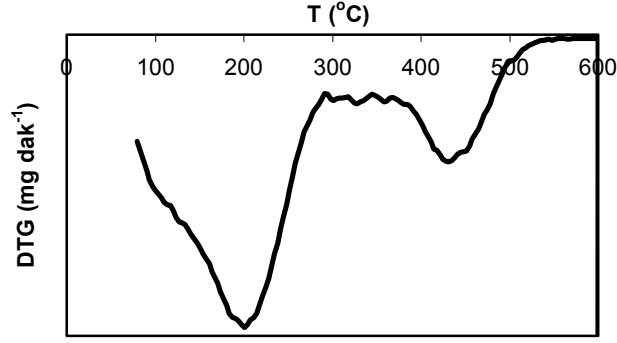
Verimdeki artışın tanecik büyümesinin durmasından sonra devam ediyor olması dikkat çekici ve ilginçtir. Olası açıklamalardan biri, daha önce bir başka çalışmada [52], oda sıcaklığında gerçekleşen zeolit A kristalizasyonunda gözlemlendiği gibi, amorf taneler boyut büyümesi göstermezken, içlerindeki kristal bölgenin, çözeltiden sağlanan reaktanların da yardımıyla kristalleşmeye devam ediyor olmasıdır. Bu durumda, boyutları büyümeyen tanelerin yoğunlukları artmaya devam edecektir. Bu da katı veriminde artışa yol açacaktır.

Elde edilen ürün miktarındaki belirgin artışı zeolit kristallerinin oluşumu ile ilişkilendirebilmek amacıyla farklı zamanlarda elde edilen ürünlerin XRD paternlerine bakılmıştır. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, 12 saatin sonunda boyutta değişim gözlenmemesine rağmen elde edilen ürünün kristal gelişimi henüz başlamış ve 45 saat sonrasında kristal gelişiminde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuç, Şekil 4.3 (b)'de 45 saatlik süre sonunda elde edilen ürün miktarının da değişmediği göz önüne alındığında sentezin 45. saatte durduğunu kanıtlamaktadır.



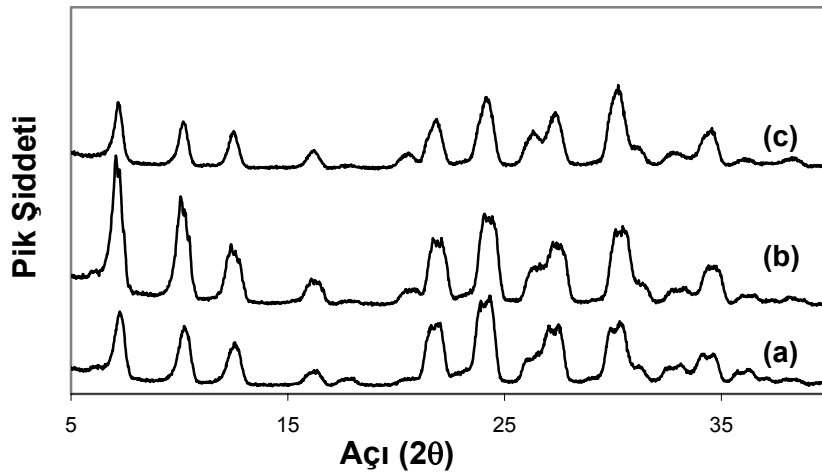
Şekil 4.4 Oksit bileşimi $3.1\text{TMA}_2\text{O}:0.55\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:3.4\text{SiO}_2:370\text{H}_2\text{O}$ olan sentez karışımından (a) 12, (b) 25, (c) 45 ve (d) 60 saat sentez sürelerinde elde edilen ürünlerdeki kristalinitenin değişimine ait XRD paternleri.

45 saatlik sentez sonucunda elde edilen zeolit A kristallerinin kalsinasyonu için uygun sıcaklığın belirlenmesi amacıyla yapılan TGA analizinin sonuçlarına göre TMA katyonlarının 400-450°C aralığında uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Şekil 4.5'te Diferansiyel Termogravimetri (DTG) eğrisi verilmiştir.



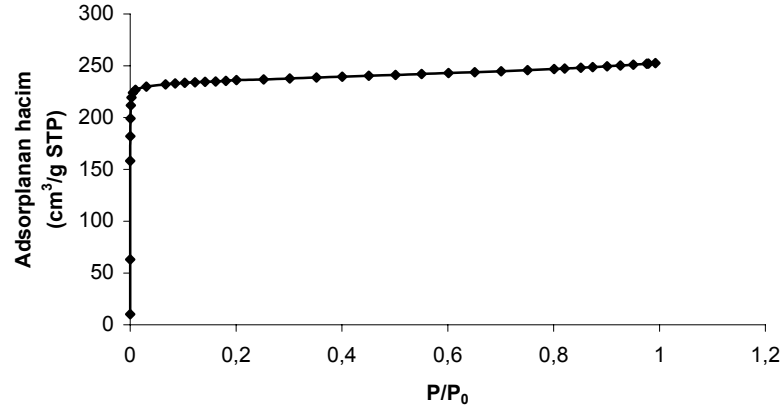
Şekil 4.5 Oksit bileşimi 3.1 TMA₂O : 0.55 Na₂O : 1 Al₂O₃ : 3.4 SiO₂ : 370 H₂O olan sentez karışımından elde edilen ürünün DTG egrisi.

Kalsine edilmemiş ve 425°C ile 450°C'de kalsine edilmiş ürünlerin XRD paternleri Şekil 4.6'da görülmektedir. 450°C'de pik şiddetlerinde düşüş görülmüş olması, kristal yapının bu sıcaklıkta çökmeye başladığına işaret etmektedir. 425°C'de kalsinasyonun pik şiddetleri üzerinde olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir. Kalsinasyon işlemi için uygun sıcaklık değerinin 425°C olduğu sonucuna varılmış, ve kalsinasyon işlemi zeolitlerin bu sıcaklıkta oksijen ortamında 6 saat bekletilmesi ile tamamlanmıştır.

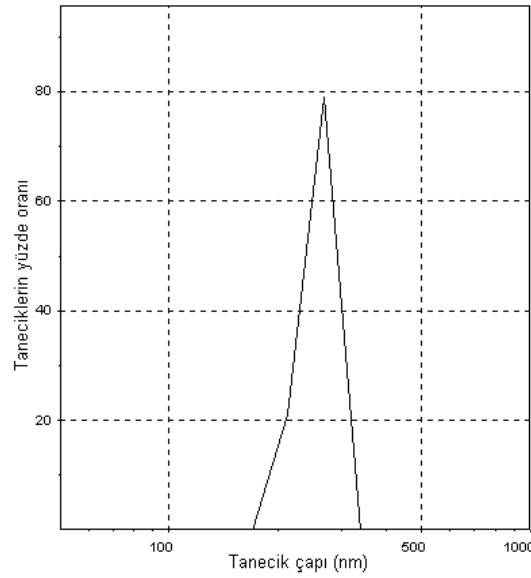


Şekil 4.6 Oksit bileşimi 3.1 TMA₂O : 0.55 Na₂O : 1 Al₂O₃ : 3.4 SiO₂ : 370 H₂O olan sentez karışımından elde edilen (a) Kalsine edilmemiş, (b) 425°C sıcaklıkta kalsine edilmiş ve (c) 450°C sıcaklıkta kalsine edilmiş zeolit A ürünlerinin XRD paternleri.

Kalsinasyon sonrasında elde edilen ürünün argon adsorpsiyonu incelenmiş ve Şekil 4.7'de elde edilen izotermin gösterildiği ürünün BET yüzey alanı $721 \text{ m}^2/\text{g}$, t-plot yöntemiyle hesaplanan mikrogözenek alanı ise $677 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7 Oksit bileşimi $3.1 \text{ TMA}_2\text{O} : 0.55 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3.4 \text{ SiO}_2 : 370 \text{ H}_2\text{O}$ olan sentez karışımından elde edilen zeolit A ürününün Ar adsorpsiyon izotermi.



Şekil 4.8 Oksit bileşimi $3.1 \text{ TMA}_2\text{O} : 0.55 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3.4 \text{ SiO}_2 : 370 \text{ H}_2\text{O}$ olan sentez karışımından DLS yöntemiyle 45 saat sentez süresi sonrasında elde edilen tanecik boyut dağılımı.

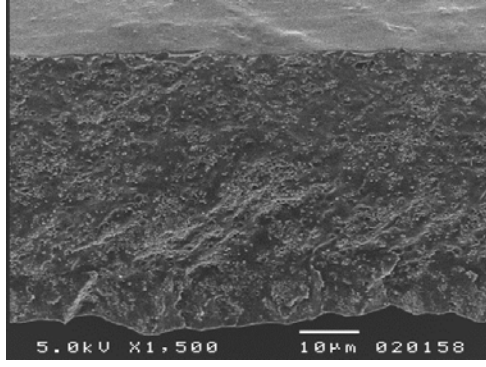
Sonuç olarak, kolloidal zeolit katkı polimerik gaz ayırma membranları hazırlamak üzere, yukarıda açıklanan sentez ve kalsinasyon yöntemleri ile 100°C sıcaklıkta, 45 saat sentez sonrasında, % 4.3 verimle, DLS yöntemi ile elde edilmiş tanecik boyut dağılımı Şekil 4.8'deki gibi olan, ortalama tane boyutu ise yaklaşık 230 nm olarak belirlenen ve zeta potansiyel değeri -70 mV olan saf kolloidal zeolit A kristalleri sentezlenebilmiştir.

4.2. Polimer-Zeolit Nanokompozit Membranlar

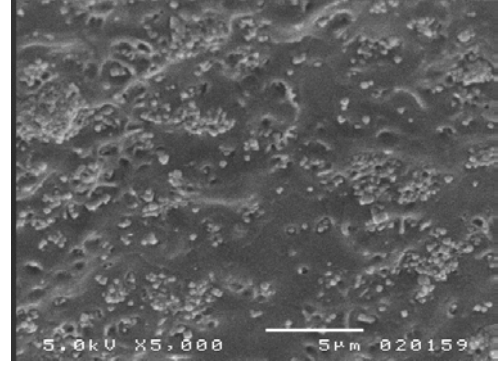
Nano boyutta sentezlenen zeolitler kullanılarak ağırlıkça %20 ve %40 zeolit 4A katkı PVAc membranlar hazırlanmıştır. Bu bölümde, hazırlanan membranlarda kullanılan zeolitlerin ilkleme işleminin iyi dağılım ve iyi yapışma sağlayacak şekilde iyileştirilmesi, membranların gaz ayırma özellikleri ve bu özelliklerin ticari boyutlarda zeolit 4A katkı PVAc membranlarının gaz ayırma özellikleri ile kıyaslanması sunulacak ve elde edilen sonuçlar SEM, adsorpsiyon ve DSC karakterizasyonları ile birlikte irdelenecektir.

4.2.1. İlkleme (priming) işleminin iyileştirilmesi

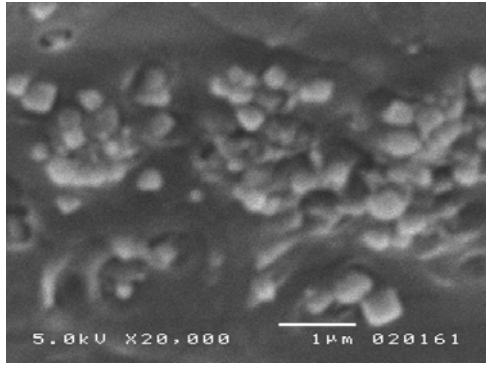
Bu çalışmada, ortalama tanecik boyutu yaklaşık 230 nm olarak sentezlenen zeolit 4A kristalleri, hazırlanan membranlarda zeolit-polimer arayüzeylerinde iyi yapışma sağlanabilmesi için Bölüm 3.3.2'de anlatıldığı gibi PVAc matrisine katılmadan önce ilkleme yöntemi ile ince bir polimer tabakası ile kaplanmıştır. İlklenmiş zeolit 4A kristalleri PVAc matrisine katılarak zeolit katkı polimerik membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlarda ağırlıkça %20 ve %40 oranında olacak şekilde zeolit katkısı kullanılmıştır. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 sırasıyla %20 ve %40 oranında zeolit 4A içeren membranların kesitlerinin farklı büyütmelelerdeki SEM (Jeol 5410) görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerden, zeolitlerin matris içerisinde genelde iyi bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Ancak, şekillerde görülen zeolit topaklarının oluşumu göz ardı edilmemesi gereken bir husus olarak dikkat çekmektedir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 SEM cihazında daha yüksek büyütmelelerde elde edilen görüntülerin net olmaması nedeniyle zeolit topakları hakkında daha detaylı bilgi verememektedir.



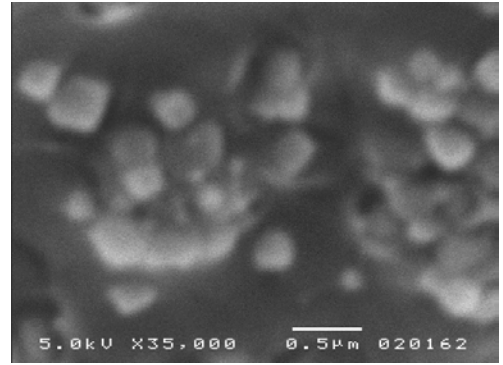
(a)



(b)

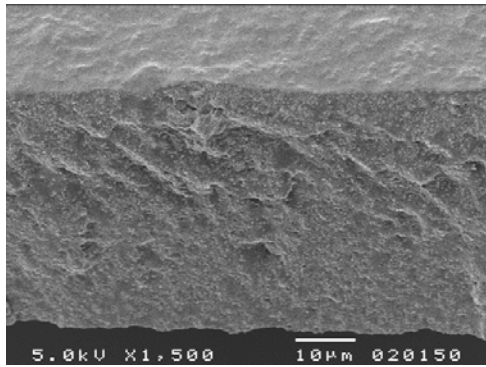


(c)

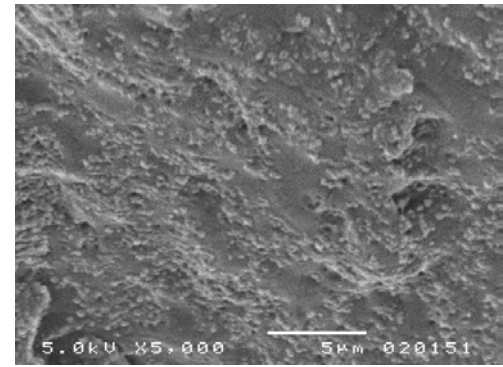


(d)

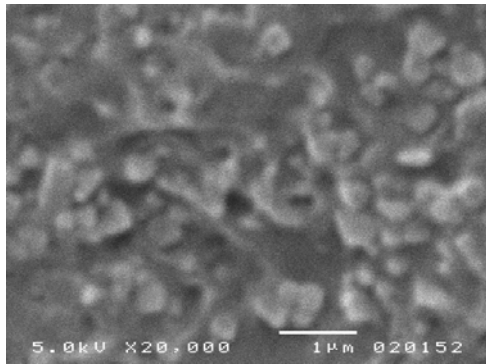
Şekil 4.9 %20 katkılı PVAc membranının farklı büyütmelerdeki kesit görüntüleri.



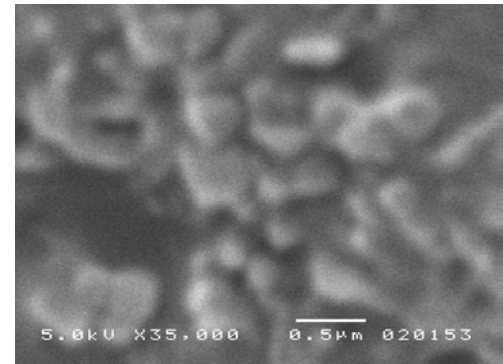
(a)



(b)



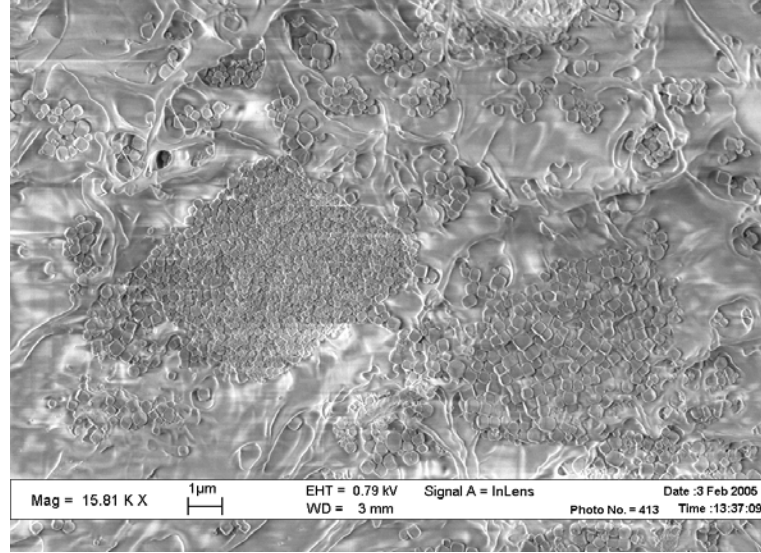
(c)



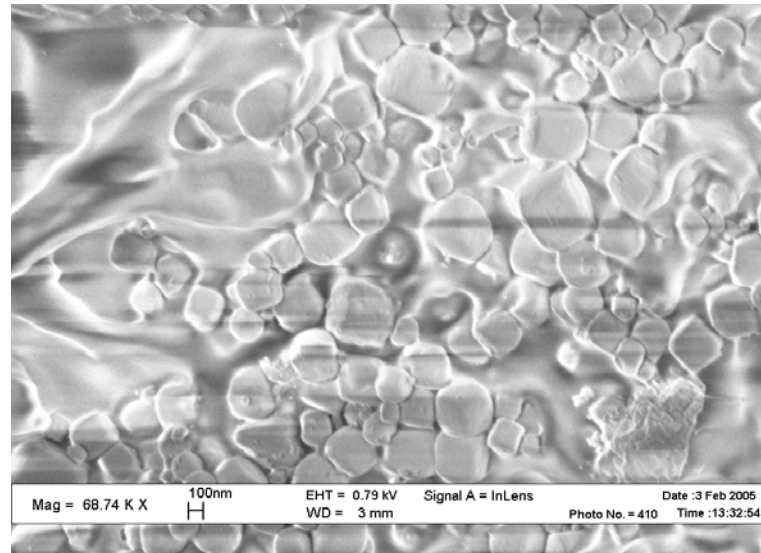
(d)

Şekil 4.10 %40 katkılı PVAc membranının farklı büyütmelerdeki kesit görüntüleri.

Membran yapılarını detaylı bir şekilde inceleyebilmek, Sabancı Üniversitesi bünyesinde bulunan alan emisyonlu tabanca donanımına sahip taramalı elektron mikroskop (FEG-SEM) cihazından elde edilen görüntüler ile mümkün olmuştur. Şekil 4.11'de de görüldüğü gibi, bu görüntüler hem tanecik boyut dağılımını incelemeye olanak verecek kadar detaylıdır hem de zeolit topaklarının yapısının anlaşılmasını sağlamıştır.



(a)



(b)

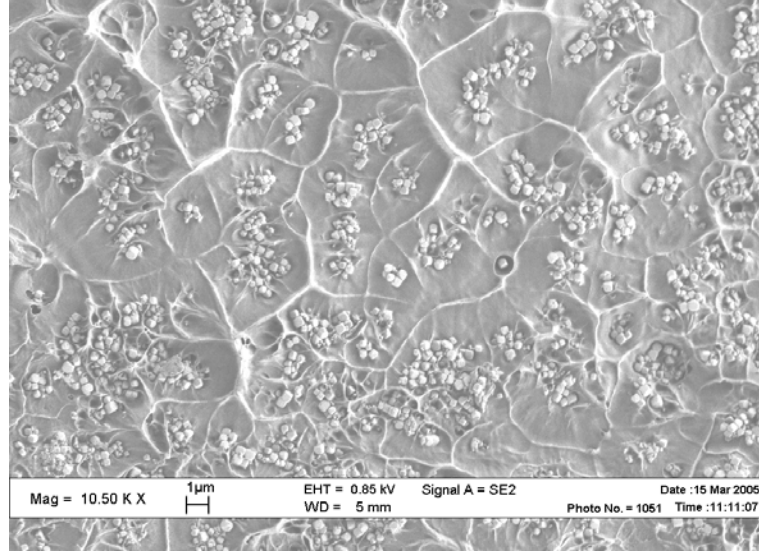
Şekil 4.11 %20 katkılı PVAc membranının FEG-SEM cihazından alınan farklı büyütmelelerdeki kesit görüntüleri.

Şekil 4.11’de sunulan görüntülerdeki tanecik boyut dağılımı incelendiğinde, tanecik popülasyonunun 100 ve 400 nm aralığında farklı boyutta tanecikler içermekle birlikte ortalama olarak 200-250 nm taneciklerden oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç, Şekil 4.8’deki DLS sonuçlarından elde edilen tanecik boyut dağılımı eğrisi ile uyum içindedir.

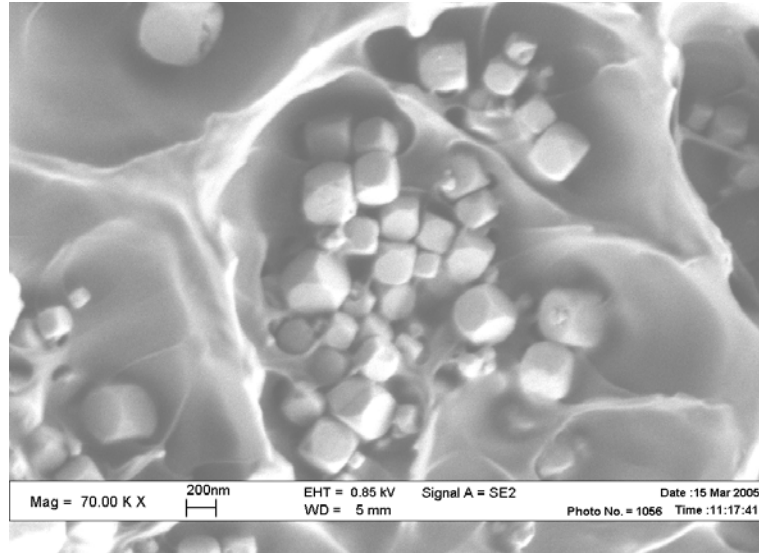
Görüntülerdeki zeolit topraklarının yapısı incelendiğinde, membran hazırlama sırasında zeolit tanecikleri arasına polimerin giremediği, ve zeolitlerin polimer ile yapışma bölgelerinin toprakların dış bölgeleri olduğu görülmektedir. Bu nedenle, zeolitlerin birbirlerinden ayrılmasının sağlanamadığı, dolayısıyla membranda homojen olmayan bir yapı olduğu söylenebilir. Zeolitlerin arasında hiç polimer olmaması, ilkleme işleminde zeolit yüzeylerinin kaplanmasında bir problem olduğunu düşündürmüştür. Oysa ki, Bölüm 3.3.2’de anlatılan ilkleme yöntemi ile hazırlanan ticari zeolit 4A (2-5 μm) katkılı PVAc membranlarda iyi bir dağılım sağlandığı bilinmektedir [2]. Bu nedenlerle, kolloidal zeolitlerle hazırlanan membranlarda ilkleme işleminin iyileştirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

İlkleme işleminin iyileştirilmesi sürecinde, polimer çözeltisinin zeolit çözeltisi ile karıştırılmadan önce zeolitlerin birbirinden ayrılması gerekliliğine göre iki farklı yöntem denenmiştir.

Birinci yöntemde, kolloidal zeolit 4A çözeltisine zeolit yüzeylerindeki eksi yük yoğunluğunu artırıp birbirlerini itmelerini sağlamak amacıyla bir miktar tetrapropilamonyumhidroksit (yaklaşık 0.07 gr TPAOH/gr zeolit) katılarak 1 saat süresince ultrasonik banyoda bekletilmiş ve polimer çözeltisi karıştırılmadan önce uzun süre (2-3 gün) manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Daha sonra, 25 Å kalınlığında polimer ile kaplamaya yetecek kadar PVAc, Bölüm 3.3.2’de anlatılan ilkleme işleminde belirtilen oranlardaki toluen ile 30 dakika boyunca karıştırılmış ve hazırlanan zeolit-polimer çözeltisi 2-3 gün manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bundan sonra uygulanan aşamalarda değişiklik yapılmamış, Bölüm 3.3.2’de detayları anlatılan ilkleme yönteminin devamı aynen uygulanmıştır. Bu yöntemle ilklenen zeolitlerle %20 zeolit katkı oranında PVAc membranları hazırlanmıştır. Şekil 4.12’de, hazırlanan bu membranların kesit görüntüleri görülmektedir. Bu görüntülerde, zeolit topraklarının bir ölçüde ayrıldığı, ancak yine de zeolitler arasında küçük gruplaşmaların engellenemediği görülmektedir.



(a)

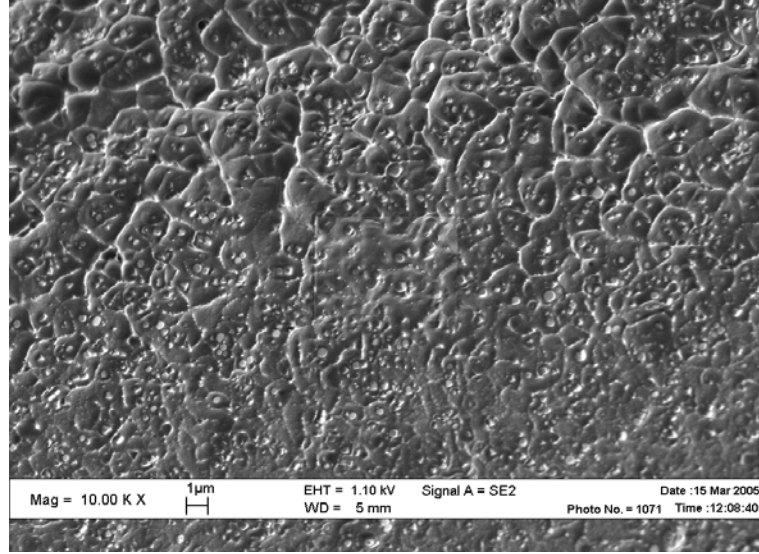


(b)

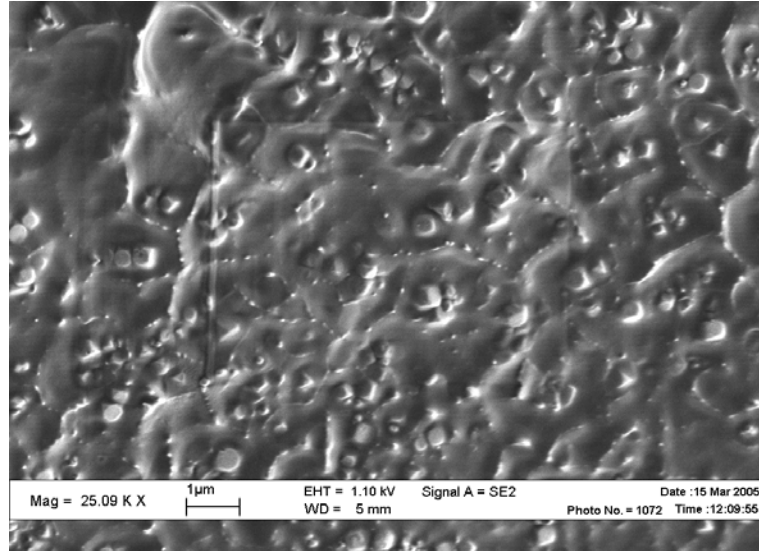
Şekil 4.12 İkleme işleminde TPAOH kullanılan zeolitlerle hazırlanan %20 katkıl PVAc membranının FEG-SEM cihazından alınan farklı büyütmelerdeki kesit görüntüleri.

Uygulanan ikinci yöntemde ise, koloidal zeolit 4A çözeltisine eklenen çözücü miktarı artırılmış ve böylece daha seyreltik bir çözelti hazırlanmıştır. Buna ek olarak, birinci yöntemdeki gibi zeolit çözeltisi, polimer çözeltisi ile karıştırılmadan önce uzun süre karıştırılmıştır. Bu yöntemde göre zeolit çözeltisi, toluen (yaklaşık 20 gr toluen/gr zeolit) ile karıştırıldıktan sonra 1 saat süresince ultrasonik banyoda bekletilmiş ve uzun süre manyetik karışmaya bırakılmıştır (2-3 gün). Bu aşamadan sonra, birinci yöntemde uygulanan aşamalar tekrarlanmıştır. Bu yöntemle ilklenmiş zeolitler ile

hazırlanan %20 zeolit katkılı membranların kesit görüntüleri Şekil 4.13'de verilmiştir. Bu görüntüler, zeolit çözeltisini seyreltip, polimer çözeltisi ile karıştırmadan önce uzun süre karıştırmanın zeolitlerin dağılım problemini çözdüğünü göstermiştir. Bu nedenle, başarılı bir ilkleme işlemi için zeolit çözeltisindeki çözücü miktarının ve karıştırma süresinin artırılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu yöntem, tezin ilerleyen bölümlerinde iyileştirilmiş ilkleme yöntemi olarak adlandırılacaktır.



(a)



(b)

Şekil 4.13 İyileştirilmiş ilkleme işleminden geçen zeolitlerle hazırlanan %20 katkılı PVAc membranının FEG-SEM cihazından alınan farklı büyütmelelerdeki kesit görüntüleri.

4.2.2. Hazırlanan membranların karakterizasyonu

İlkenmiş zeolitler kullanılarak hazırlanan membranların ayırma özellikleri 28°C'de gaz geçirgenlik performansları ölçülerek karakterize edilmiştir. Saf gaz geçirgenliği ölçümlerinden elde edilen sonuçların güvenilirliğini tespit etmek amacıyla katkısız PVAc membranların ayrıca 35°C'de O₂ ve N₂ geçirgenlikleri ölçülmüş ve literatürde aynı sıcaklıkta yapılmış ölçümlerle kıyaslanmıştır. Bu çalışmada elde edilen 0.51 Barrer O₂ geçirgenliği ve 6.0 olarak bulunan O₂/N₂ ideal seçiciliği literatür ile uyumludur [43].

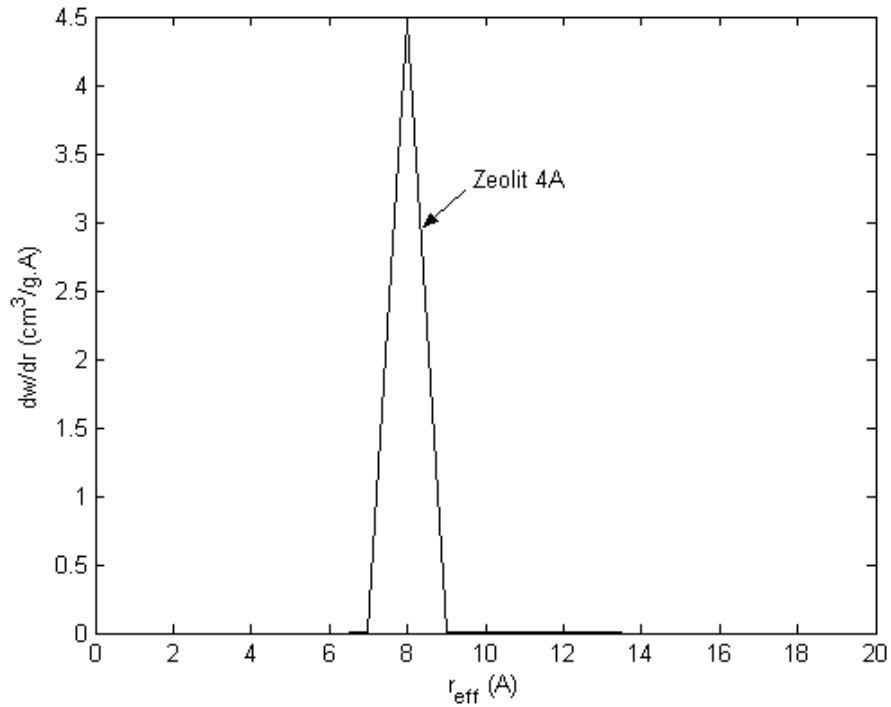
Tablo 4.1'de, katkısız PVAc membranların ve SEM görüntüleri Şekil 4.9 ile Şekil 4.10'da verilen membranların O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazları için 28°C'de ölçülen geçirgenlik katsayıları görülmektedir. Katkısız PVAc membranların 28°C'de ölçülen O₂ ve N₂ geçirgenlik katsayıları 35°C'dekine kıyasla beklendiği gibi düşmüş, seçicilik değeri ise artmıştır. Bu durum, sıcaklık düştükçe polimer içindeki zincir hareketliliğinin azalmasından dolayı membranın gaz geçişine daha fazla direnç göstermesi ile açıklanabilir. İlkenmiş %20 zeolit katkısı ile hazırlanan membranların geçirgenlik değerleri katkısız PVAc membranlarının geçirgenlikleri ile kıyaslandığında, O₂ ve N₂ geçirgenliklerinde belirgin bir değişiklik olmazken, CO₂ geçirgenliğinde artış görülmüştür. CH₄ geçirgenliğinin ise değişmediği söylenebilir. %40 zeolit 4A katkılı PVAc membranlarının oldukça kırılgan olması ve membranın iki tarafı arasında uygulanan basınç farkına dayanıklı olmaması nedeniyle geçirgenlik ölçümleri başarısızlıkla sonuçlanmıştır. %40 zeolit katkılı membranlarda ölçüm yapılamamasının nedeninin, zeolitlerin membran içindeki dağılımının oldukça kötü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.1 İlkenmiş nano boyutta zeolit 4A katkısı içeren PVAc membranlarda O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazları için 28°C'deki geçirgenlik ve seçicilik değerleri.

Membran	Geçirgenlik (Barrer)				İdeal Seçicilik			
	P _{O2}	P _{N2}	P _{CO2}	P _{CH4}	$\alpha_{O2/N2}$	$\alpha_{CO2/O2}$	$\alpha_{CO2/N2}$	$\alpha_{CO2/CH4}$
PVAc	0.29	0.039	1.07	0.06	7.44	3.69	27.44	17.83
%20 zeolit 4A (nano)+PVAc	0.25	0.038	1.71	0.04	6.58	6.84	45.00	42.75
%40 zeolit 4A (nano)+PVAc	-	-	-	-	-	-	-	-

%20 zeolit katkılı PVAc membranların saf PVAc'ye kıyasla O_2/N_2 ayırma özelliklerinde beklendiği gibi bir gelişme görülememesinin önemli bir sebebi zeolit kanallarının su molekülleri ile dolmuş olması olabilir. Zeolit 4A, bilindiği gibi oldukça hidrofilik yapısı nedeniyle ortam nemine karşı yüksek afinite gösteren bir zeolit tipidir. Bu nedenle, membran hazırlama aşamasında zeolitlerin havadan nem kapıp gazların geçmesi gereken kanallarının su molekülleri ile tıkanmış olması olasılığı mevcuttur. Bu durumda O_2 ve N_2 gaz molekülleri, membrandan geçerken sadece polimer matrisinden taşınmış ve kanalları dolu olan zeolitlerin etrafından dolaşmak zorunda kalmış olabilirler. Literatürde, zeolit 4A-PVAc sisteminin nem içeren O_2 ve N_2 besleme gazlarında benzer bir davranım gösterdiği bilinmektedir [53]. CO_2 moleküllerinin ise hem polimerde hem de zeolitte yüksek çözünürlüğe sahip olduğu bilindiğine göre, katkılı polimerde saf polimere kıyasla CO_2 geçirgenliğinin yüksek çıkması, su moleküllerinden bir kısmının CO_2 moleküllerince sürüklenerek membrandan uzaklaştırılmasına bağlanabilir.

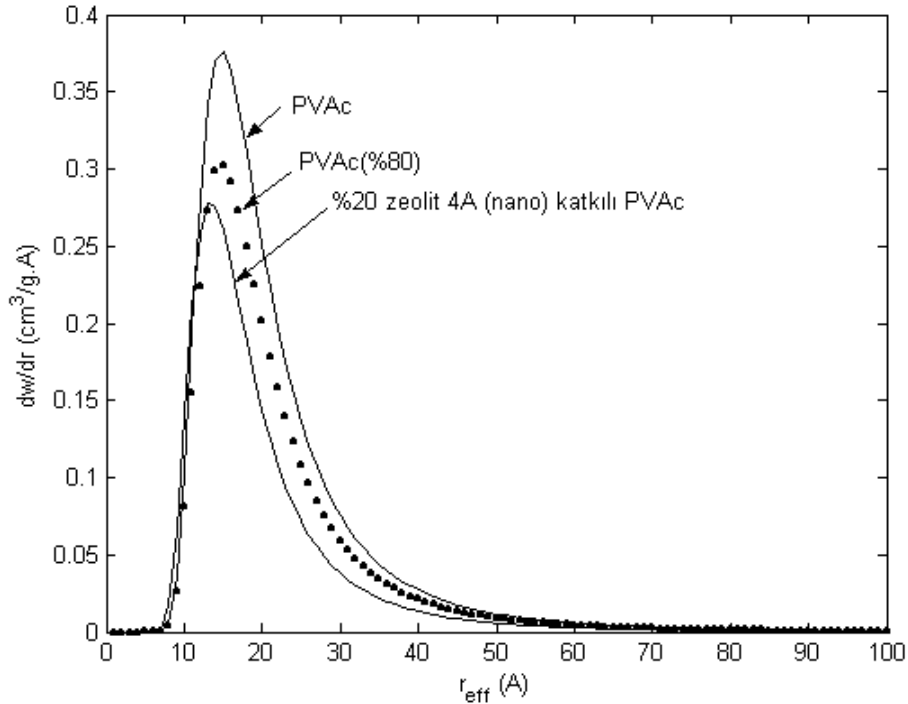
Bu çalışmada sentezlenmiş olan ve membran hazırlamada kullanılan zeolitlerin Argon adsorpsiyon ölçümlerinden elde edilen ve adsorpsiyon izotermi Şekil 4.7'de verilmiş olan verilere Dubinin-Astakhov eşitliği (Eşitlik 3-14) uygulandığında, elde edilen gözenek dağılım aralığı Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Zeolit 4A kristallerinin gözenek boyutu dağılımı eğrisi.

Ortalama gözenek çapının 4 Å civarında olduğu bilinen zeolit 4A'ya ait gözenek yarıçapı dağılımı 7-9 Å arasında çıkmıştır. Dubinin-Astakhov eşitliğinin gözenek boyutunu olduğundan daha büyük hesapladığı bilinmektedir [54]. Şekil 4.14, 4A gözenek boyutu dağılımının dar bir aralıkta değiştiğini ve dolayısıyla sentezlenen 4A kristallerinin gözenek açıklığının tekdüze olduğunu göstermektedir.

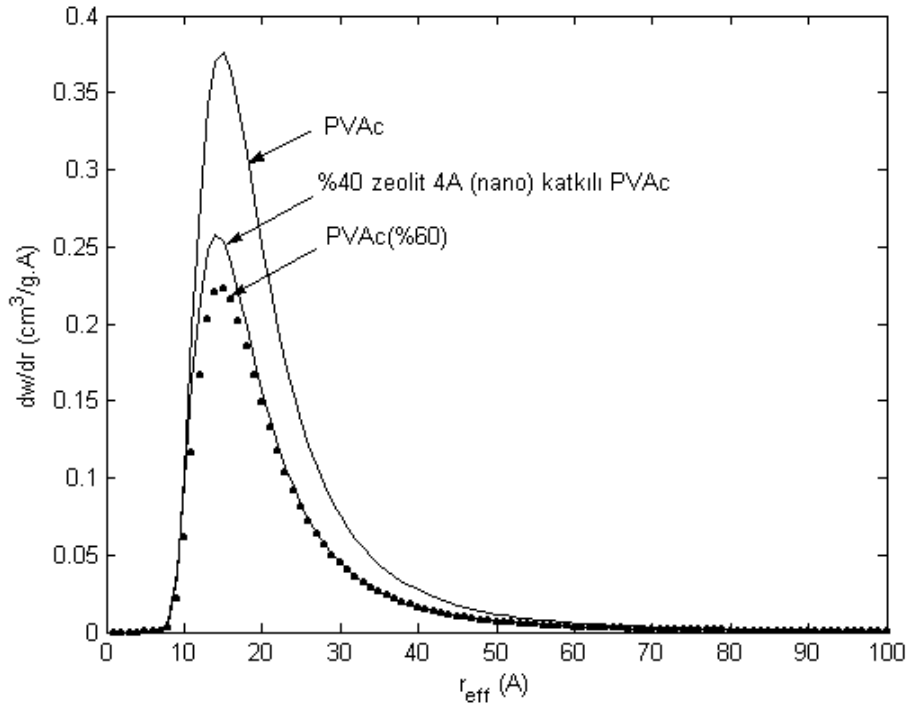
Şekil 4.15'de, katkısız PVAc membranlarının ve %20 katkılı membranların argon adsorpsiyon sonuçları verilmiştir. Ayrıca, %20 4A katkılı membranların içinde %80 oranında bulunan PVAc matrisinin adsorpsiyon kapasitesi katkısız PVAc'ye ait adsorpsiyon miktarı değerlerinin %80'i alınarak teorik olarak hesaplanmış ve şekilde noktalı eğri ile gösterilmiştir. %20 4A katkılı PVAc membranların gözenek dağılımının 7-80 Å arasında değiştiğini ve membran içinde bulunan %80 saf PVAc matrisine kıyasla argon adsorplama kapasitesinin belirgin olarak değişmediği görülmektedir.



Şekil 4.15 Nem içerdiği düşünülen katkısız ve nano boyutta %20 zeolit 4A katkılı PVAc membranlarının gözenek boyutu dağılımı eğrileri.

%40 4A katkılı membranların argon adsorpsiyon kapasitesindeki değişim (Şekil 4.16) incelendiğinde ise etkin gözenek yarıçapının 7-80 Å arasında değiştiği ve %40

4A katkılı membranların Ar adsorpsiyon kapasitesini %20 4A katkılı membrana çok yakın olduğu görülmektedir. Bu durum zeolit gözeneklerinin su molekülleri ile dolu olduğu savını desteklemektedir. Şekil 4.16'da göze çarpan bir diğer husus katkısız PDMS'in %60'ı alınarak hesaplanan %40 katkılı membranın polimer matrisinin teorik adsorpsiyon kapasitesi, %20 katkılı membrana benzer bir şekilde, %40 katkılı membranın adsorpsiyon kapasitesi ile hemen hemen aynıdır. Her iki katkı oranında da görülen bu durum küçük tanecik boyutunda zeolit kullanıldığında artması beklenen arafaz etkilerinin olmadığını işaret etmektedir. Ancak bu yargıya varmadan önce Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da sunulmuş olan SEM fotoğraflarını gözönüne almak gerekmektedir. Söz konusu membranların kesit yapıları incelendiğinde zeolitlerin genelde aglomere olduğu ve bu nedenle bazı bölgelerde zeolit tanecikleri arasına polimer giremediği görülmektedir. Bu durum, tanecik boyutu küçüldükçe artacağı öngörülen arafaz etkilerinin görülmemesinin nedeni olabilir.



Şekil 4.16 Nem içerdiği düşünülen katkısız ve nano boyutta %40 zeolit 4A katkılı PVAc membranlarının gözenek dağılımı eğrileri.

Şekil 4.13'de SEM görüntüleri verilmiş olan iyileştirilmiş yöntemle ilklendirilmiş zeolitlerle ortam nemine maruz kalmaması için azami titizlik gösterilerek hazırlanan ve karakterizasyonlara başlamadan önce uzun süre kuvvetli vakum altında bırakılarak gözeneklerinde bulunabilecek su moleküllerinin uzaklaştırıldığı membranlara ait 28°C'de ölçülen geçirgenlik katsayıları Tablo 4.2'de sunulmuştur.

Tablo 4.2 İyileştirilmiş yöntemle ilklenmiş nano boyutta zeolit 4A katkısı içeren PVAc membranlarda O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazları için 28°C'deki geçirgenlik ve seçicilik değerleri.

Membran	Geçirgenlik (Barrer)				İdeal Seçicilik			
	P _{O2}	P _{N2}	P _{CO2}	P _{CH4}	$\alpha_{O2/N2}$	$\alpha_{CO2/O2}$	$\alpha_{CO2/N2}$	$\alpha_{CO2/CH4}$
PVAc	0.29	0.039	1.07	0.06	7.44	3.69	27.44	17.83
%20 zeolit 4A (nano)+PVAc	0.30	0.033	3.17	0.02	9.09	10.57	96.06	158.5

İyileştirilmiş yöntemle ilklenen ve uzun süre vakuma maruz bırakılmış %20 zeolit katkılı membranların geçirgenlik değerleri katkısız PVAc membranlarının geçirgenlikleri ile kıyaslandığında, O₂ geçirgenliğinde belirgin bir değişikliğin olmadığı, N₂ geçirgenliğinin ise düştüğü, böylece O₂/N₂ seçiciliğinin yükseldiği görülmüştür. CO₂ geçirgenliği büyük bir artış göstermiş, bununla orantılı olarak CO₂/O₂ ve CO₂/N₂ seçicilikleri artmıştır. CH₄ geçirgenliğinde görülen düşüş ile de CH₄/CO₂ seçiciliği oldukça büyük bir artış göstermiştir. CO₂ haricinde diğer gazların geçirgenliklerinin düşmesi, gaz geçişine karşı oluşan bir arafaz direncine bağlanabilir. İkleme işleminin gaz geçirgenliklerini düşürdüğü literatürde de belirtilmiştir [2,43]. CO₂ geçirgenliğinin artmış olması zeolit taneciklerinin etrafında olduğu düşünülen arafazın adsorpsiyon seçiciliğinin yüksek olduğuna işaret etmektedir. Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için CO₂ adsorpsiyonu deneyleri yapılması gerekmektedir. İyileştirilmiş ikleme yöntemi ile hazırlanmış membranların seçiciliklerinin Tablo 4.2'de geçirgenlikleri sunulmuş olan daha önceki membrana kıyasla yüksek olması membranların yapılarının Şekil 4.13'de sunulmuş olan SEM fotoğraflarının da gösterdiği gibi homojen bir dağılım gösterdiğini işaret etmektedir.

Zeolit tanecik boyutunun katkılı membranın ayırma özelliklerine etkisini incelemek amacıyla, İTÜ Kimya Mühendisliği bölümünde daha önce yapılmış bir çalışmada [2] hazırlanmış olan 2-5 µm tanecik boyutu aralığındaki %20 ticari zeolit 4A katkılı PVAc membranların O₂, N₂ ve CO₂ gaz geçirgenlikleri de bu çalışmada ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de nano boyutta 4A içeren membranlara ait sonuçlarla kıyaslanmıştır. Aynı katkı oranında, zeolit tanecik boyutunun O₂ geçirgenliğini belirgin derecede etkilemediği, N₂ geçirgenliğinin ise küçülen tanecik boyutu ile bir miktar düşüş gösterdiği görülmüştür. CO₂ geçirgenliğinin küçülen tanecik boyutu ile belirgin derecede arttığı kaydedilmiştir. Tanecik boyutu küçüldükçe yüksek CO₂ geçirgenliği gözlenmesi, tanecik boyutu küçülünce zeolitlerin etrafında yüksek CO₂ çözünürlüğüne sahip bir arafaz olduğu yorumunu güçlendirmektedir.

Tablo 4.3 %20 zeolit 4A katkılı membranlarda zeolitlerin tanecik boyutu ile O₂, N₂ ve CO₂ geçirgenliklerinin ve ideal seçiciliklerinin değişimi.

Membran	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	P _{O2}	P _{N2}	P _{CO2}	$\alpha_{O2/N2}$	$\alpha_{CO2/O2}$	$\alpha_{CO2/N2}$
%20 zeolit 4A (ticari)+PVAc	0.31	0.036	1.44	8.61	4.65	40.00
%20 zeolit 4A (nano)+PVAc	0.30	0.033	3.17	9.09	10.57	96.06

Daha önce silikalit-PDMS sistemi ile yapılan çalışmada [2,3], zeolit tanecik boyutunun ayırma özelliklerini belirgin derecede etkilediği görülmüş ve bu membran sisteminde O₂, N₂, CO₂ gaz geçirgenliklerinde belirgin düşüşler kaydedilmiştir. Geçirgenliklerde kaydedilen bu düşüş zeolit-polimer arayüzeyinde oluşan ve gaz geçişine dirençli bir arafazın varlığı ile açıklanmıştır. Tanecik boyutu küçüldükçe aynı katkı oranında daha fazla sayıda tanecik yer aldığından arafazın miktarı da artış göstermiş, bu nedenle tanecik boyutu küçüldükçe geçirgenlik değerlerinde daha düşük değerler kaydedildiği sonucuna varılmıştır. Ancak, zeolit 4A – PVAc sisteminde elde edilen sonuçlar yorumlandığında, CO₂ haricindeki gaz geçirgenliklerinde düşüş görüldüğü fakat düşüşün silikalit-PDMS sistemindeki gibi belirgin olmadığı söylenebilir.

Zeolit katkılı membranlarda oldukça iyi sonuçlar veren Etkin Ortam Teorisinden (EOT) ve silikalit-PDMS sistemi deney sonuçlarından yararlanılarak arafaz direncinin hesaba katılmasıyla geliştirilen Modifiye-EOT modeli [2] etkin geçirgenlik tahminlerinin deneysel sonuçlarla kıyaslanmasının zeolit 4A-PVAc sisteminde bir arafaz direnci olup olmadığının anlaşılmasına yardımcı olabilir. Literatürde, zeolit 4A ile ilgili geçirgenlik değerleri O₂ ve N₂ gazları için bulunabilmiş [37] ve Tablo 4.4’de söz konusu iki model ile hesaplanan etkin geçirgenlik değerleri %20 katkılı membranların deneysel sonuçları ile kıyaslanmıştır.

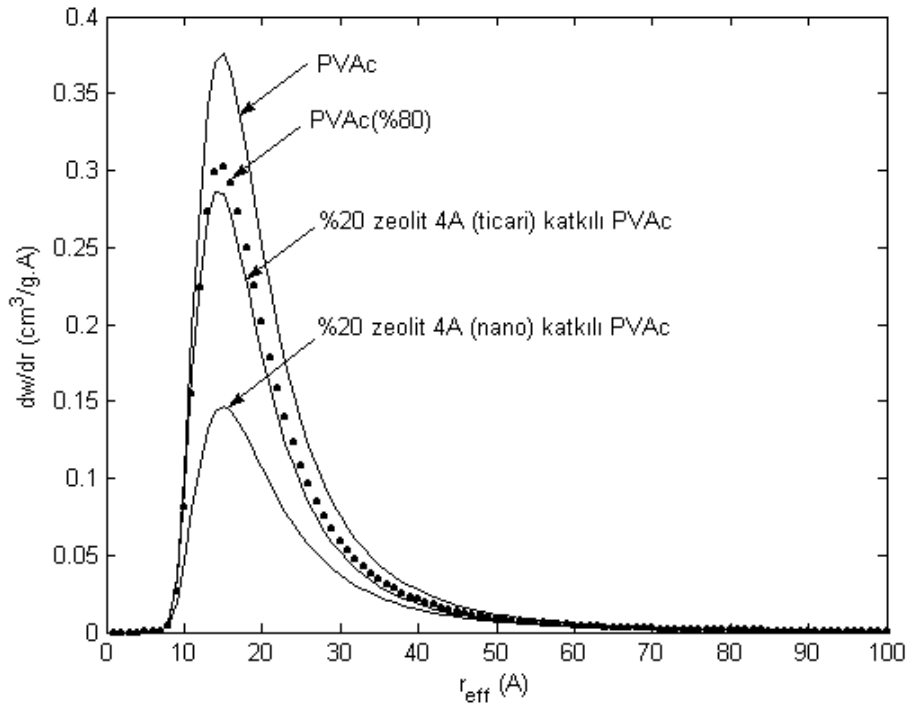
Tablo 4.4 %20 zeolit 4A katkılı PVAc membranının O_2 ve N_2 geçirgenliklerinin farklı modellerle hesaplanan teorik etkin geçirgenlik değerleriyle kıyaslanması.

Membran		Geçirgenlik (Barrer)	
		P_{O_2}	P_{N_2}
PVAc	Deneysel	0.29	0.039
Zeolit 4A	Literatür verisi [37]	0.77	0.021
%20 zeolit 4A (ticari)+PVAc	EOT	0.33	0.036
	Modifiye-EOT	0.30	0.037
	Deneysel	0.31	0.036
%20 zeolit 4A (nano)+PVAc	EOT	0.33	0.036
	Modifiye-EOT	0.28	0.036
	Deneysel	0.30	0.033

EOT modeli zeolit tanecik boyutuna bağlı bir model olmadığından, bu modelin etkin geçirgenlik tahmini ticari ve nano boyutta zeolitler içeren membranlar için aynı olmuştur. Ancak, Modifiye-EOT modeli zeolit tanecik boyutuna bağlı olarak oluşacak arafazın miktarını dolayısıyla etkisini de göz önünde bulundurduğundan tanecik boyutu küçüldükçe O_2 ve N_2 geçirgenliklerinde bir miktar düşüş gözlenmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Gerek EOT gerekse modifiye EOT modelleri birbirlerine yakın sonuçlar verdiğinden iki yöntemle hesaplanan etkin O_2 ve N_2 geçirgenliklerinin deneysel sonuçlar ile uyum sağladığı söylenebilir. Ancak, deneysel olarak ölçülen O_2 ve N_2 geçirgenliklerinde zeolit tanecik büyüklüğü küçüldükçe bir miktar düşüş gözlemlendiğinden Modifiye-EOT modelinin deneysel sonuçlara daha yakın sonuçlar verdiği söylenebilir. EOT modelinden farklı olarak arafaz direncini hesaba katan Modifiye-EOT modelinin deneysel sonuçlara daha yakın sonuç vermesi, silikalit-PDMS sisteminde olduğu gibi zeolit 4A-PVAc sisteminde de arafazın varlığına işaret etmektedir. PDMS, geçirgenliği oldukça yüksek olan bir malzeme olduğundan oluşan arafazın etkisi ile geçirgenlik değerlerinde yüksek düşüş gözlenmiştir [2,3]. Bu belirgin düşüşün zeolit 4A-PVAc sisteminde gözlenmemesinin nedeni, PVAc'nin PDMS kadar yüksek geçirgenlik değerleri vermemesi ve böylece zeolitlerin çevresinde oluşan arafazın farklı tanecik boyutlarında hazırlanan membranların geçirgenlik özelliklerini önemli miktarda etkilememesi olabilir. Bunun yanında, gaz geçirgenlikleri önemli miktarda etkilenmezken seçiciliklerde görülen artışlar hazırlanan membranların Şekil 2.5'te verilen Robeson grafiğinde üst sınır doğrusuna yaklaşmasını sağlamıştır.

İyileştirilmiş ilkleme yöntemi ile hazırlanmış olan söz konusu %20 katkılı membranların saf PVAc membranına kıyasla argon adsorplama kapasiteleri de

incelenmiştir. Şekil 4.17’de zeolit katkılı membranlar, teorik hesaplanan ve noktali eğri ile gösterilen polimerin adsorplama kapasitesinin altında çıkmış, buna ek olarak zeolit tanecik boyutu küçüldükçe adsorplama kapasitesi düşmüştür. Bu durum, yine arafazın varlığını desteklemektedir. Ancak adsorpsiyon kapasitesindeki bu düşüş literatürde PDMS-silikalit sistemi için bildirilmiş olan düşüşten daha azdır. Bu durum zeolit tanecikleri etrafında olduğu düşünülen arafazın PDMS-silikalit sistemine kıyasla PVAc-4A sisteminde daha az etken olduğunu göstermektedir ve geçirgenlik sonuçlarıyla da uyum içerisindedir.



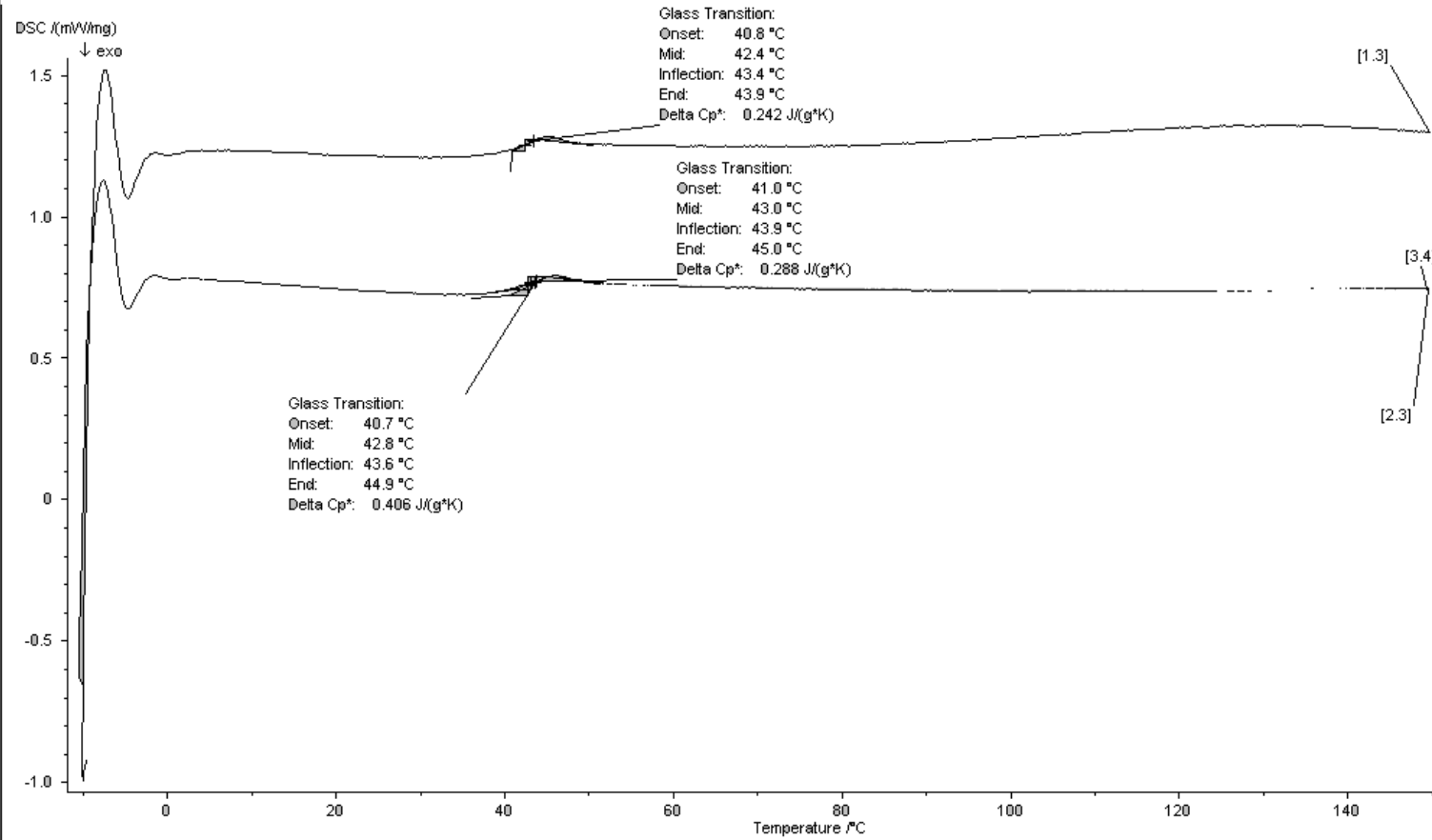
Şekil 4.17 Nemsiz ortamda hazırlanan katkısız ve %20 zeolit 4A katkılı PVAc membranların gözenek dağılımı eğrileri.

Zeolit 4A-PVAc karışık matrisli membranlarda zeolit-polimer arayüzeyinde yer alan arafaz etkileri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi sonuçları ile de desteklenmiştir. %20 katkı oranında ve iki farklı boyutta (bu çalışmada sentezlenen 230 nm boyutunda ve ticari elde edilen 2-5 μm boyutunda) zeolit 4A içeren PVAc membranlar ile katkısız PVAc membranların DSC termogramları Şekil 4.18’de verilmiştir. İncelenen membranların DSC eğrilerinden camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve camsı geçiş sıcaklığı öncesi ve sonrası ısı kapasitesi değerleri arasındaki farklar (ΔC_p) hesaplanmış ve Tablo 4.5’de sunulmuştur.

Tablo 4.5 PVAc ve zeolit 4A-PVAc membranların DSC analizinden elde edilen T_g ve Δc_p değerleri.

Membran	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta c_p, \text{J/g.}^\circ\text{C}$
PVAc	42.8	0.406
%20 zeolit 4A (ticari)+PVAc	42.4	0.242
%20 zeolit 4A (nano)+PVAc	43.0	0.288

Katkılı ve katkısız membranların camısı geçiş sıcaklıkları birbirine çok yakın olduğundan aralarında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır. Ancak ısı kapasitesi farkları kıyaslandığında, 4A katkılı membranlarda, zeolitın Δc_p değerine hiç bir katkısı olması beklenmediğinden ve polimer miktarının daha az olması nedeniyle, Δc_p değerinde katkısız PVAc membrana kıyasla düşüş görülmektedir. Farklı tanecik boyutunda 4A içeren membranlar kıyaslandığında ise, zeolit tanecik boyutu küçüldükçe Δc_p değerinin artış gösterdiği gözlenmekte ve bu durumun daha sıkışmış bir yapıya sahip olduğu düşünülen arafazdan ve tanecik boyutu küçüldükçe artan arafaz miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. DSC analizi sonuçları da zeolit katkılı polimerik membranlarda polimerin ve zeolitın özelliklerinden farklı üçüncü bir fazın varlığını desteklemektedir. Tablo 4.5'deki ΔC_p değerleri arafazın spesifik ısı kapasitesinin daha büyük olduğunu işaret etmektedir.



Şekil 4.18 Zeolit 4A katkılı ve katkısız PVAc membranların DSC termogramları

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

- Nano boyutta kolloidal zeolit A sentezinde oksit bileşimleri $(2-3.2)\text{TMA}_2\text{O}:(0.4-0.75)\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:3.4\text{SiO}_2:370\text{H}_2\text{O}$ olan sentez bileşimlerindeki TMA_2O ve Na_2O oranları, oluşan zeolit fazını zeolit A veya Y fazına yönlendirmede etkin parametrelerdir. Çalışılan sentez bileşimi aralığında, TMA_2O oranının 3'ten, Na_2O oranının 0.55'den fazla olması koşulu ile, saf zeolit A fazı elde edilebileceği belirlenmiştir.
- Oksit bileşimi $3.1 \text{TMA}_2\text{O} : 0.55 \text{Na}_2\text{O} : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3.4 \text{SiO}_2 : 370 \text{H}_2\text{O}$ olan kolloidal saf zeolit A sentezinde ortalama tanecik boyutunun zamanla değişimi DLS yöntemiyle tespit edilmiş ve ilk 12 saat süresince ortalama boyutun doğrusal bir artış gösterdiği görülmüştür. Bu sürenin sonunda ortalama tanecik boyutu 230 nm'de sabit kalmış ancak kristallenme ve zeolit verimindeki artış devam etmiştir. Kolloidal zeolit A kristallenmesi hakkında literatürde oldukça az bilgi olduğu gözönüne alınırsa bu gözlem zeolit A kristallenmesi ile ilgili önemli bilgiler içeriyor olabilir ve incelenmesi gerekir.
- Elde edilen zeolit A kristallerindeki TMA'nın uzaklaştırılabilmesi için gerekli kalsinasyon sıcaklığının tespiti önemlidir. Kalsinasyon sıcaklığı TMA'nın uzaklaştırılabilmesi için yeterli olmalı ancak kristal yapının bozulmasına neden olacak kadar yüksek olmamalıdır. Bu çalışmada sentezlenen kolloidal zeolit A için uygun kalsinasyon sıcaklığı 425°C olarak belirlenmiştir.
- Nano zeolitler ile hazırlanan katkılı membranlarda homojen bir kompozit malzeme hazırlamanın, daha büyük tanecikli zeolitlerle hazırlanan membranlara kıyasla daha zor bir işlem olduğu görülmüştür. Bu nedenle, zeolitleri polimer içerisinde iyi dağıtabilmek için ilkleme işleminin iyileştirilmesinin gerektiği sonucuna varılmıştır. İyileştirilen ilkleme işlemi ile zeolitlerin, polimerle karıştırılmadan önce çözücüsü içerisinde uzun süre manyetik ve ultrasonik karışımlarla dağıtılması sağlanmış ve böylece homojen yapılı katkılı membranlar hazırlanabilmiştir.

- Nano zeolit 4A katkılı PVAc membranları hazırlanırken, sistemin oldukça hidrofilik olması nedeniyle azami titizlik gösterilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Nitekim, hazırlanan membranlar ortam nemine maruz bırakıldığında gaz ayırma özellikleri olumsuz etkilenmiş, polimer içerisine katılan zeolitlerin gözenekleri su molekülleri ile dolmuş olabileceği için gaz geçişine izin vermemiş ve seçiciliklerde beklenen artış gözlenmemiştir. Bu nedenlerle, hidrofilik sistemlerde membranların ortama fazla maruz bırakılmaması ve karakterizasyonlar öncesinde uzun süre kuvvetli vakum uygulanması gerektiği sonucuna varılmıştır.
- Nano zeolit 4A katkılı PVAc membranlarından elde edilen geçirgenlik sonuçlarına göre, saf PVAc'ye kıyasla O_2 , N_2 ve CH_4 geçirgenliklerinin bir miktar düştüğü, CO_2 geçirgenliğinin ise arttığı gözlenmiştir. Nano zeolit 4A katkılı membranların O_2/N_2 , CO_2/O_2 , CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 seçicilikleri ise artmıştır.
- Zeolit tanecik boyutunun membran ayırma özelliklerine etkisi, bu çalışmada sentezlenen 230 nm boyuttaki zeolitler ve 2-5 μm tanecik boyutundaki ticari zeolitler kullanılarak hazırlanan PVAc membranlar için incelenmiştir. Zeolit tanecik boyutunun küçülmesi ile O_2/N_2 seçiciliği artarken O_2 ve N_2 geçirgenliklerinin bir miktar düşmesi, literatürde yapılmış benzer bir çalışmada kullanılan silikalit-PDMS sistemi için de gözlemlendiği gibi zeolit 4A-PVAc sisteminde de zeolit-polimer arayüzeyinde gaz geçişine direnç gösteren bir arafazın bulunduğu işaret etmektedir. Silikalit-PDMS sistemine kıyasla zeolit 4A-PVAc sisteminde geçirgenliklerin daha az düşmüş olmasının söz konusu iki polimer fazın (PDMS ve PVAc) geçirgenlik değerlerinin oldukça farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek geçirgenlik değerlerine sahip olan PDMS ile hazırlanan membranlarda arafazın etkilerinin daha baskın olarak gözlemlendiği, PDMS'e kıyasla daha düşük geçirgenliklere sahip olan PVAc'de ise arafaz etkisinin nispeten azaldığı sonucuna varılmıştır.
- Literatürde, silikalit-PDMS sisteminin deneysel sonuçları yardımıyla ve arafaz varlığı göz önünde bulunurularak geliştirilmiş olan Modifiye-EOT modelinin zeolit 4A-PVAc sistemi için etkin geçirgenlik tahminlerinin deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür. Bu durum, zeolit 4A-PVAc sisteminde de zeolit-polimer arayüzeyinde üçüncü bir fazın bulunduğu varsayımını desteklemektedir.

- %20 zeolit 4A katkılı PVAc membranlarda zeolit tanecik boyutu küçüldükçe Argon adsorplama kapasitesinin azalması, tanecik boyutu ile orantılı olarak artan zeolit tanecik sayısı dolayısıyla zeolit-polimer arayüzeyinde oluşan arafaz miktarının artmasına bağlanabilir.
- Katkisız ve zeolit 4A katkılı PVAc membranların DSC analizlerinde zeolit tanecik boyutu küçüldükçe ısı kapasitesi farkı (ΔC_p) değerlerinde görülen artışın, zeolit ve polimer fazları arasında yer alan üçüncü bir fazın varlığını desteklediği ve küçük tanecik boyutunda artan arafaz etkisinden kaynaklandığı söylenebilir.
- Bu çalışma katkılı membranların, ayırma özellikleri itibariyle Robeson'un belirlediği ve günümüzde de geçerliliğini koruyan ticari bölgenin içerisinde yer alabilecek membran malzemeleri arasında olduğunu ve gelecek vaad ettiğini göstermiştir. Robeson'un üst sınır doğrusuna yakın, geçirgenlik değerleri 1-10 Barrer aralığında olan polimer malzemeleri seçildiği ve ayırma özellikleri bu polimerlerle uyumlu zeolitler kullanıldığı takdirde, hedef uygulamalar için ticari bölge içerisinde kalacak membranlar hazırlanması oldukça olasıdır. Geçirgenlik değerleri 1-10 Barrer aralığında olan bu polimerlerin, tıpkı PVAc gibi arafazın neden olduğu dirençten çok fazla etkilenmeyeceği ve zeolit katkısı sayesinde artan seçicilik değerleri ile hazırlanacak katkılı membranların ticari bölge içerisinde yer alacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Koros, W. J.**, 2002. Gas Separation Membranes: Needs for combined Materials Science and Processing Approaches, *Macromol. Symp.*, **188**, 13-22.
- [2] **Atalay-Oral, Ç.**, 2004. Zeolit Katkılı Polimerik Gaz Ayırma Membranlarında Taşınım Mekanizmalarının İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Tantekin-Ersolmaz, Ş. B., Atalay-Oral, Ç., Tatlier, M., Schoeman, B., Sterte, J.**, 2000. Effect of Zeolite Particle Size on the Performance of Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membranes, *J. Memb. Sci.*, **175**, 285-288.
- [4] **Chenga, Y. S., Peñab, M. A., Fierrob, J. L., Huia, D. C. W. and Yeung, K. L.**, 2002. Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd–Ag alloy membranes for hydrogen separation from Towngas mixture, *J. Memb. Sci.*, **204 (1-2)**, 329-340.
- [5] **Keizer, K., Uhlhorn, R. J. R. and Burggraaf, T.J.**, 1995. Gas Separation Using Inorganic Membranes in *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Membrane Science and Technology Series, pp. 553-588, Eds. R. A. Noble and S. A. Stern, Elsevier.
- [6] **Suda, H., Haraya, K.**, 1997. Alkene/Alkane Permselectivities of A Carbon Molecular Sieve Membrane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 93-94.
- [7] **Breck, D. W.**, 1974. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses, Wiley – Interscience, New York.
- [8] **Lovallo, M. C., Tsapatsis, M.**, 1996. Preferentially Oriented Submicron Silicalite Membranes, *AIChE Journal*, **42 (11)**, 3020-3029.
- [9] **Aoki, K., Kusakabe, K., Morooka, S.**, 1998. Gas Permeation Properties of A-type Zeolite Membrane Formed A Porous Substrate by Hydrothermal Synthesis, *J. Memb. Sci.*, **141**, 197-205.
- [10] **Poshusta, J.C., Tuan, V. A., Falconer, L., Noble, R. D.**, 1998. Synthesis and Permeation Properties of SAPO-34 Tubular Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3924-3929.

- [11] **Duval, J. M., Folkers, B., Mulder, M. H. V., Desgrandchamps, G., Smolders, C. A.**, 1993. Adsorbent Filled Polymeric Membranes For Gas Separation Part 1. Improvement of the Gas Separation Properties of Polymeric Membranes by Incorporation of Microporous Adsorbents, *J. Memb. Sci.*, **80**, 189-198.
- [12] **Long, Y. C., Chen, X., Ping, Z. H., Fu, S. K., Sun, Y. J.**, 1994. MFI-Type Zeolite Filled Silicone Rubber Membranes: Preparation, Composition, and Performance in *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art*, Stud. Surf. Sci. Catal., **84**, pp. 1081-1090, Eds. J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich, Elsevier, Amsterdam.
- [13] **Odian, G.**, 1991. Principles of Polymerization, p. 32, John Wiley & Sons, New York.
- [14] **Chern, R. T., Koros, W. J., Hopfenberg, H. B., Stannett, V. T.**, 1985. Material Selection for Membrane-Based Gas Separations in *Materials Science of Synthetic Membranes*, **269**, p.25, Ed. D. R. Lloyd, ACS Symp.
- [15] **Stannett, V.**, 1978. The Transport of Gases in Synthetic Membranes-a Historical Perspective, *J. Memb. Sci.*, **3**, 97.
- [16] **Stern, S. A.**, 1994. Polymers for gas separations: The Next Decade, *J. Memb. Sci.*, **94**, 1-65.
- [17] **Stevens, N. S. M., Rezac, M. E.**, 1998. Formation of Hybrid Organic / Inorganic Composite Membranes via Partial Pyrolysis of Poly(dimethyl siloxane), *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 9, 1699-1711.
- [18] **Moaddeb, M., Koros, W. J.**, 1997. Gas Transport Properties of Thin Polymeric Membranes in the Presence of Silicon Dioxide Particles, *J. Memb. Sci.*, **125**, 143-163.
- [19] **Hu, Q., Marand, E., Dhingra, S., Fritsch, D., Wen, J., Wilkes, G. L.**, 1997. Poly(amide-imide)/TiO₂ Nano-composite Gas Separation Membranes: Fabrication and Characterization, *J. Memb. Sci.*, **135**, 65-79.
- [20] **Seader, J. D., Henley, E. J.**, 1998. Separation Process Principles, pp. 725-746, John Wiley & Sons, New York.
- [21] **Mulder, M.**, 1996. Basic Principles of Membrane Technology, pp.210-279, Kluwer Academic Publishers, London.
- [22] **Wessling, M.**, 1993. Relaxation Phenomena in Dense Gas Separation Membranes, *PhD Thesis*, University of Twente, The Netherlands.

- [23] **Graham, T.**, 1866. On the absorption and Dialytic Separation Gases by Colloid Septa. Part 1. Action of a Septum of Caoutchouc, *Philos. Mag.*, **32**, 401.
- [24] **Bitter, J. G. A.**, 1991. Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes, Plenum Press., New York.
- [25] **Koros, W. J., and Paul, D. R.**, 1978. CO₂ Sorption in Poly(ethylene Terephthalate) Above and Below the Glass Transition, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1947-1963.
- [26] **Kohl, A. L.**, 1987. Absorption and Stripping in *Handbook of Separation Process Technology*, p. 340, Ed. R. W. Rousseau, John Wiley & Sons, New York.
- [27] **Fisher, T. F.**, 1994. State-of-the-Art Cryogenic Air Separation in *Separation Technology*, p. 27, Ed. E. F. Vansant, Elsevier Science.
- [28] **Ruthven, D. M.**, 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York.
- [29] **Milton, R. M.**, 1959. U.S. Patents, No's 2,882,243 and 2,882,244.
- [30] **Skarstrom, C. W.**, 1960. U.S. Patent, No. 2,944,627.
- [31] **Mitchell, J. K., Philadelphia, J.**, 1831. On a New Practice in Acute and Chronic Rheumatism, *J. Med. Sci.*, **13**, 36.
- [32] **Baker, R. W.**, 2002. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393 – 1411.
- [33] **Spillman, R.**, 1995. Economics of Gas Separation Membrane Processes, in *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Membrane Science and Technology Series, pp. 589-667, Eds. R. A. Noble and S. A. Stern, Elsevier.
- [34] **Koros, W. J., Fleming, G. K.**, 1993. Membrane-based gas separation, *J. Memb. Sci.*, **83**, 1-80.
- [35] **Robeson, L. M.**, 1991. Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes, *J. Memb. Sci.*, **62**, 165-185.
- [36] **Koros, W. J., Mahajan, R.**, 2000. Pushing the Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies?, *J. Memb. Sci.*, **175**, 181-196.

- [37] **Zimmerman, C. M., Singh, A., Koros, W. J.**, 1997. Tailoring Mixed Matrix Composite Membranes for Gas Separations, *J. Memb. Sci.*, **137**, 145-154.
- [38] **Mahajan, R., Koros, W. J., Thundiyil, M.**, 1999. Mixed Matrix Membranes: Important and Challenging, *Membrane Technology*, **105**, 6-8.
- [39] **Kulprathipanja, S.**, 2003. Mixed Matrix Membrane Development, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **984**, 361-369.
- [40] **Kulprathipanja, S., Neunzil, R. W., Li, N. N.**, 1988. Separation of Fluids by Means of Mixed Matrix Membranes, U.S. Patent, No: 4740219 dated 26.4.1988.
- [41] **Hennepe, H.J.**, 1988. Zeolite filled Polymeric Membranes; A New Concept in Separation Science, *PhD. Thesis*, University of Twente, Holland.
- [42] **Duval, J. M., Kemperman, A. J. B., Folkers, B., Mulder, M. H. V., Desgrandchamps, G. and Smolders, C. A.**, 1994. Preparation of Zeolite Filled Glassy Polymer Membranes, *J. App. Poly. Sci.*, **54**, 409-418.
- [43] **Mahajan, R. and Koros, W. J.**, 2000. Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2692-2696.
- [44] **Mahajan, R., Burns R., Schaeffer, M., Koros, W. J.**, 2002. Challenges in Forming Successful Mixed Matrix Membranes with Rigid Polymeric Materials, *J. App. Poly. Sci.*, **86**, 881-890.
- [45] **Erdem-Şenatalar, A., Tatlier, M., Tantekin-Ersolmaz, Ş. B.** 2001. Estimation of the Interphase Thickness and Permeability in Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membranes, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, **35**, 154.
- [46] **Schoeman, B. J., Sterte, J., and Otterstedt, J.-E.**, 1994. Colloidal Zeolite Suspensions, *Zeolites*, **14**, 110-116.
- [47] **Li, Q., Creaser, D., Sterte, J.**, 2002. An Investigation of the Nucleation/Crystallization Kinetics of Nanosized Colloidal Faujasite Zeolites, *Chem. Mater.*, **14**, 1319-1324.
- [48] **Hunter, R. J.**, 1985. Foundations of Colloid Science, Carendon Press, Oxford.
- [49] **Pye, D. G., Hoehn, H. H., Panar, M.**, 1976. Measurement of Gas Permeability of Polymers I: Permeabilities in Constant Volume / Variable Pressure Apparatus, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20 (7)**, 1921-1931.

- [50] **Bülbül, İ.**, 1994. Membranlarla Gaz Ayırma, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] **Dubin, M. M., Astakhov, V. A.**, 1971. Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites Over Wide Ranges of Temperature and Pressure in *Molecular Sieve Zeolites-II*, Advances in Chemistry Series 102, pp. 69-85, Eds. E. M. Flanigen, L. B. Sand, Am. Chem. Soc.
- [52] **Mintova, S., Olson, N. H., Valtchev, V. and Bein, T.**, 1999. Mechanism of Zeolite A Nanocrystal Growth from Colloids at Room Temperature, *Science*, **283**, 958-960.
- [53] **Moore, T. T., Vo, T., Mahajan, R., Kulkarni, S., Hasse, D., Koros, W. J.**, 2003. Effect of Humidified Feeds on Oxygen Permeability of Mixed Matrix Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1574-1580.
- [54] **Sirkecioğlu, A.**, 1994. Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH_4^+ Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

EKLER

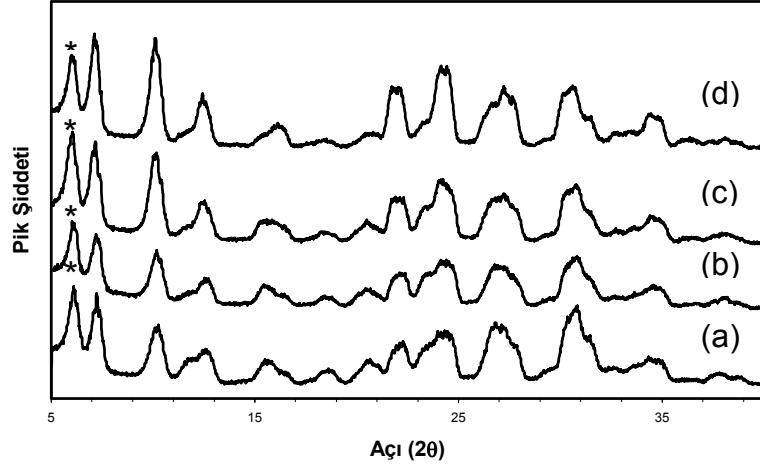
A. Farklı Sentez Bileşimlerinden Elde Edilen Zeolit Fazlarının X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizleri

Bu çalışmada, oksit bileşimleri $(2.0-3.2)\text{TMA}_2\text{O}:(0.4-0.75)\text{Na}_2\text{O}:1\text{Al}_2\text{O}_3:3.4\text{SiO}_2:370\text{H}_2\text{O}$ olan 11 adet sentez bileşimi denenmiştir. Tablo A.1'de gösterilen sentez bileşimlerinden elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır.

Tablo A.1 Çalışmada denenen oksit bileşimleri

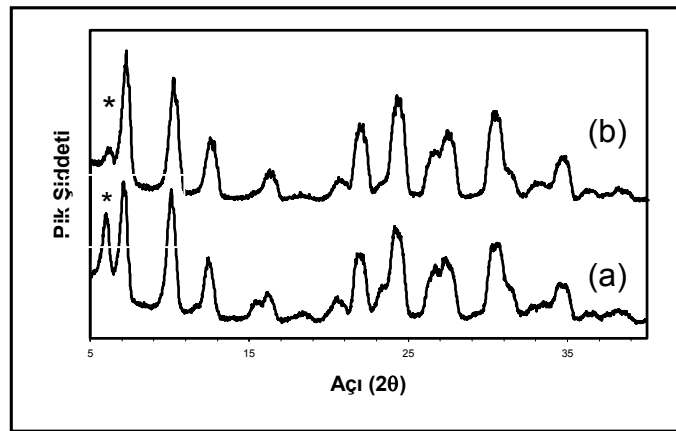
Bileşim numarası	TMA_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
1	2.1	0.4	1	3.4	370
2	2.05	0.45	1	3.4	370
3	2	0.5	1	3.4	370
4	1.95	0.55	1	3.4	370
5	2.5	0.45	1	3.4	370
6	2.5	0.55	1	3.4	370
7	3	0.55	1	3.4	370
8	3	0.65	1	3.4	370
9	3	0.75	1	3.4	370
10	3.1	0.55	1	3.4	370
11	3.2	0.55	1	3.4	370

Tablo A.1'deki 1 numaralı bileşim literatürde saf zeolit A fazının sentezlenebildiği bir bileşim [46] olarak öne çıktığı için, saf zeolit A fazının eldesinde başlangıç bileşimi olarak seçilmiş, ancak zeolit A fazı saf olarak elde edilememiştir. Bu durum, Şekil A.1'deki XRD paterninde yıldız işareti ile belirtilen ve zeolit Y fazına ait karakteristik piklerden birinin görülmesinden anlaşılmaktadır.



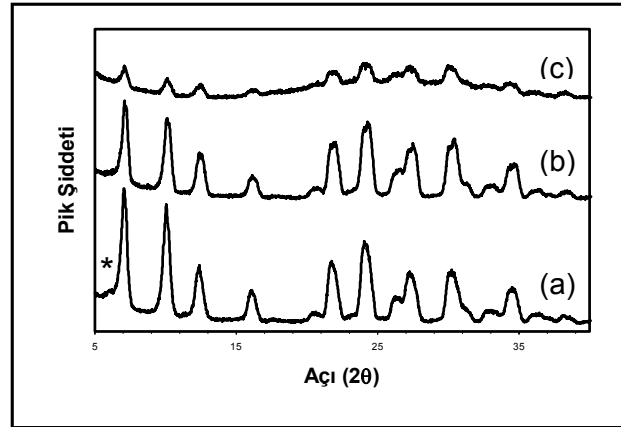
Şekil A.1 Oksit bileşimleri $(2 - x) \text{TMA}_2\text{O} : x \text{Na}_2\text{O} : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3.4 \text{SiO}_2 : 370 \text{H}_2\text{O}$ olan zeolit fazlarının x değeri (a) 0.4 , (b) 0.45 , (c) 0.5 ve (d) 0.55 için XRD paternleri.

Bileşimdeki Na_2O oranının artırılmasının zeolit A fazına yönelmede etkin bir parametre olduğu bilinmektedir [46, 47] . Ancak, toplam alkalinite yani TMA_2O ve Na_2O 'nun toplam etkisi sabit kalacak şekilde ($\text{TMA}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = 2$) Na_2O oranının artırıldığı diğer bileşimlerde de (Şekil 4.1 (a)-(d)) zeolit A fazına ek olarak önemli oranda zeolit Y fazının birlikte sentezlendiği görülmüştür. Bunun yanı sıra, Na_2O oranının en fazla olduğu (d) bileşimindeki pik şiddetleri kıyaslandığında zeolit Y fazının oranının belirli bir ölçüde azaldığı da görülmektedir. Bu durum Na_2O oranının artırılmasının gerçekten zeolit A fazına yönelmeyi sağlayan bir parametre olduğu ancak, Na_2O oranının yanında toplam alkalitenin artırılmasının da gerektiğini düşündürmektedir. Şekil A.2 TMA_2O ve Na_2O 'nun toplam etkisinin artırıldığı bileşimlerde zeolit Y fazının oranının daha da düşürülebildiğini göstermektedir.

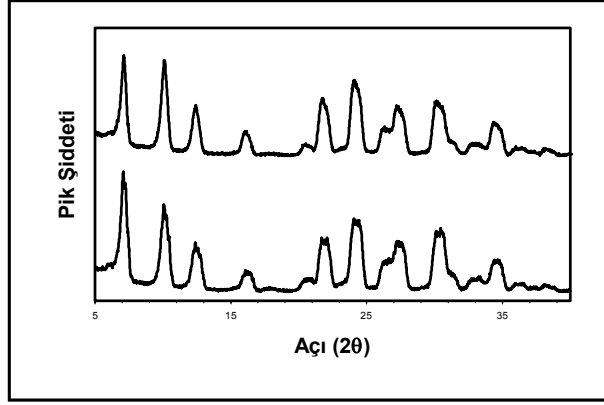


Şekil A.2 Oksit bileşimleri $2.5 \text{TMA}_2\text{O} : x \text{Na}_2\text{O} : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 3.4 \text{SiO}_2 : 370 \text{H}_2\text{O}$ olan zeolit fazlarının x değeri (a) 0.45 ve (b) 0.55 için XRD paternleri.

Şekil A.2'de TMA_2O oranı 2.5 değerinde sabit bırakılarak Na_2O oranı arttırılmış, böylece toplam alkalinite Şekil A.1'deki bileşimlere kıyasla bir miktar arttırılmıştır. Şekil A.2'deki (a) bileşiminde ($\text{Na}_2\text{O} = 0.45$) önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve toplam alkalinite, (b) bileşiminde Na_2O oranının arttırılmasıyla ($\text{Na}_2\text{O} = 0.55$) daha da arttırılmıştır. Zeolit Y fazının (b) bileşiminde önemli ölçüde azalması üzerine TMA_2O oranı bir kademe daha arttırılması ($\text{TMA}_2\text{O} = 3$) yoluna gidilmiştir. Şekil A.3'te görüldüğü gibi (a) bileşimi ($\text{Na}_2\text{O} = 0.55$) saf zeolit A fazına oldukça yaklaşmış, (b) bileşiminde Na_2O oranının daha da arttırılması ile ($\text{Na}_2\text{O} = 0.65$) zeolit Y oluşumunun önlenemediği görülmüştür. Na_2O oranı biraz daha arttırıldığında ($\text{Na}_2\text{O} = 0.75$) berrak çözelti hazırlanmasında güçlüklerle karşılaşmış ve zeolit A fazının kristal yapısı dahi oluşturulamamıştır (Şekil A.3 (c)). Dolayısıyla denenen sentez bileşimi aralığında Na_2O oranının yaklaşık 0.65 değerini geçmemesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Bunu takiben, Na_2O oranının sabit tutulduğu ($\text{Na}_2\text{O} = 0.55$) ancak toplam alkalitenin TMA_2O oranının arttırılmasıyla kontrol edildiği ($\text{TMA}_2\text{O} = 3.1$ ve 3.2) bileşimlerde saf zeolit A fazı elde edilmiştir (Şekil A.4).



Şekil A.3 Oksit bileşimleri $3 \text{ TMA}_2\text{O} : x \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3.4 \text{ SiO}_2 : 370 \text{ H}_2\text{O}$ olan zeolit fazlarının x değeri (a) 0.55 , (b) 0.65 ve (c) 0.75 için XRD paternleri.



Şekil A.4 Oksit bileşimleri y TMA₂O : 0.55 Na₂O : 1 Al₂O₃ : 3.4 SiO₂ : 370 H₂O olan zeolit fazlarının y değeri (a) 3.1 ve (b) 3.2 için XRD paternleri.

ÖZGEÇMİŞ

Işık Ağıl, 1980 yılında İstanbul'da doğmuştur. 1998 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde akademik eğitime başlamış, bir yıl sonra Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne geçiş yaparak lisans eğitimini 2002 yılında burada tamamlamıştır. Lisans eğitimini takiben İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitime başlamıştır.