

2005-55



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

**DİNAMİK SİSTEMLERDE
ZEOLİT MEMBRANLARIN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

60748

PROJE NO: MİSAG-239 (102M084)

**Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee**

ÖZET

Bu çalışmada zeolit membranların sürekli bir şekilde sentezini gerçekleştiren MFI tip zeolit membranların hazırlanmasında kullanılmıştır. Membranlar yüksek basınçta ve kapalı, gözenekli bir destekli yapıda, sentez ortamı olarak kullanılan suyun sürekli olarak devir daim ettiği bir şekilde üretilmiştir.

Membran sisteminin sürekli olarak çalıştırılması ve bu özelliğinin karakterizasyon yöntemleri değerlendirilmiştir. Zeolit yapılarının sentezini etkileyen parametrelerin araştırılması, kullanımların karakterizasyon yöntemleri, üretilen zeolitlerin ve sistemlerin elektron mikroskopudur. Membranlar ayrıca gaz geçirgenliği ölçümleri ve karakterize edilmiştir.

Proje kapsamında **DİNAMİK SİSTEMLERDE** Zeolit ve Enerji Dönüşümü
Sürekli **ZEOLİT MEMBRANLARIN SENTEZİ** ve Enerji Dönüşümü
ve **VE KARAKTERİZASYONU** çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Proje Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir.
(Proje no: MİSAG-239)

60748

PROJE NO: MİSAG-239 (102M084)

Y.DOÇ.DR. HALİL KALIPÇILAR
PROF.DR. ALİ ÇULFAZ
PINAR ZEYNEP ÇULFAZ
ESER DİNÇER

1-69
ODTÜ Kimya
Müh.

47

HAZİRAN 2005
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu projede zeolit membranların sürekli bir sistemde sentezi çalışılmıştır. Yöntem MFI tipi zeolit membranların hazırlanmasında kullanılmıştır. Membranlar tohum kristalleri ile kaplı, gözenekli tüp destekler üzerinde, sentez jelinin destek malzeme içinden akarak devir daim ettiği bir sistemde üretilmiştir.

Membran oluşması için gerekli sentez koşulları belirlenmiş ve bir dizi karakterizasyon yönteminin uygulanması ile zeolit tabakanın kalitesini etkileyen nedenler anlaşılmaya çalışılmıştır. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri X-ışını kırınımı ve tarama elektron mikroskopudur. Membranlar ayrıca gaz geçirgenliği ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

Proje kapsamında yüksek lisans öğrencileri Pınar Zeynep Çulfaz ve Eser Dinçer'in sırasıyla "Sürekli Sistemlerde MFI Tipi Zeolit Membran Sentezi" ve "Değişen Tohum Miktarı ile MFI Tipi Membran Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı yüksek lisans tezleri yürütülmüştür.

Proje Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir (Proje no: MİSAG 239)

ÖZ

DİNAMİK SİSTEMLERDE ZEOLİT MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Zeolitler, moleküler boyutta gözeneklere sahip olmaları nedeniyle membran uygulamalarına yönelik araştırmalarda sıkça kullanılmaktadırlar. MFI tipi zeolitler, 0.51-0.56 nm boyutlarında gözenekleri ile membran uygulamaları için en sık çalışılan zeolitlerdir. Zeolit membranlar, bugüne kadar çoğunlukla kendinden basınçlı, kesikli sistemlerde hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Bu yöntemde destek olarak kullanılan malzeme sentez çözeltisini içeren otoklava yerleştirilerek, destek yüzeyinde zeolit membran büyütülmüştür. Bu yöntemin, yaygın olarak kullanılmış olmasına karşın, endüstriyel boyutta zeolit membranların sentezlenmesi aşamasına geçildiğinde yaratabileceği çeşitli sorunlar vardır. Bu sorunlar özellikle büyük ölçekte kullanılan geniş yüzey alanına ve karmaşık geometrilere sahip membran şekilleri söz konusu olduğunda ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmanın amacı alumina destekler üzerinde sürekli bir sistemde MFI tipi zeolit membranlar sentezlemektir. Sentez sistemi kapalı bir sistem olup membranın içinden akıtılan sentez çözeltisi sisteme geri döndürülerek bir döngü sağlanmıştır. Sentez, berrak çözeltiler kullanılarak, atmosfer basıncında ve 100°C'den düşük sıcaklıklarda yapılmıştır. Sürekli sistemde sentezlenen membranların yanında tüp ve disk şekilli alumina destekler üzerinde de MFI membranlar sentezlenmiş, sentez kompozisyonunun ve tohumlamanın membran morfolojisi ve performansı üzerine etkisi incelenmiştir.

Tüp şekilli destekler, sentez öncesinde mikronaltı boyutta MFI kristalleri ile tohumlanmıştır. Disk şekilli desteklerde sentezlenen membranlarda mikron boyutlu MFI ile vakumla tohumlama yöntemi kullanılmıştır. Sentezlenen membranlar X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve N₂, SF₆, n-bütan ve izobütan geçirgenlikleri ile karakterize edilmiştir.

Sürekli sistemde, 6 mL/dk'lık bir akış hızı kullanılarak, S₈₀T₁₆H₁₅₃₆E₃₂₀ başlangıç bileşimi ve silika kaynağı olarak LUDOX-AS-30 kolloid silika ile 95°C'de, 2 µm kalınlığında bir membran sentezlenmiştir. Membran 4.4 x 10⁻⁷ mol/m².s.Pa'lık bir N₂ geçirgenliği göstermiş, N₂/SF₆ ideal seçiciliği ise 11 olarak bulunmuştur. Aynı bileşim, silika kaynağı ve sentez sıcaklığı kullanılarak kesikli sistemde sentezlenen membrana kıyasla bu membranın daha ince ve homojen olduğu görülmüştür. Kesikli sistemde sentezlenen

membran 3.4×10^{-7} mol/m².s.Pa'lık bir N₂ geçirgenliği göstermiş, N₂/SF₆ ideal seğiciliği ise 27 olarak bulunmuştur. Bu membranların ikisinin de 150 ve 200°C'de n-bütan/izobütan karışım seğiciliği 6 olarak bulunmuştur.

Disk şekilli destekler üzerinde sentezlenen membranlarda tohum kullanmadığı takdirde sürekli zeolit tabakaların oluşmadığı görölmüştür. Tohum kristalleri kullanıldığında ise sıkı yapılı 9-17 µm kalınlığında membranlar elde edilmiştir. Bu membranların N₂/SF₆ seçiciliklerinin 40'tan yüksek olması membranlarda büyük ölçüde zeolit dışı gözeneklerin olmadığını göstermektedir. 2 ve 3.5 mg tohum kullanarak sentezlenen membranlarda tekrarlanabilirliğin %65'e kadar çıktığı görölmüştür.

Literatürdeki MFI membranlar göz önünde bulundurulduğunda bu çalışmada sentezlenen membranların yayınlanmış membranlarla kıyaslanabilir kalitede olduğu görölmüştür. Sürekli sistemde sentezlenen membranlar ise akış içeren bir sistemde şu ana kadar sentezlenmiş birkaç membrandan biri, bunların arasında geri dönüşümlü bir sistemde sentezlenen ilk MFI tipi membranlardır. Bu göz önüne alındığında bu yöntemin zeolit membranların sentezinde kullanılabilecek umut verici bir seçenek olduğu düşünölmektedir.

Anahtar kelimeler: MFI, zeolit membranlar, sürekli sistem, tohum, düşük sıcaklık

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	2
2.1. Zeolitlerin Tanımlanması ve Kristal Yapıları.....	2
2.2. Zeolit membranların sentezi.....	3
2.3. Literatürde sürekli sistemde zeolit membran sentezi üzerine yapılmış çalışmalar.....	3
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	5
3.1. Sürekli sistemde sentezlenen membranlarda kullanılan tohum kristallerinin sentezi	5
3.1.1. Malzemeler.....	5
3.1.2. Sentez yöntemi.....	5
3.1.3. Ürün eldesi.....	6
3.1.4. Yüzde verim ve kristalliğin saptanması	6
3.2. Sürekli ve kesikli sistemde alumina tüpler üzerinde membran sentezi	7
3.2.1. Malzemeler.....	7
3.2.2. Tohumlama	8
3.2.3. Sürekli sistemde sentez.....	9
3.2.4. Kesikli sistemde membran sentezi	10
3.3. Vakumla tohumlama ile alumina diskler üzerinde MFI tipi membran sentezi	14

3.3.1. Tohum kristallerinin sentezi	14
3.3.2. Alumina disklerin tohum ile kaplanması	15
3.3.3. Alumina diskler üzerinde MFI tipi membranların hidrotermal sentezi.....	15
3.4. Membranların karakterizasyonu	16
3.4.1. Faz tanımlaması	16
3.4.2. Membran morfolojisinin analizi	16
3.4.3. Gaz geçirgenlik ölçümleri.....	16
3.4.3.1. Tek gaz geçirgenlik ölçümleri	17
3.4.3.2. Çift gaz geçirgenlik ölçümleri	19
4. SONUÇLAR	21
4.1. Sürekli sistemde tüp şekilli alumina destekler üzerinde membran sentezi ve karakterizasyonu	21
4.1.1. Tohum kristallerinin sentezi	21
4.1.2. Membran sentezi sırasında elde edilen toz MFI kristallerinin karakterizasyonu	24
4.1.3. Destek yüzeyinin tohumlanması	27
4.1.4. Sürekli ve kesikli sistemlerde membran sentezi	28
4.1.5. Ardarda sentezin membran morfolojisine etkisi	34
4.1.6. TPAOH miktarının membran sentezine etkisi.....	38
4.1.7. Membranların gaz geçirgenlik özellikleri	40
4.1.8. Sürekli sistemde sentezlenen membranların literatürde yayınlanan membranlarla kıyaslanması	43

4.2. Disk şekilli membranların üretimi ve karakterizasyonu	47
4.2.1. Tohum kristallerinin sentezi	47
4.2.2. Tohumla kaplı desteklerin özellikleri	51
4.2.3. Tohum miktarının membran morfolojisi üzerindeki etkisi	54
4.2.4. Tohum miktarının membran kalitesi üzerine etkisinin tek gaz geçirgenlik testleriyle incelenmesi	60
4.2.5. Bütan izomerlerinin farklı tohum miktarı ile sentezlenmiş membranlar ile ayrımı	64
5. SONUÇ	68
REFERANSLAR	70

ŞEKİLLER LİSTESİ

2.1. MFI kristali üzerindeki kanal sisteminin temsili çizimi.....	2
3.1. Atmosfer basıncında çalışan sentez sistemi	5
3.2. Örnek MFI X-ışını kırınım deseni ve yüzde kristallik hesabında kullanılan kırınım tepeleri	7
3.3. Tohumlama düzeneği	9
3.4. (a) Silikon yağı banyosu içeren sürekli sentez düzeneği	11
3.4. (b) Silikon yağı banyosu içermeyen sürekli sentez düzeneği	12
3.5. Sentez sırasında kullanılan membran modülü	12
3.6. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan membran modülü	17
3.7. Tek gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı düzenek	18
3.8. Çift gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı düzenek	20
4.1. 43 saat (a), 91 saat (b) ve 115 saatte (c) sentezlenen toz MFI'nin X-ışını kırınım desenleri.....	22
4.2. Atmosfer basıncında çalışan sistemde ve otoklavda elde edilen MFI tipi zeolitın zamana karşı verim ve kristalliğinin değişimi	23
4.3. Dört farklı sentez kompozisyonunun zamana karşı verim eğrileri.....	25
4.4. C1s kodlu kompozisyon ve tohum sentez kompozisyonunun zamana karşı verim eğrileri.....	26
4.5. Tohumlanmış alumina tüp yüzeyleri.....	28
4.6. (a) PZC90, (b) PZC100 ve (c) PZC99'in X-ışını kırınım desenleri.....	30
4.7. (a) PZC90, (b) PZC100 ve (c) PZC99'in sentezi sırasında elde edilen toz MFI'nin X-ışını kırınım deseni.....	31
4.8. (a) PZC90, (b) PZC100, ve PZC99'un (c) kesit görüntüleri	32
4.9. (a) PZC90, (b) PZC100, ve PZC99'un (c) yüzey görüntüleri.....	33
4.10. PZC97-III (a) and PZC98-III'ün (b) kesit görüntüleri	35
4.11. . PZC97-III (a) and PZC98-III'ün (b) yüzey görüntüleri	35
4.12. PZC86-II'nin kesit (a) ve yüzey (b) görüntüleri.....	36
4.13. PZC85-III'ün yüzey (a and c) ve kesit (b) görüntüleri.....	37
4.14. PZC89 (a), PZC90 (b), PZC94 (c), ve PZC95'in (d) kesit görüntüleri	39
4.15. PZC89 (a), PZC90 (b), PZC94 (c), ve PZC95'in (d) yüzey görüntüleri	39
4.16. Literatürdeki ve bu çalışmadaki membranların N ₂ -SF ₆ gaz geçirgenlikleri	44
4.17. Literatürdeki ve bu çalışmadaki membranların n-bütan-izobütan gaz geçirgenlikleri	45
4.18. Tohum kristallerine ait X-ışını kırınım desenleri (ED6 and ED7)	49

4.19. Tohum kristallerinin SEM fotoğrafları (a) ED6 (b) ED7	50
4.20. ED6 ve ED7'nin tanecik boyu dağılımı.....	50
4.21. Alumina desteğin yüzeyden SEM fotoğrafı (a) Tohumlu alumina desteklerin yüzey ve kesit SEM fotoğrafı (b,c) 2 mg ile tohumlu (d,e) 12 mg tohumlu	52
4.22. Farklı miktarda tohumlu diskler üaerinde büyütülen membranların XRD desenleri [mg/cm ²] (a) tohumsuz (b) 0.6 (c) 1 (d) 1.7 (e) 3.5	56
4.23. Farklı tohum miktarları ile sentez edilmiş membranların yüzey SEM fotoğrafları (a) tohumsuz [ED79u] (b) 2 mg tohum [ED74a] (c) 3.5 mg tohum [ED97u] (d) 6 mg tohum [ED70u] (e) 12mg tohum [ED85a]	57
4.24. Farklı tohum miktarları ile sentez edilmiş membranların kesit SEM fotoğrafları (a) tohumsuz [ED79u] (b) 2 mg tohum [ED74a] (c) 3.5 mg tohum [ED97u] (d) 6 mg tohum [ED70u] (e) 12mg tohum [ED85a]	58
4.25. Tohum miktarı ile membran kalnlığının değişimi.....	59
4.26. Farklı miktarda tohumla sentez edilmiş membranların N ₂ ve SF ₆ tez gaz geirgenlikleri	61
4.27. Çalışmada elde edilen sonuçların yazındaki veriler ile karşılaştırılması ...	62
4.28. Sıcaklığa karşı n-butan ve i-butan geçirgeliklerinin sıcaklıkla değişimi ...	65
4.29. n-butane/I-butane ideal seçiciliklerinin sıcaklıkla değişimi	65
4.30. 50/50 n-butan/i-butan karışım geçirgenliklerinin sıcaklıkla değişimi	66
4.31. 50/50 n-butan/i-butan seçiciliklerinin sıcaklıkla değişimi	66

TABLULAR LİSTESİ

3.1. Alumina tüpler üzerinde sentezlenen membranların sentez şartları.....	13
3.2. X-ışını kırınım cihazının çalışma şartları	16
3.3. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan parametreler	19
3.4. Gaz kromatograf çalışma parametreleri	19
4.1. Membran sentezinde kullanılan kompozisyon ve sentez koşulları.....	24
4.2. $S_{80}T_{16}H_{1536}E_{320}$ (C3) bileşimi ile sentezlenen membranların sentez şartları, kalınlık ve kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenlikleri.....	29
4.3. Birden fazla tabaka halinde sentezlenen membranların sentez şartları, kalınlık ve kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenlikleri.....	34
4.4. Her tabakanın sentezinden sonra membranların kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenliği	35
4.5. Farklı kompozisyonlarla sentezlenen membranların sentez şartları, kalınlık ve kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenlikleri.....	38
4.6. Membranların N_2 geçirgenlikleri ve N_2/SF_6 seçicilikleri	40
4.7. Membranların $n-C_4H_{10}$ geçirgenlikleri ve $n-C_4H_{10}/i-C_4H_{10}$ seçicilikleri.....	41
4.8. MFI tohum kristallerinin sentez sonuçları.....	48
4.9. Farklı miktarda tohum kullanılarak sentez edilen membranların tekraredilebilirliği	63

1. GİRİŞ

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metallerinin sulu aluminosilikatlarıdır [1]. Kristal yapılarında içerdikleri gözeneklerin birçok molekülün boyutuna yakın boyutta olması sebebiyle adsorpsiyon, kataliz ve membran uygulamalarında kullanılmaya uygun malzemelerdir. Zeolit membranlar ince, seçici bir zeolit tabaka ile daha kalın bir destek malzemenin üzerine oluşur. Bu yapıda ince zeolit tabaka membran özelliğini gösterirken, destek tabaka ince zeolit tabakasına mekanik destek sağlar ve ayırmaya ancak çok ufak bir etkisi vardır [2].

Yaygın olarak zeolit membranlar kesikli sistemlerde, otoklavlarda hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenirler. Bu yöntemde üzerinde membran büyütülecek olan destek malzeme otoklavdaki sentez çözeltisinin içine yerleştirilir. Sentez sıcaklığı genel olarak 150-200°C arasındadır. Kesikli sistemler büyük ölçekte üretime geldiğinde bazı sorunlara sebep olabilir ve bu yüzden yetersiz kalabilirler. Endüstriyel ölçekte kullanılan membranlar ufak bir hacme büyük yüzey alanı sığdırmak amacıyla monolit gibi karmaşık geometrilere sahiptirler. Bu tip membran geometrilerinde destek malzemenin her bölgesinde benzer sentez şartlarını sağlamak kolay değildir. Özellikle monolit ya da çok ince tüpler içeren yapılarda malzemenin tümünü sentez çözeltisiyle doldurmak bile zor olabilir. Buna ek olarak, çözeltide aynı zamanda oluşmakta olan kristallerin çökmesinden dolayı membran boyunca farklı kalınlıkta zeolit tabakalar oluşabilir.

Literatürde zeolit membranlar üzerine yayınlanmış çok çeşitli çalışma olmasına karşın, endüstriyel ölçekte zeolit membranları kullanan bir tek proses bulunmaktadır [3]. Kesikli sistemlere alternatif olarak bu çalışmada sürekli sistemler kullanılmıştır. Sürekli bir sistemde membran boyunca sentez koşullarının homojenliğinin daha iyi sağlanacağı, akıştan dolayı çok çeşitli ve karmaşık membran geometrilerinin kolaylıkla kullanılacağı düşünülmektedir. Sürekli sistemin bu avantajlarının yanında hammadde kullanımını azaltarak ekonomik avantajlar da sağlayabileceği düşünülmüştür. Yalnızca destek malzeme içinde akıtılacak miktar membran sentezi için yeterli olacağından, kesikli sisteme kıyasla daha az hammadde ile membran sentezi gerçekleştirilebilir.

Bu çalışmada, sürekli ve kesikli sistemlerde MFI tipi zeolit membranlar sentezlenmiş, sentezlenen membranlar X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve N₂/SF₆ ile n-bütan/izobütan seçicilikleriyle karakterize edilmiştir. MFI tipi membranlar sürekli sistemde tüp şekilli alumina destekler üzerinde hazırlandığı gibi, kesikli sistemde tüp ve disk şekilli destekler üzerinde de hazırlanmıştır. Çalışma sırasında sentez bileşiminin ve tohumlamanın membran morfolojisine etkisi de incelenmiştir.

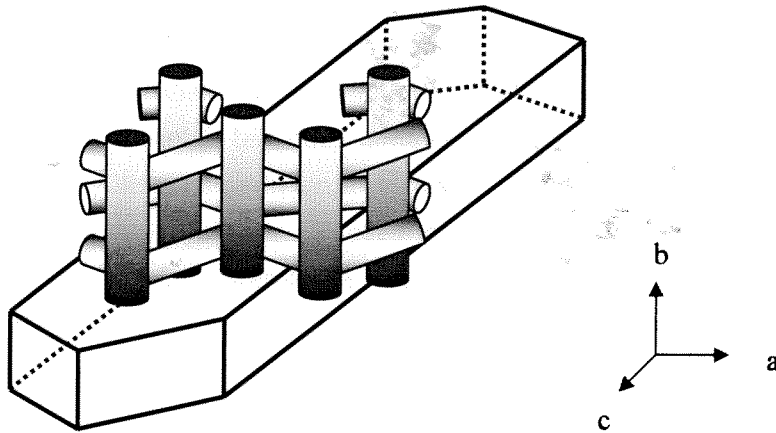
2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Zeolitlerin Tanımlanması ve Kristal Yapıları

Zeolit yapay olarak üretilebilen ve/veya doğal olarak bulunabilen geniş bir malzeme grubunun ismidir. Genel bir ifade ile zeolitler alkali ve/veya alkalın toprak bir metal içeren gözenekli ve sulu alüminyumsilikat kristalleri olarak tanımlanabilir [1]. Kristal yapıları, AlO_4 ve SiO_4 tetrahedrallerinin üç boyutlu bir ağ içerisinde birleşmesi ile oluşur. Kimi zeolit yapılarında her Al atomu için bir Si atomu varken (örneğin zeolit A), kimi zeolitlerde Al atomu sayısı Si atomu sayısının çok altında kalır, hatta silikalitte olduğu gibi hiç Al atomu içermeyebilir. Kristal yapıyı oluşturan bu tetrahedraller birincil yapı taşları olarak adlandırılır. Yapı içindeki Al atomundan kaynaklanan eksi yük alkali ve/veya alkaline toprak metal katyonu ile dengelenir. Bu metaller kısmen ya da tamamen ve tersinir olarak başka bir katyon ile değiştirilebilir [1].

Zeolitler gözenekli kristallerdir ve içerilerinde birbirlerini kesen kanallar bulunmaktadır. Bu kanallar birbirlerine dar pencerelerle bağlanmış kristal içerisinde ki geniş boşlukların peş peşe dizilmesi ile oluşmuştur.

Bir molekülün zeolit kristali içine girebilmesi için öncelikle boşlukları birbirine bağlayan pencerelerden geçmesi gerekir. Bu yüzden molekülün difüzyonuna direnç gösterecek olan bu pencerelerin boyu zeolit kristalini oluşturan gözeneklerin boyu olarak anılır. ZSM-5 kristallerinde biri zigzag diğeri ise düz iki kanal sistemi mevcuttur (Şekil 2.1). Zigzag kanalların pencere açıklığı 0.53×0.56 nm, düz kanallarınki ise 0.51×0.55 nm'dir.



Şekil 2.1. MFI kristali üzerindeki kanal sisteminin temsili çizimi

Uluslararası Zeolit Birliği (IZA) tarafından zeolitler yapılarına göre üç harfli bir kod sistemi ile sınıflandırılmıştır. Grup içindeki zeolitler birbirlerine benzer bir kristal yapıya sahiptirler. Buna göre MFI ismi topolojik olarak birbirine benzeyen yüksek silisli zeolitleri içerir. Silikalit ve ZSM-5 bu grubun iki üyesidir.

2.2. Zeolit membranların sentezi

Zeolitlerin makro-gözenekli destekler üzerinde iç içe geçmiş kristallerden oluşan ince bir film olarak üretilmesi ve bu malzemelerin membran olarak kullanılması son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır [9, 14]. Membran üretimi tohumlanmış ve tohumlanmamış destekler üzerinde yapılmaktadır. Son zamanlarda sıkça kullanılan tohumlama tekniği ile hem daha ince hem de yönelimli membranlar üretilebilmektedir [12, 31]. Bu da membran geçirgenliklerinin artmasını sağlamaktadır.

Membranlar genellikle statik ortamlarda tüp veya disk destekler üzerinde üretilmektedir [12-14]. Bu yöntemde kaplanacak yüzey alanı/kullanılan jel miktarı oranı genellikle çok düşük olduğu için ihtiyaçtan fazla kimyasal malzeme kullanılması gerekmektedir. Bazı araştırma grupları ise sentez jelini sadece tüpün içine koyarak membranları hazırlamaktadır [15]. Bu ise yüzeyin tamamının kesintisiz olarak kaplanabilmesi için birden fazla kere sentez yapılmasını gerekmektedir. Her iki durum da hem ekonomik hem de ekolojik olarak endüstriyel ölçütlerde sorunlara neden olacaktır.

Statik ortamda sentez, jelin ve oluşan kristallerin sentez sürecinde çökmesine ve membran kalınlığının membran boyunca değişiklikler göstermesine neden olabilmektedir. Zeolit kristallerinin destek malzemenin sadece yüzeyinde değil, gözenekleri içinde de büyümesi membran tabakanın kalınlığının bölgesel olarak değişiklikler göstermesine neden olmaktadır. Kalınlığı tek düze olmayan membranlarda stresin her noktada farklı olması, özellikle yüksek sıcaklıklarda yüzeyde çatlakların oluşmasına ve membranın işlevini yitirmesine neden olabilir. Zeolit membranlarla ayırımada adsorpsiyonun etkisinin difüzyondan fazla olduğu sistemlerde seçicilik membran kalınlığı ile değişebilmektedir. Kalınlığı tek düze olmayan membranların performansı bu tip sistemlerde düşebilmektedir.

2.3. Literatürde sürekli sistemde zeolite membrane sentezi üzerine yapılmış çalışmalar

Literatürde sürekli sistemde zeolite membran sentezi üzerine yakın zamanda yayınlanmış yalnızca birkaç makale bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, yaygın olarak kullanılan

otoklavda sentez sistemine eklemeler yapılarak, sentez çözeltisinin yenilenmesi veya devr-i daim edilmesi sağlanmıştır.

Pina ve çalışma arkadaşları [4] yarı-sürekli bir sistemde alumina tüplerin dış yüzeyinde zeolit NaA membranlar sentezlenmiştir. Bu çalışmada periyodik aralıklarla otoklavdaki sentez çözeltisinden 10 mL boşaltılıp otoklava yeni çözelti eklenmiştir. Toplam 5 saatlik sentez süresinde en sık yenileme hızı her 13 dakikada bir, en düşük yenileme hızı ise her 75 dakikada bir olarak uygulanmıştır. Hazırlanan zeolit NaA membranlar %10 su - %90 etanol karışımlarının pervaporasyon ile ayrılmasında kullanılmış, 94 ve 3603 arasında değişen ayırma faktörleri ve 2.2 – 3.8 kg/sa.m²'lik su akıları görülmüştür.

Richter ve çalışma arkadaşları [5] alumina tüp ve kılcalların dış yüzeyinde MFI tipi zeolit membranlar sentezlenmiştir. Bu çalışmada da Pina ve arkadaşlarının çalışmasında olduğu gibi sentez çözeltisi yenilenmiş, ancak bu çalışmada bu sürekli olarak yapılmıştır. 0.25 cm/s'lik bir hızla otoklav dışındaki bir rezervuardan otoklava yeni sentez çözeltisi pompalanarak, 150°C'de 72 saatte 30 µm kalınlığında membranlar sentezlenmiştir. Membranların H₂ geçirgenliğinin 4.0-4.7 x 10⁻⁷ mol/m².s.Pa, H₂/SF₆ seçiciliğinin ise 22-31 arasında olduğu belirtilmiştir.

Bu iki çalışmada membran sentezinin yapıldığı otoklavlarda sentez çözeltisi yenilenerek bir akış sağlanmıştır. Tsutsumi ve Satoshi'nin [6] çalışmasında ise sentez çözeltisi sürekli olarak üzerinde membran sentezlenen yüzey üzerinden akıtılıp sisteme geri döndürülmüş, yani bir devr-i daim sağlanmıştır. Bu çalışmada disk şekilli PTFE yüzeyler üzerinde zeolit A tabakalar sentezlenmiştir. Kesikli sistemde sentezlenen tabakalarda gmelinit, çabazit ve focasit gibi safsızlıklara rastlanırken, sürekli sistemde sentezlenen tabakalarda sadece zeolit A elde edilmiştir.

Zeolit membranların sentezinde akış içeren sistemlerin kullanılması çok yakın zamanda çalışılmaya başlanmış bir konudur. Literatürde henüz yalnızca birkaç çalışma bu şekilde sentez sistemlere değinmiş, şu ana kadar yüksek kalitede membranlar sentezlenememiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

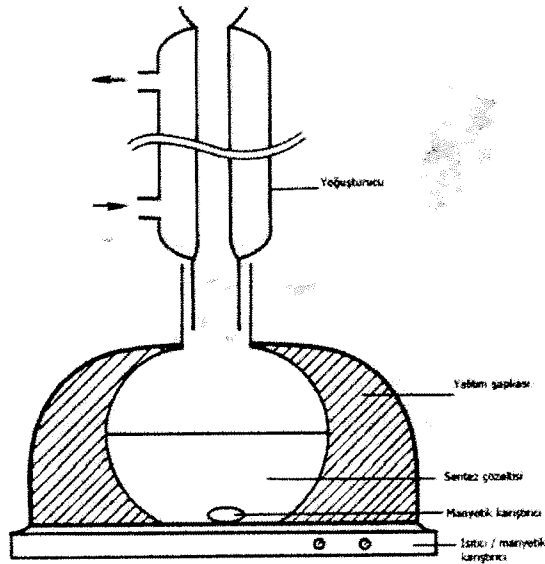
3.1. Sürekli sistemde sentezlenen membranlarda kullanılan tohum kristallerinin sentezi

3.1.1. Malzemeler

Tohum kristallerinin sentezinde, tetraetilortosilikat (TEOS, Merck, 98%), sodyum aluminat (Riedel-de-Haen, %45 Na₂O, %54 Al₂O₃, %1H₂O), tetrapropilamonyum hidroksit (TPAOH, Acros, suda ağırlıkça 25%) ve demineralize su kullanılmıştır.

3.1.2. Sentez yöntemi

Tohum kristalleri 1 Al₂O₃: 1.3 Na₂O: 80SiO₂: 9.9 TPAOH: 1630H₂O: 320EtOH (A₁N_{1.3}S₈₀T_{9.9}H₁₆₃₀E₃₂₀) bileşimindeki başlangıç çözeltisi kullanılarak sentezlenmiştir [S18]. Al₂O₃ ve Na₂O kaynağı olarak suda ağırlıkça %5'lik olarak hazırlanan sodyum aluminat çözeltisi kullanılmıştır. 100 gramlık bir sentez çözeltisinin hazırlanmasında 15.68 gram TPAOH (suda %25), 7.29 gram sodyum aluminat çözeltisi (suda %5) ve kalan su (44.00 gram) 33.03 gram TEOS üzerine belirtilen sırada eklenmiştir. Oluşan karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırılarak, başlangıçtaki iki fazlı karışım berrak bir çözelti haline getirilmiştir.



Şekil 3.1. Atmosfer basıncında çalışan sentez sistemi

MFI kristallerinin sentezi atmosfer basıncında çalışan bir sentez sisteminde ve ayrıca otoklavlarda da gerçekleştirilmiştir. Atmosfer basıncında çalışan sentez sistemi şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Atmosfer basıncında çalışan sistemde, 150 gramlık sentez çözeltisi 250 mL'lik bir cam balona yerleştirilmiş, cam balon da ısıtıcı-manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Sentez sırasında karışım manyetik karıştırıcı ile yavaşça karıştırılmıştır. Sentez çözeltisinin bulunduğu cam balonun tepesinde buharlaşan su ve etanolü yoğuşturmak için bir yoğuşturucu konulmuştur. Sentez sırasında, değişik zamanlarda bu yoğuşturucu kaldırılarak, bir pipetle 10'ar mL'lik numuneler alınmıştır. Sentez sırasında sıcaklık $80 \pm 2^\circ\text{C}$ olarak tutulmuştur. Isıtıcı sentez başlamadan önce çözeltiyi yaklaşık 80°C de tutacak şekilde ayarlanmış, numune alınması sırasında da karışımın sıcaklığı bir termometre ile ölçülmüştür.

Otoklavlarda yapılan sentezde, sentez karışımını içeren otoklavlar önceden 80°C 'ye ayarlanmış fırınlara yerleştirilmiş, sentez süresi sonunda fırından çıkarıldıktan sonra su ile soğutulduktan sonra açılarak ürün alınmıştır.

3.1.3. Ürün eldesi

Ürün olarak elde edilen karışımlar 640g büyüklüğünde bir ivme ile (6000 rpm) 30 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Çöken ürün saf su ile yıkandıktan sonra ikinci bir santrifüj yapılmıştır. Üstteki sıvı döküldükten sonra ürün 80°C 'de kurutulmuştur.

3.1.4. Yüzde verim ve kristalliğin saptanması

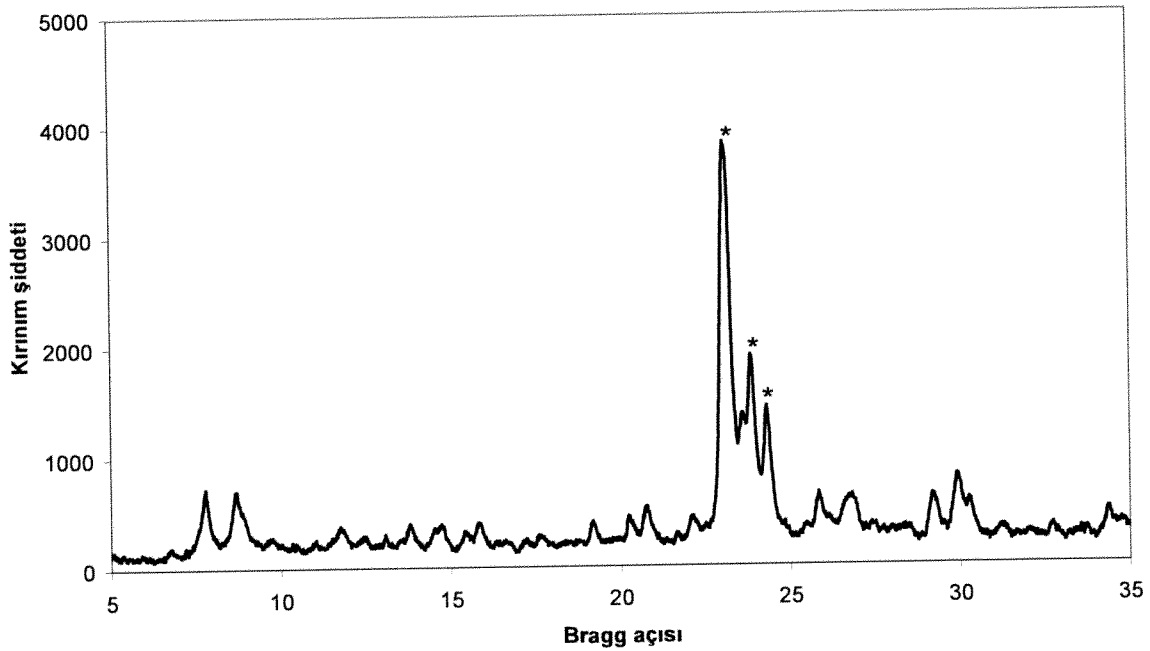
Kurutulmuş olan ürün yüzde verimin saptanması için tartılmıştır. Maksimum verim, sentez çözeltisindeki silikanın tamamı zeolite dönüşmüş olsaydı elde edilecek zeolit miktarı olarak tanımlanmıştır. Elde edilen ürün miktarı bu miktara oranlanarak yüzde verim bulunmuştur.

$$\% \text{Verim} = \frac{1 \text{ gram ürün çözeltisindeki katı ürün miktarı}}{1 \text{ gram sentez çözeltisinden elde edilecek maksimum ürün miktarı}} \times 100$$

Ürünlerde yüzde kristallik, MFI'ye ait X ışını kırınım deseninde $2\theta = 23^\circ, 24^\circ$ ve 24.5° 'deki üç tepenin (Şekil 3.2) kırınım şiddetleri baz alınarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{Kristallik} = \frac{\sum_{i=1}^3 I_i}{\left(\sum_{i=1}^3 I_i \right)_{\text{ref}}} \times 100$$

Bütün ürünler içinde bu üç tepenin kırınım şiddetleri toplamı en yüksek olan ürün %100 kristallikteki referans olarak belirlenmiş, diğer örneklerin kristallik derecesi de bu ürünün kırınım şiddetleri toplamına oranlanarak bulunmuştur.



Şekil 3.2. Örnek MFI X-ışını kırınım deseni ve yüzde kristallik hesabında kullanılan kırınım tepeleri (yıldızla gösterilmiş)

3.2. Sürekli ve kesikli sistemde alumina tüpler üzerinde membran sentezi

3.2.1. Malzemeler

Membran sentezinde, tetraetilortosilikat (TEOS, Merck, 98%) veya LUDOX-AS-30 kolloidal silika (Aldrich, suda ağırlıkça %30 kolloidal süspansiyon), sodyum aluminat (Riedel-de-Haen, %45 Na₂O, %54 Al₂O₃, %1H₂O), tetrapropilamonyum hidroksit (TPAOH, Acros, suda ağırlıkça 25%) ve demineralize su kullanılmıştır.

Membran desteği olarak, Pall Exekia'dan alınan α-alumina tüpler kullanılmıştır. Tüpler iç kısımda 200 nm boyunda gözeneklere sahip yaklaşık 30 µm'lik bir tabaka daha büyük

gözenekli bir duvardan oluşmaktadır. 0.7 cm iç çap, 0.15 cm duvar kalınlığına sahip olan tüpler 4.5 cm boyda kesilmiştir, kullanımdan önce 10 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş, 0.1 M HNO₃ çözeltisinde temizlenmiş, durulanmış ve kurutulmuştur.

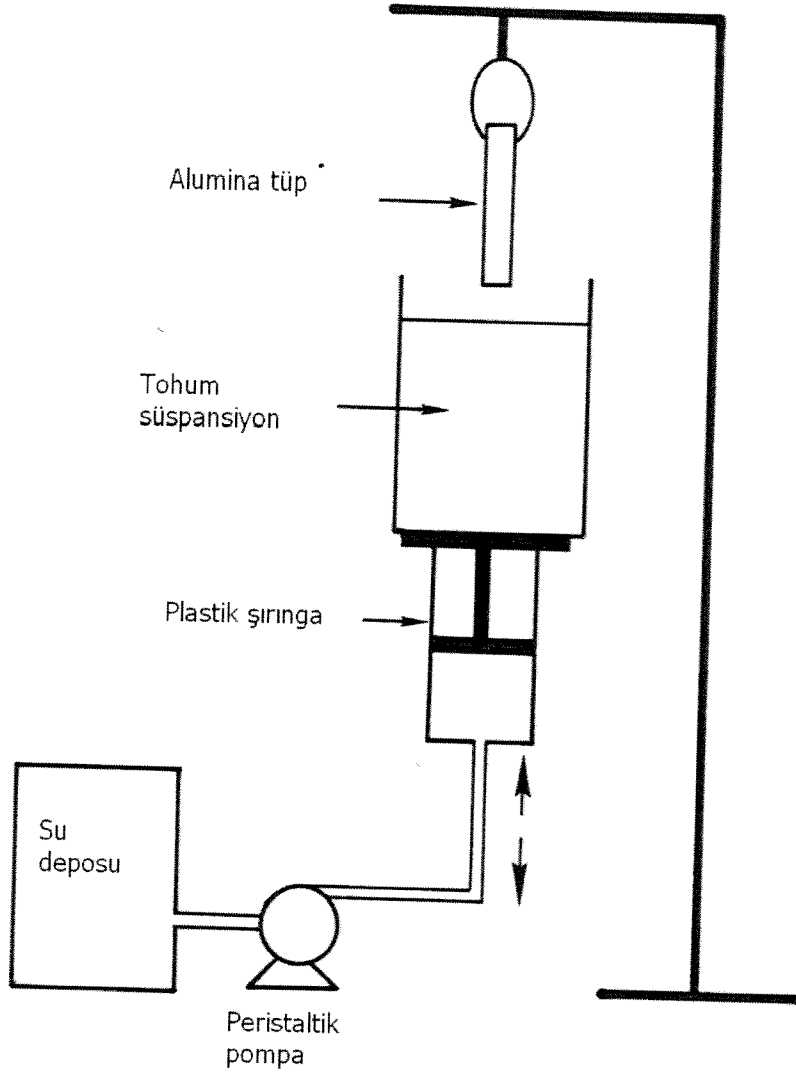
Temizlenen tüplerin uçlarından birer cm'lik bir bölge DUNCAN IN1001 Envision Glaze ile sırlanmıştır. Uçları sırla kaplanan tüpler oda sıcaklığında birkaç dakika kurutulduktan sonra 900°C'de bir saat boyunca tutularak sır sabitlenmiştir. Sırlama sonunda 2.5 cm uzunluğunda, 5.5 cm² yüzey alanına sahip bir membran bölgesi kalmıştır.

3.2.2. Tohumlama

Alumina tüpler, sentez öncesinde suda ağırlıkça %0.25'lik ZSM-5 süspansiyonuna daldırılarak tohumlanmıştır. Tohum kristalleri 1 Al₂O₃: 1.3 Na₂O: 80SiO₂: 9.9 TPAOH: 1630H₂O: 320EtOH bileşimindeki başlangıç çözeltisi kullanılarak, 80°C'de atmosfer basıncında, Bölüm 3.1'de anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır. Tohumlar pH'ı 8 olan suda amonyak çözeltisine konmuş, 30 dakika karıştırma, 10 dakika ultrasonik banyoda tutulma ve ardından yeniden 30 dakika karıştırma sonunda tohum süspansiyonu hazırlanmıştır.

Tohumlama sırasında tüpler süspansiyona çok yavaş bir hızda batırılmış, bu şekilde tüp yüzeyine tutunan tohumların düşmesini engellemek ve süspansiyonun hareketsiz kalmasını sağlamak amaçlanmıştır. Tohumlamanın yapıldığı düzenek Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Bu düzenekte tohum süspansiyonu bir beherin içinde plastik bir şırınganın üzerine yerleştirilmiştir. Tohumlanacak tüp ise sabit duracak şekilde üstten sarkıtılmaktadır. Şırıngaya yavaşça su pompalanarak tohum süspansiyonunun tüpe doğru yükseltilmiş, ardından da geri aşağı indirilmiştir. Arada pompa durdurularak tüp 10 dakika boyunca süspansiyon içinde tutulmuştur. Kullanılan tohum süspansiyonu miktarı yaklaşık 100 mL'dir. Süspansiyonun hareket ederkenki hızı 1-1.5 cm/saat olarak ayarlanmıştır. Tüpler iki kez tohumlandıktan sonra 150°C'de 4 saat tutulmuştur. Bu ısıl işlemin tohumların destek yüzeyine daha iyi tutunmasını sağlaması beklenmektedir [G13].



Şekil 3.3 Tohumlama düzeneği

3.2.3. Sürekli sistemde sentez

Membran sentezinde kullanılan sürekli sistem şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Bu sistemde 100 mL'lik cam bir balon içindeki sentez çözeltisi bir peristaltik pompa ile üzerinde membran büyütülecek olan tübün içinden akıtılmıştır. Sentez çözeltisini içeren balonun tepesinde bir yoğuşturucu bulunmaktadır. Membran Şekil 3.5'te gösterilen cam bir modül içinde dik olarak tutulmaktadır.

Sentez çözeltisinin bulunduğu rezervuar ve modül arasındaki hatlarda Platin katkılı silikon tüpler kullanılmıştır. Sistemde akış bir peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Pompa

rezervuar çıkışı ile membranın bulunduğu modül arasına yerleştirilmiştir. Bazı membranların sentezinde Şekil 3.4.a'daki çizimde gösterildiği gibi sentez çözeltisinin bulunduğu rezervuar ve membran modülü sentez sıcaklığında tutulan silikon banyosunun içine yerleştirilmiştir. Diğer membranlar silikon banyosu olmayan sistemde sentezlenmiştir (Şekil 3.4.b).

Membran sentezinde 0-1 Al₂O₃: 0-1.3 Na₂O: 80SiO₂: 9.9-30 TPAOH: 1380-4800 H₂O: 320EtOH bileşiminde başlangıç karışımları kullanılmıştır. Membran sentezinde de sentez çözeltileri, tohum kristallerinin sentezi için anlatılan prosedürle hazırlanmıştır.

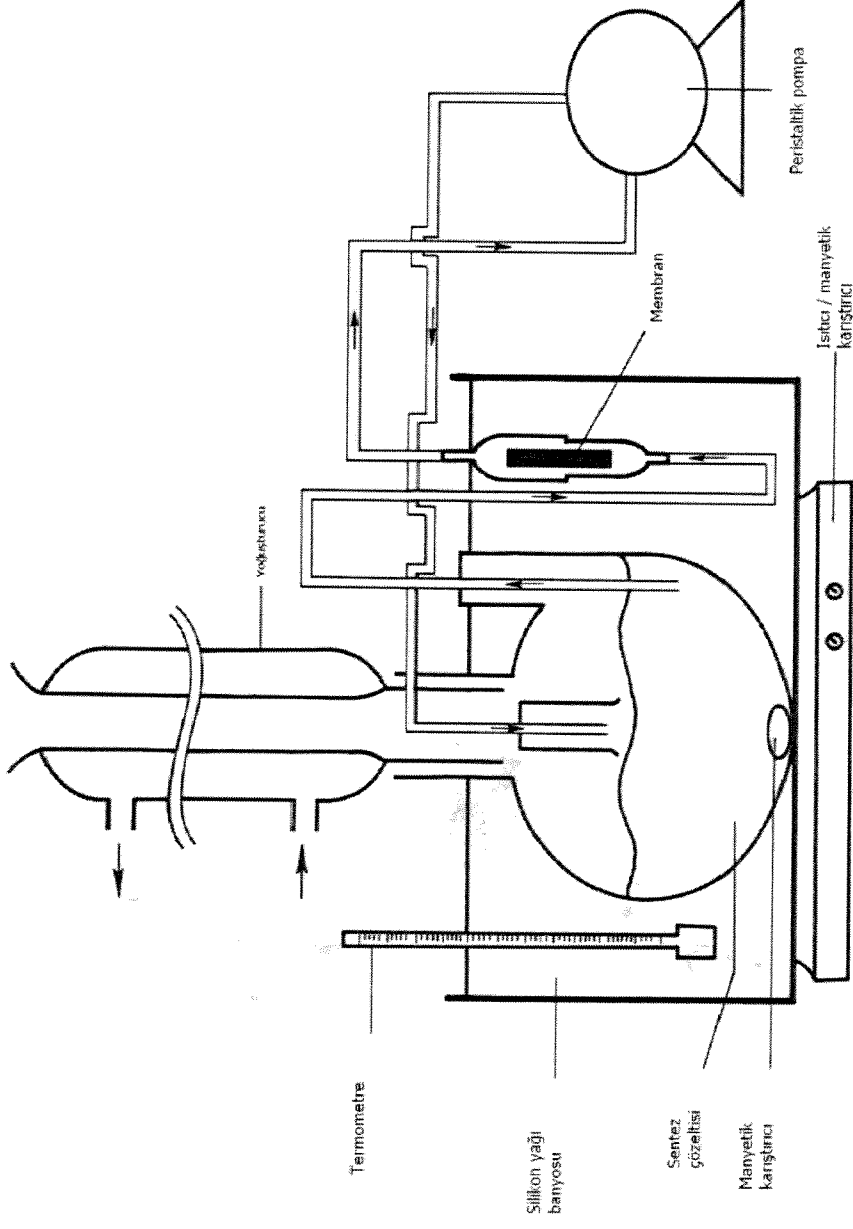
Sentezde 6 mL/dk ve 24 mL/dk akış hızları kullanılmıştır. Membranlar sentezden sonra yıkanmış ve 80°C'de kurutulmuştur. Sürekli sistemde sentezlenen membranlar Tablo 3.1'de sentez şartları ile birlikte verilmiştir. Membranlar 450°C'de 12 saat boyunca hava ortamında kalsine edilmiştir. Isıtma hızı 0.6°C/dk, soğuma hızı da ortalama 0.6°C/dk'dır. Kalsinasyon işlemi sırasında sentezde kullanılan şablon molekül yakılarak zeolit gözenekleri açılmıştır.

PZÇ89, PZÇ90, PZÇ94 ve PZÇ95'in sentezi sırasında rezervuardaki sentez çözeltisinden değişik zamanlarda bir pipetle numuneler alınmış, toz sentezinde yapıldığı gibi 640 g ivmesi ile santrfüj edilmiş, kurutulmuş ve farklı sentez bileşimlerinde zamana karşı kristallik ve verim incelenmiştir. S₈₀T_{9.6}H₁₃₈₀E₃₂₀ (PZC94) ve S₈₀T_{9.8}H₄₈₀₀E₃₂₀ (PZC89) başlangıç bileşiminden elde edilen ürünler 30 dakika, S₈₀T₁₆H₁₅₃₆E₃₂₀ (PZC90) başlangıç bileşiminden elde edilen ürünler 60 dakika, S₈₀T₃₀H₁₃₈₀E₃₂₀ (PZC95) başlangıç bileşiminden elde edilen ürünler 90 dakika santrfüj edilmiştir.

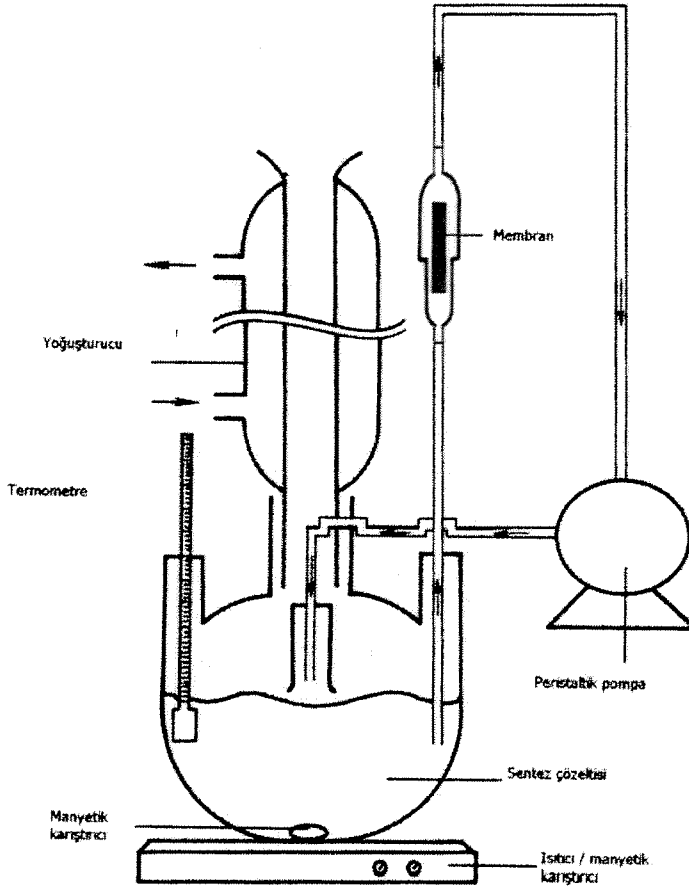
3.2.4. Kesikli sistemde membran sentezi

Otoklavlarda, kesikli bir sistemde de membranlar sentezlenmiştir. Kesikli sistemde sentezlenen membranlar da Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Bu membranların sentezinde 30 mL kapasiteli otoklavlar kullanılmıştır. Tüpler otoklavlara dik olarak yerleştirilmiştir.

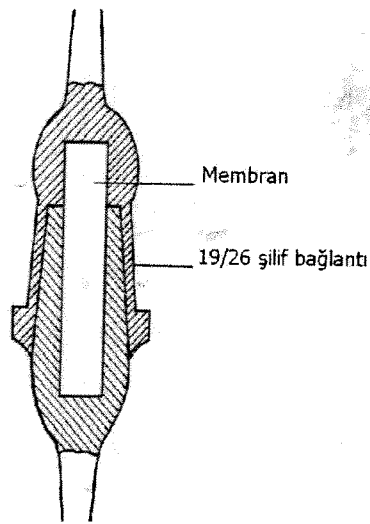
Membranlar 450°C'de 12 saat boyunca hava ortamında kalsine edilmiştir. Isıtma hızı 0.6°C/dk, soğuma hızı da ortalama 0.6°C/dk'dır. Kalsinasyon işlemi sırasında sentezde kullanılan şablon molekül yakılarak zeolit gözenekleri açılmıştır.



Şekil 3.4. (a) Silikon yağı banyosu içeren sürekli sentez düzeneği



Şekil 3.4. (b) Silikon yağı banyosu içermeyen sürekli sentez düzeneği



Şekil 3.5. Sentez sırasında kullanılan membran modülü

Tablo 3.1. Alumina tüpler üzerinde sentezlenen membranların sentez şartları

Membran	Kompozisyon ^a	Sentez ortamı	Silika kaynağı	Sentez sıcaklığı (°C)	Sentez süresi (h)	Tabaka sayısı	Akış hızı (mL/dk)
PZC89	S ₈₀ T _{9,8} H ₄₈₀₀ E ₃₂₀	Sürekli	TEOS	85 ^b	124	1	6
PZC90	S ₈₀ T ₁₆ H ₁₅₃₆ E ₃₂₀	Sürekli	TEOS	80 ^b	72	1	6
PZC94	S ₈₀ T ₃₀ H ₁₃₈₀ E ₃₂₀	Sürekli	TEOS	80 ^b	72	1	6
PZC95	S ₈₀ T _{9,6} H ₁₃₈₀ E ₃₂₀	Sürekli	TEOS	80 ^b	114	1	6
PZC85-III	A ₁ N _{1,3} S ₈₀ T _{9,9} H ₁₆₃₀ E ₃₂₀	Sürekli	TEOS	80 ^b	3 X 72	3	6
PZC97-III	S ₈₀ T ₁₆ H ₁₅₃₆ E ₃₂₀	Sürekli	TEOS	80 ^b	3 X 72	3	6
PZC98-III	S ₈₀ T ₁₆ H ₁₅₃₆ E ₃₂₀	Sürekli	TEOS	80 ^c	76 + 101 + 93	3	6
PZC100	S ₈₀ T ₁₆ H ₁₅₃₆ E ₃₂₀	Sürekli	LUDOX	95 ^c	72	1	6
PZC101	S ₈₀ T ₁₆ H ₁₅₃₆ E ₃₂₀	Sürekli	LUDOX	95 ^c	72	1	24
PZC86-II	A ₁ N _{1,3} S ₈₀ T _{9,9} H ₁₆₃₀ E ₃₂₀	Kesikli	TEOS	80	2 x 72	2	-
PZC91-II	A ₁ N _{1,3} S ₈₀ T _{9,9} H ₁₆₃₀ E ₃₂₀	Kesikli	TEOS	80	2 x 72	2	-
PZC99	S ₈₀ T ₁₆ H ₁₅₃₆ E ₃₂₀	Kesikli	LUDOX	95	72	1	-

^a A: Al₂O₃, N: Na₂O, S: SiO₂, T: TPAOH, H: H₂O, E: C₂H₅OH

^b Şekil 3.4.(b)'deki sentez düzeneği kullanıldı

^c Şekil 3.4.(a)'daki sentez düzeneği kullanıldı

3.3. Vakumla tohumlama ile alumina diskler üzerinde MFI tipi membran sentezi

3.3.1. Tohum kristallerinin sentezi

MFI tipi (ZSM-5 ve silikalit-1) tohum kristalleri berrak başlangıç çözeltilerinden sentez edilmiştir. Sentez çözeltileri hazırlanmasında silika kaynağı olarak tetraetilortosilikat (TEOS, 98% Aldrich), şablon molekül olarak tetrapropilamonyum hidroksit (TPAOH, 25wt%, Acros Organics), alumina kaynağı olarak sodyum aluminat (55% Al₂O₃, 44% Na₂O, 1% H₂O, Riedel de Haen), sodyum kaynağı olarak sodyum hidroksit (97% NaOH, 1.98% H₂O, Merck) ve demineralize su kullanılmıştır.

Tohum kristallerinin sentezi iki farklı başlangıç bileşimi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mikron boyuttaki tohum kristalleri TPAOH:9.80SiO₂:0.025Na₂O:0.019Al₂O₃:602.27H₂O:39.16C₂H₅OH (C6) başlangıç bileşimi ile mikron-altı boyuttaki kristaller ise TPAOH:8.17SiO₂:0.08Na₂O:162.09H₂O:32.68C₂H₅OH (C7) başlangıç bileşimiyle hazırlanmıştır.

Sentez çözeltileri polipropilen kaplarda hazırlanmıştır. Su ile seyreltilen TPAOH'a TEOS eklenmiştir. Hazırlanan bu çözeltiye NaAlO₂ çözeltisi (0.54 wt%) veya NaOH (1.4 wt%) çözeltilisinin eklenmesiyle sentez çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan sentez çözeltisi yaşlandırma ve TEOS'un hidrolizi için oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma C6 başlangıç bileşimi için 24 saat, C7 başlangıç bileşimi için 45 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda karışım homojen hale gelmiştir ve berrak başlangıç çözeltisi elde edilmiştir.

Sentezler içerisinde teflon kap bulunan kendinden basınçlı çelik kaplarda gerçekleştirilmiştir. Berrak sentez çözeltisi teflon kaplara doldurulduktan sonra önceden ısıtılmış fırınlarda sentez gerçekleştirilmiştir. Sentezler C6 başlangıç bileşimi ile 130 °C ve 24 ile 46 saatte, C7 başlangıç bileşimi ile ise 91 °C ve 24 saatte gerçekleştirilmiştir.

Sentez sonunda otoklavlar fırından alınmış ve soğuk çeşme suyu ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen ürün 10 dakika süresince 640g hızında santrifüje tabii tutularak çöktürülmüş ve aynı işlem birkaç kez tekrar edilerek ürün yıkanmıştır. Bu işlemin ardından ürün 80°C'de kurutulmuştur.

3.3.2. Alumina Disklerin tohum ile kaplanması

Makro gözenekli α -alumina diskler destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Alumina disklerin bir yüzü oda sıcaklığında vakumla tohumlama tekniği ile zeolit kristalleri ile kaplanmıştır. Tohumlama düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Düzenek 2 adet poliimid tüp, lastik conta, vakum pompası ve cam erlenden oluşmaktadır.

Alumina disk lastik conta içine sıkıştırıldıktan sonra tohumlama düzeneği içine yerleştirilmiştir. Lastik contanın iç ve dış çapı sırasıyla 21 ve 32 mm ve kalınlığı 2.4 mm'dir. Tohumlama düzeneği içindeki alumina disk üzerine belli miktarda tohum süspansiyonu pipet ile boşaltılmıştır. Disk üzerindeki tohum miktarı tohum süspansiyonu miktarı ile ayarlanmaktadır. Tohum ve süspansiyon miktarı ile çökme süresi Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

0.05% derişiminde tohum süspansiyonu 0.05 g zeolit kristalinin 99.95g suya katılması ile hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılan tohum süspansiyonu ultrasonik banyoda 20 dakika tutulmuştur. Belli bir miktarı tohumlama için kullanılan süspansiyon, içerisindeki kristallerin çökmesini engellemek için manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılmıştır.

Üzerine tohum süspansiyonu dökülen disk tohum kristalleri çökünceye kadar düzenek içerisinde bekletilmiştir. Bu sırada suyun bir kısmı diskten süzölmüş geri kalan su ise vakum pompasının ile alınmıştır. Böylece tohum kristalleri disk yüzeyini kaplamıştır. Tohumla kaplanan disk düzeneden çıkarılmış ve 150°C'deki fırında 4 saat boyunca kurutulmuştur. Böylece tohum kristallerinin disk yüzeyi üzerinde tutunmaları sağlanmıştır.

3.3.3. Alumina diskler üzerinde MFI tipi membranların hidrotermal sentezi

MFI tipi membran sentezi mikron boyutta tohum kristallerinde sentezinde kullanılan C1 başlangıç bileşimi ile gerçekleştirilmiştir. Sentez çözeltisinin hazırlanmasında takip edilen yol detaylı olarak Bölüm 3.1'de verilmektedir.

Sentezler teflon kap içeren kendinden basınçlı kaplarda gerçekleştirilmiştir. Her bir teflon kaba dik pozisyonda biri altta diğeri üstte duran iki adet alumina disk yerleştirilmiştir. Ardından teflon kaplar %80'ni dolacak şekilde berrak sentez çözeltisi ile doldurulmuştur. Sentezler 130°C ve 24 saatte gerçekleştirilmiştir. Disk yüzeyi üzerindeki tohum miktarı ise 0, 2, 3.5, 12 ve 24 mg olarak değiştirilmiştir.

Sentez sonunda otoklavlar fırından çıkarılıp oda sıcaklığına soğutulmuştur. Otoklavdan çıkarılan diskler demineralize su ile yüzeylerindeki suyun pH'ı 7 oluncaya kadar yıkanmıştır.

3.4. Membranların karakterizasyonu

3.4.1. Faz tanımlaması

Faz tanımlaması Philips PW 1729 X-ışını kırınım cihazı ile yapılmıştır. Membranların analizinde, tüpler kırılarak iç yüzeyleri incelenmiştir. X-ışını kırınım cihazının çalışma şartları Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. X-ışını kırınım cihazının çalışma şartları

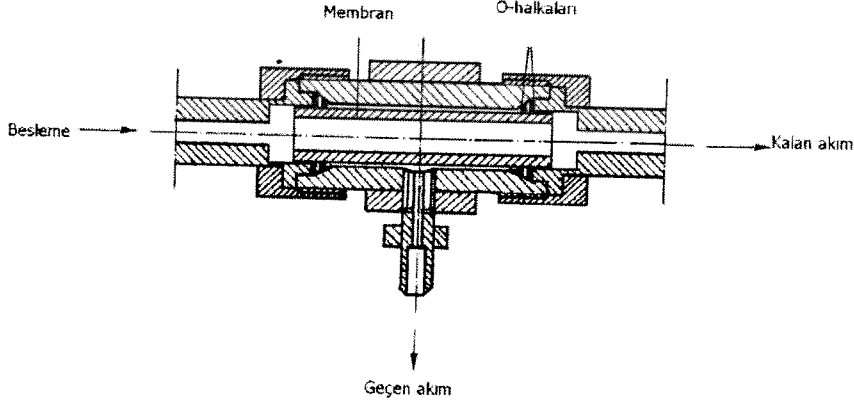
	Toz numune	Membran
Tüp	Cu	Cu
Filtre	Ni	Ni
Voltaj (kV)	30	40
Akım (mA)	24	30
Tarama hızı ($^{\circ}2\theta/s$)	0.1	0.1
Zaman sabiti (s)	1	1
Yarık (mm)	0.2	0.2

3.4.2. Membran morfolojisinin analizi

Membranların morfolojisi JEOL JSM-6400 marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Kullanılan ivmelendirme voltajı 20 kV'tur. Numuneler analiz öncesinde altınla kaplanmıştır.

3.4.3. Gaz geçirgenlik ölçümleri

Gaz geçirgenlik ölçümlerinde Şekil 3.6'da gösterilen membran modülü kullanılmıştır. Modülde O-halkaları ile besleme tarafından geçen tarafına sızıntı olması engellenmiştir.



Şekil 3.6. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan membran modülü

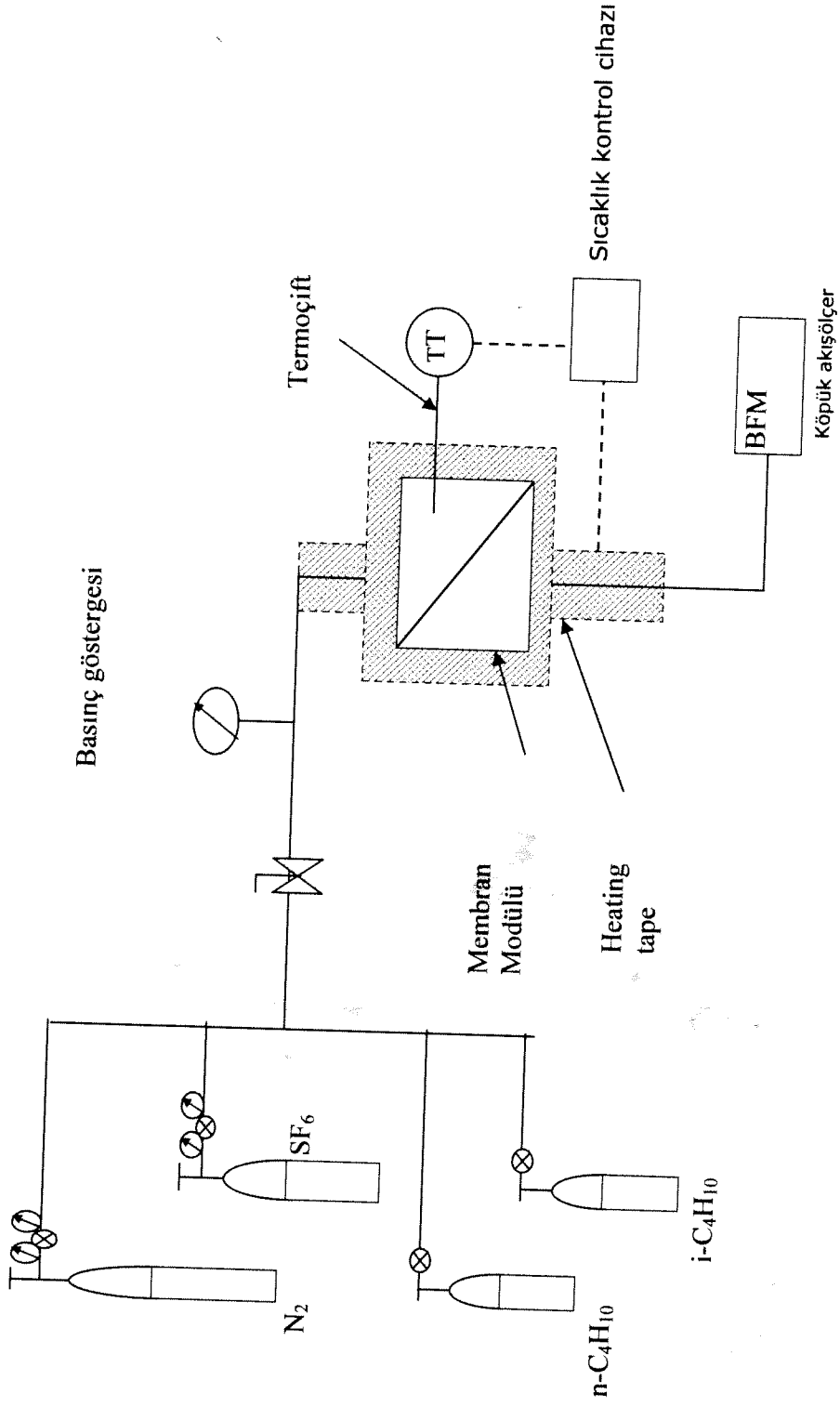
3.4.3.1. Tek gaz geçirgenlik ölçümleri

Membranlar sentezlendikten sonra kalsine edilmeden N_2 geçirgenlikleri ölçülmüştür. Bu destek yüzeyinin ne ölçüde kesintisiz bir zeolit tabaka ile kaplı olduğu hakkında bir fikir edinmek için kullanılan bir yöntemdir [L50, A98]. Şablon molekül sentez sonrasında zeolit gözeneklerinin içinde bulunduğundan, sürekli bir zeolit tabakasının gaz geçirgenliğinin sıfıra yakın olması beklenmektedir.

Membranlar kalsine edildikten sonra N_2 , SF_6 , n-bütan ve izobütan tek gaz geçirgenlikleri ölçülmüş, N_2/SF_6 ve n-bütan/izobütan seçicilikleri hesaplanmıştır. N_2 ve SF_6 geçirgenlikleri sadece oda sıcaklığında, n-bütan ve izobütan seçicilikleri ise oda sıcaklığının yanında $100^\circ C$, $150^\circ C$ ve $200^\circ C$ 'de ölçülmüştür. Geçirgenlik ve ideal seçicilik aşağıdaki denkliliklerde belirtildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{Geçirgenlik} = \frac{\text{Molar akı}}{\text{Membranın giriş ve çıkışı arasındaki basınç farkı}}$$

$$\text{İdeal seçicilik}_{A/B} = \frac{A' \text{ nin geçirgenliği}}{B' \text{ nin geçirgenliği}}$$



Şekil 3.7. Tek gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı düzenek

Tek gaz geçirgenlik ölçümleri, sabit basınç-değişken hacim metodu ile yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı düzenek Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Geçen akımın basıncı atmosferik basınç (0.9 atm) iken besleme tarafının basıncı da 1.9 atm olarak ayarlanmış ve geçen akımın akış hızı köpük akışölçer ile ölçülmüştür.

3.4.3.2. Çift gaz geçirgenlik ölçümleri

Membranlar aynı zamanda bütan karışımlarını ayırmada da kullanılmıştır. Ölçümler, %50-%50 n-bütan-izobütan karışımları ile, oda sıcaklığında, 100°C, 150°C ve 200°C'de yapılmıştır. Geçen akımın basıncı atmosferik basınç (0.9 atm) iken besleme tarafının basıncı geri basınç vanaları ile 1.9 atm olarak ayarlanmıştır. Beslemedeki n-bütan ve izobütan akışı kütle akış kontrol cihazları ile ayarlanmış, geçen ve kalan akımların akış hızları köpük akışölçerler ile ölçülmüştür. Geçen tarafın bileşimi sisteme bağlı Varian CP-3800 gaz kromatograf ile ölçülmüştür. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan parametreler ve gaz kromatografin çalışma şartları sırasıyla Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te gösterilmiştir. Çift gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı sistem şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan parametreler

Membranın girişi ile çıkışı arasındaki basınç farkı	1 bar
Geçen akımın basıncı	0.9 bar
Sıcaklık	Oda sıcaklığı-100°C-150°C-200°C
Besleme akış hızı	40 mL/dk
Beslem bileşimi	Ağırlıkça %50 n-C ₄ H ₁₀ - %50 i-C ₄ H ₁₀

Table 3.4. Gaz kromatograf çalışma parametreleri

Kolon	Chromosorb WHP 80-100 mesh
Kolon sıcaklığı	30°C
Vana sıcaklığı	50°C
Dedektör	TCD
Dedektör Sıcaklığı	100°C
Numune akış hızı	50 mL/dk
Referans akış hızı	30 mL/dk
Kolon basıncı	10.0 psi

Tek gaz geçirgenlik ölçümleri, sabit basınç-değişken hacim metodu ile yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı düzenek Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Geçen akımın basıncı atmosferik basınç (0.9 atm) iken besleme tarafının basıncı da 1.9 atm olarak ayarlanmış ve geçen akımın akış hızı köpük akışölçer ile ölçülmüştür.

3.4.3.2. Çift gaz geçirgenlik ölçümleri

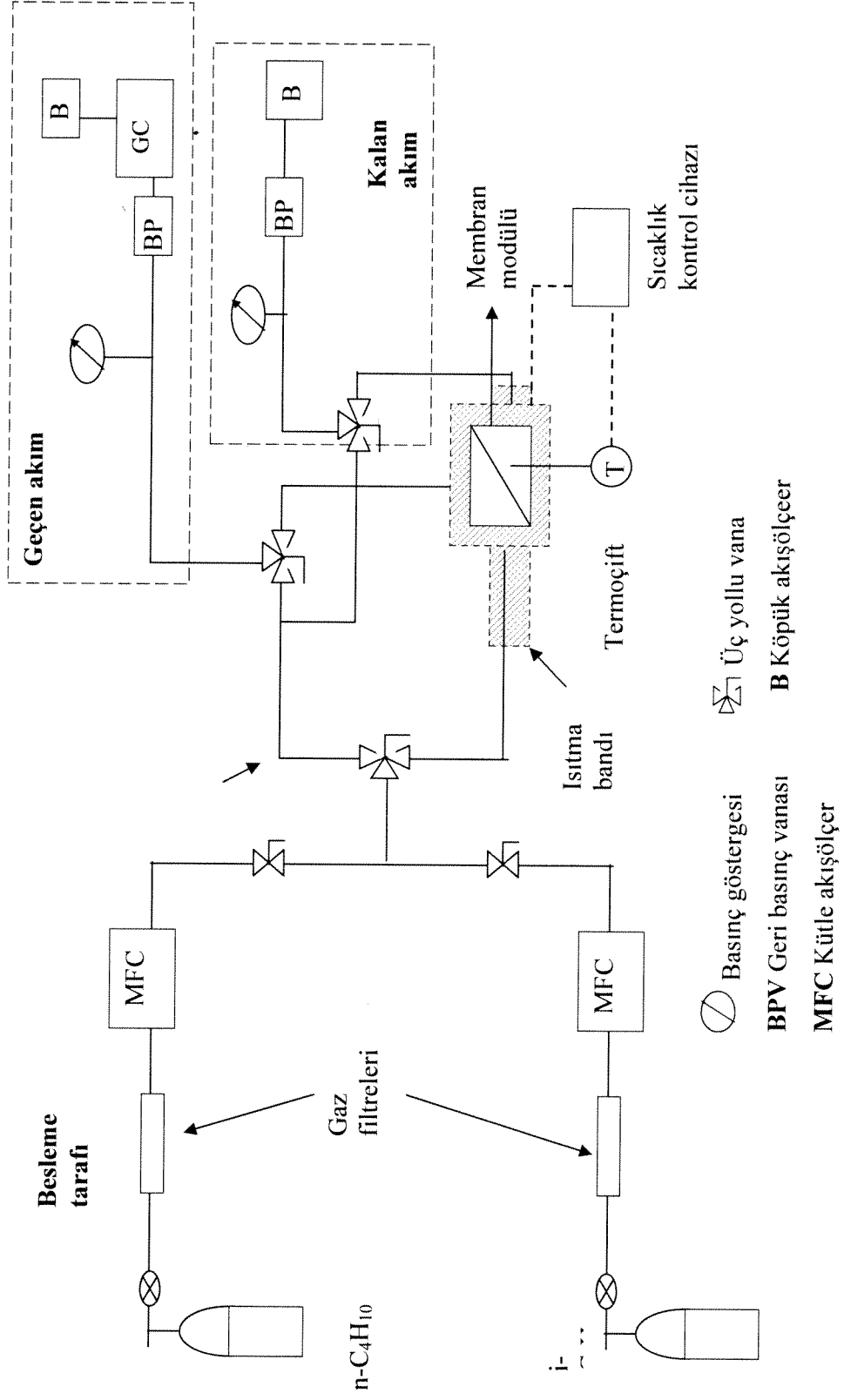
Membranlar aynı zamanda bütan karışımlarını ayırmada da kullanılmıştır. Ölçümler, %50-%50 n-bütan-izobütan karışımları ile, oda sıcaklığında, 100°C, 150°C ve 200°C'de yapılmıştır. Geçen akımın basıncı atmosferik basınç (0.9 atm) iken besleme tarafının basıncı geri basınç vanaları ile 1.9 atm olarak ayarlanmıştır. Beslemedeki n-bütan ve izobütan akışı kütle akış kontrol cihazları ile ayarlanmış, geçen ve kalan akımların akış hızları köpük akışölçerler ile ölçülmüştür. Geçen tarafın bileşimi sisteme bağlı Varian CP-3800 gaz kromatograf ile ölçülmüştür. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan parametreler ve gaz kromatografin çalışma şartları sırasıyla Tablo 3.3 ve Tablo 3.4'te gösterilmiştir. Çift gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı sistem şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan parametreler

Membranın girişi ile çıkışı arasındaki basınç farkı	1 bar
Geçen akımın basıncı	0.9 bar
Sıcaklık	Oda sıcaklığı-100°C-150°C-200°C
Besleme akış hızı	40 mL/dk
Beslem bileşimi	Ağırlıkça %50 n-C ₄ H ₁₀ - %50 i-C ₄ H ₁₀

Table 3.4. Gaz kromatograf çalışma parametreleri

Kolon	Chromosorb WHP 80-100 mesh
Kolon sıcaklığı	30°C
Vana sıcaklığı	50°C
Dedektör	TCD
Dedektör Sıcaklığı	100°C
Numune akış hızı	50 mL/dk
Referans akış hızı	30 mL/dk
Kolon basıncı	10.0 psi



Şekil 3.8: Çift gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı düzenek

4. SONUÇLAR

4.1. SÜREKLİ SİSTEMDE TÜP ŞEKLİ ALUMİNA DESTEKLER ÜZERİNDE MEMBRAN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

4.1.1. Tohum kristallerinin sentezi

Tohum MFI kristalleri $A_1N_{1.3}S_{80}T_{9.9}H_{1630}E_{320}$ [30] bileşimindeki başlangıç çözeltilisinden, 80°C'de ve atmosferik basınçta sentezlenmiştir. Sentez sırasında 150 mL'lik sentez çözeltilisinden 10'ar mL'lik örnekler alınarak ürün eldesi ve bu ürünlerin kristalliği zamana karşı incelenmiştir.

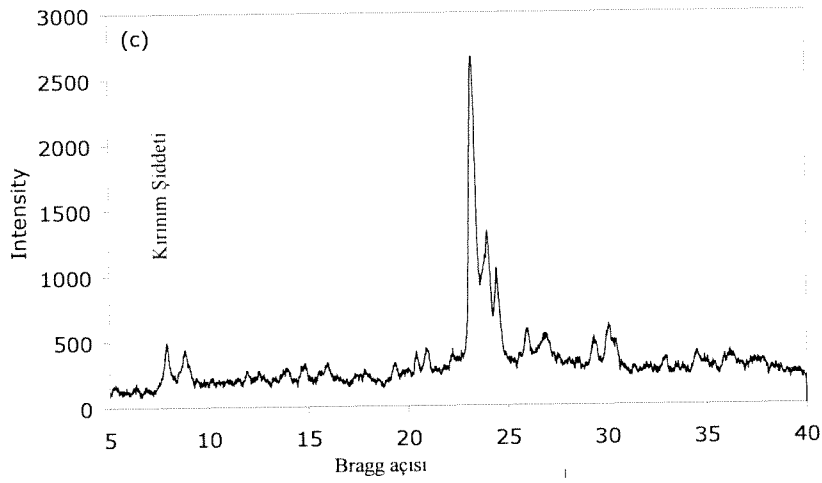
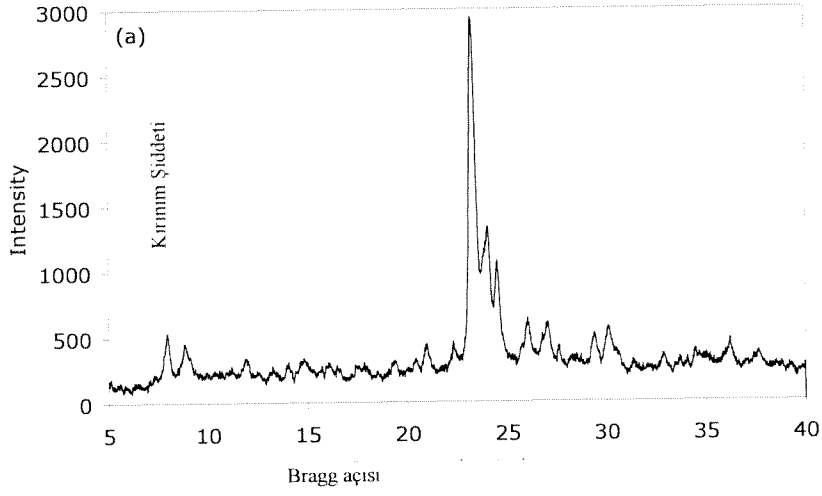
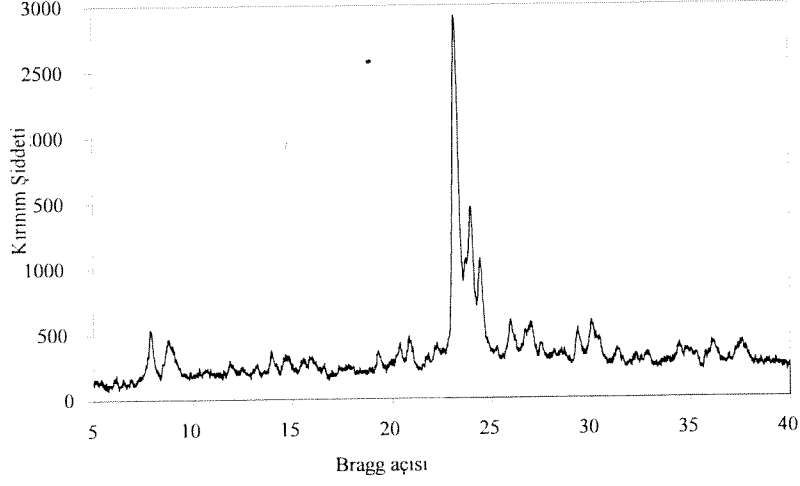
Aynı bileşim kullanılarak 80°C'de otoklavlarda da MFI tipi zeolit sentezlenmiş, farklı zamanlarda örnekler alınarak ürün eldesi ve kristalliği incelenmiştir.

Her iki sistemde de yaklaşık 45 saat sonunda katı ürün elde edilmeye başlanmıştır. Elde edilen ürünlerin tümü MFI'dir. Sentezin başlangıcından itibaren üç farklı zamanda elde edilen ürünün X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Atmosfer basıncında çalışan sistemde 98 saatte elde edilen ürün membran sentezinde toz olarak kullanılmıştır.

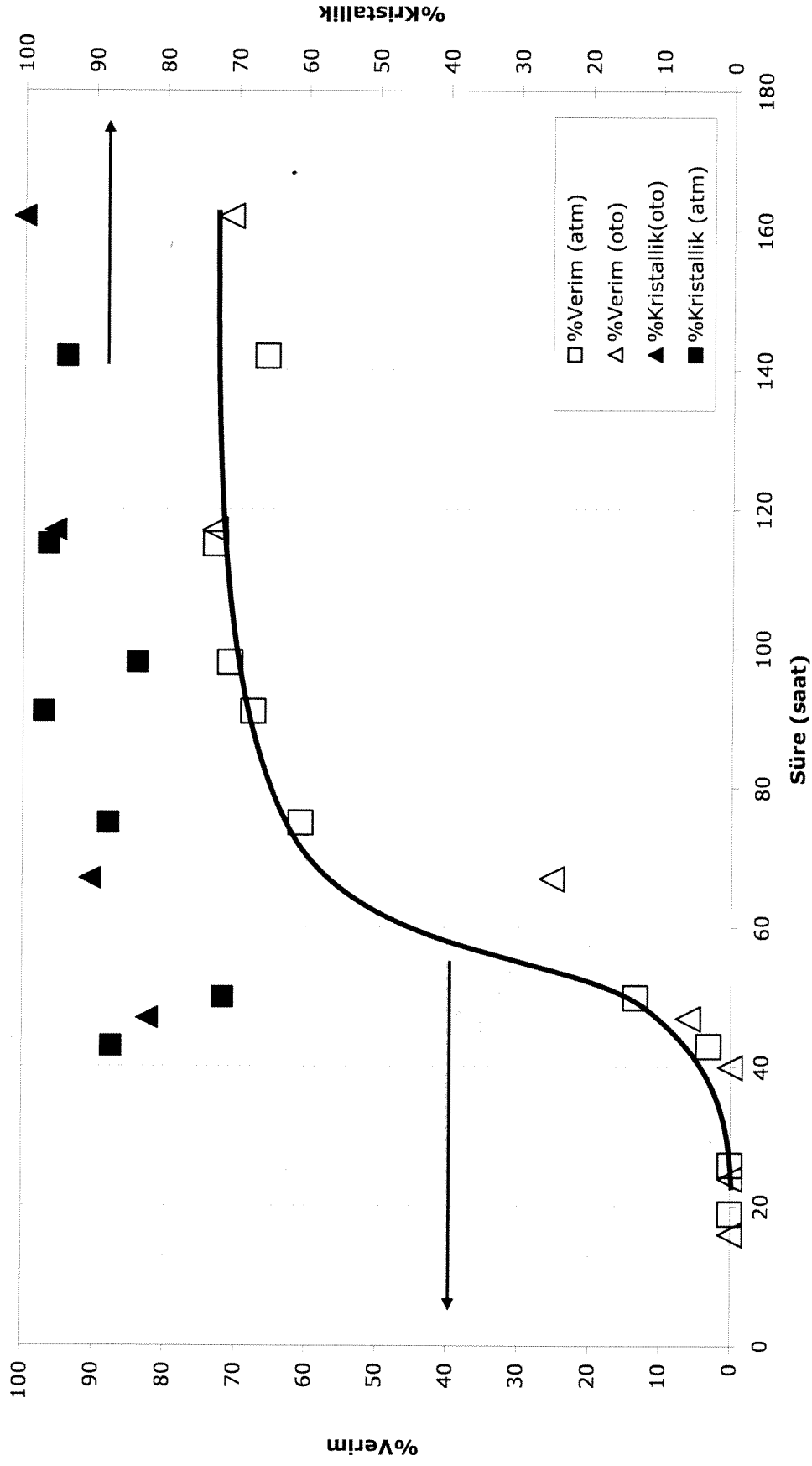
Şekil 4.2'de atmosfer basıncında çalışan sistemde ve otoklavlarda elde edilen ürünlerde zamana karşı verim ve kristalliğin değişimi gösterilmektedir. Her iki sistemde de verim S şekilli bir eğri üzerinde artmakta ve yaklaşık 100 saat sonunda %70'lik bir verime ulaşmaktadır. İki sistemde zamana karşı verimin artışının benzer özellikler göstermesi bu sistemlerde kristalleşme davranışının benzer olduğuna işaret etmektedir.

Sentez çözeltilisinden katı ürün elde edilmeye başladığından sentezin sonuna kadar elde edilen ürünlerin tümü yüksek kristallikte MFI'dir. Genel olarak zeolit sentezinde, ve MFI sentezinde de daha sık olarak görülen kristalleşme davranışı başlangıçtan beri elde edilen katı üründe zamanla kristalliğin artmasıdır [34, 35, 36]. Bu sistemlerle bu çalışmada kullanılan sentez sistemi arasındaki temel fark bu çalışmada sentezin berrak çözeltilerden sentezlenmesidir.

Benzer bir gözlem Gora ve çalışma arkadaşları [10] tarafından da yapılmıştır. Berrak çözeltilerden silika kaynağı olarak TEOS kullanarak silikalit membran sentezleyen Gora ve arkadaşları, TEOS hidroliz sonucunda sentez sistemine monomerik silika sağladığı için zeolitlerin homojen bir çözeltiden büyüdüğünü ve bu sebepten de bu sistemlerde elde edilen ürünlerin yüksek kristallikte olduklarını belirtmişlerdir.



Şekil 4.1. 43 saat (a), 91 saat (b) ve 115 saatte (c) sentezlenen toz MFI'nin X-ışını kırınım desenleri



Şekil 4.2. Atmosfer basıncında çalışan sistemde ve otoklavlarda elde edilen MFI tipi zeolitın zamana karşı verim ve kristallığın değişimi

4.1.2. Membran sentezi sırasında elde edilen toz MFI kristallerinin karakterizasyonu

Farklı kompozisyonlarla sentezlenen MFI membranların sentezi sırasında sentez çözeltilerinden farklı zamanlarda örnekler alınarak zamana karşı verim ve kristalliğin değişimi incelenmiştir. Kullanılan kompozisyonlar Tablo 4.1'de belirtilmiştir. Sentezlerin tümünde silika kaynağı olarak TEOS kullanılmıştır.

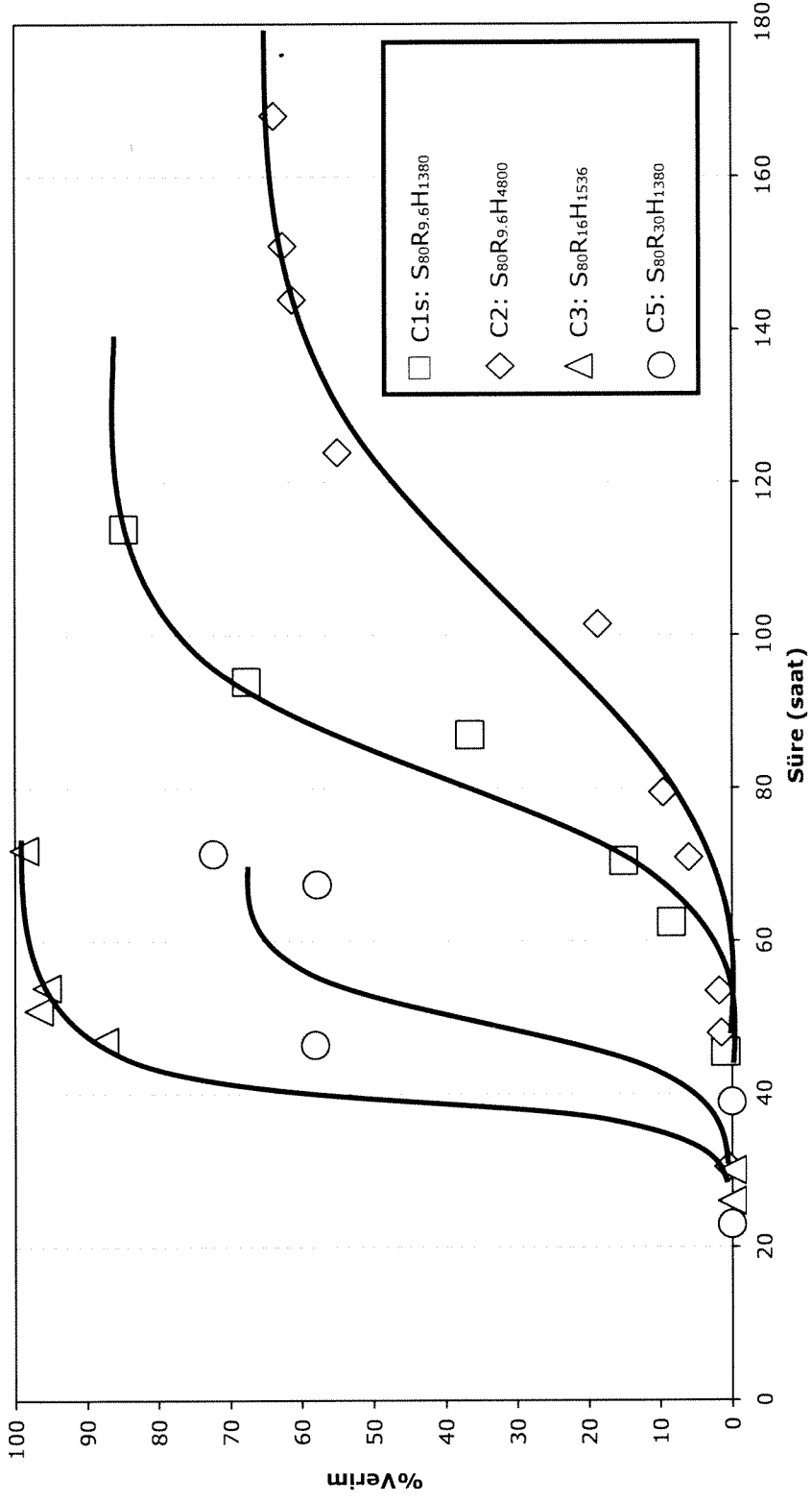
Tablo 4.1. Membran sentezinde kullanılan kompozisyon ve sentez koşulları

Kompozisyon kodu	Silika kaynağı	TPAOH	SiO ₂	H ₂ O	EtOH	EtOH mol%	Sentez çözeltilerinin kaynama sıcaklığı*	Sentez sıcaklığı
C1s	TEOS	9.6	80	1380	320	19%	~83°C	80°C
C2	TEOS	9.6	80	4800	320	6.3%	~87°C	85°C
C3	TEOS	16	80	1536	320	17%	~83°C	80°C
C5	TEOS	30	80	1380	320	19%	~83°C	80°C

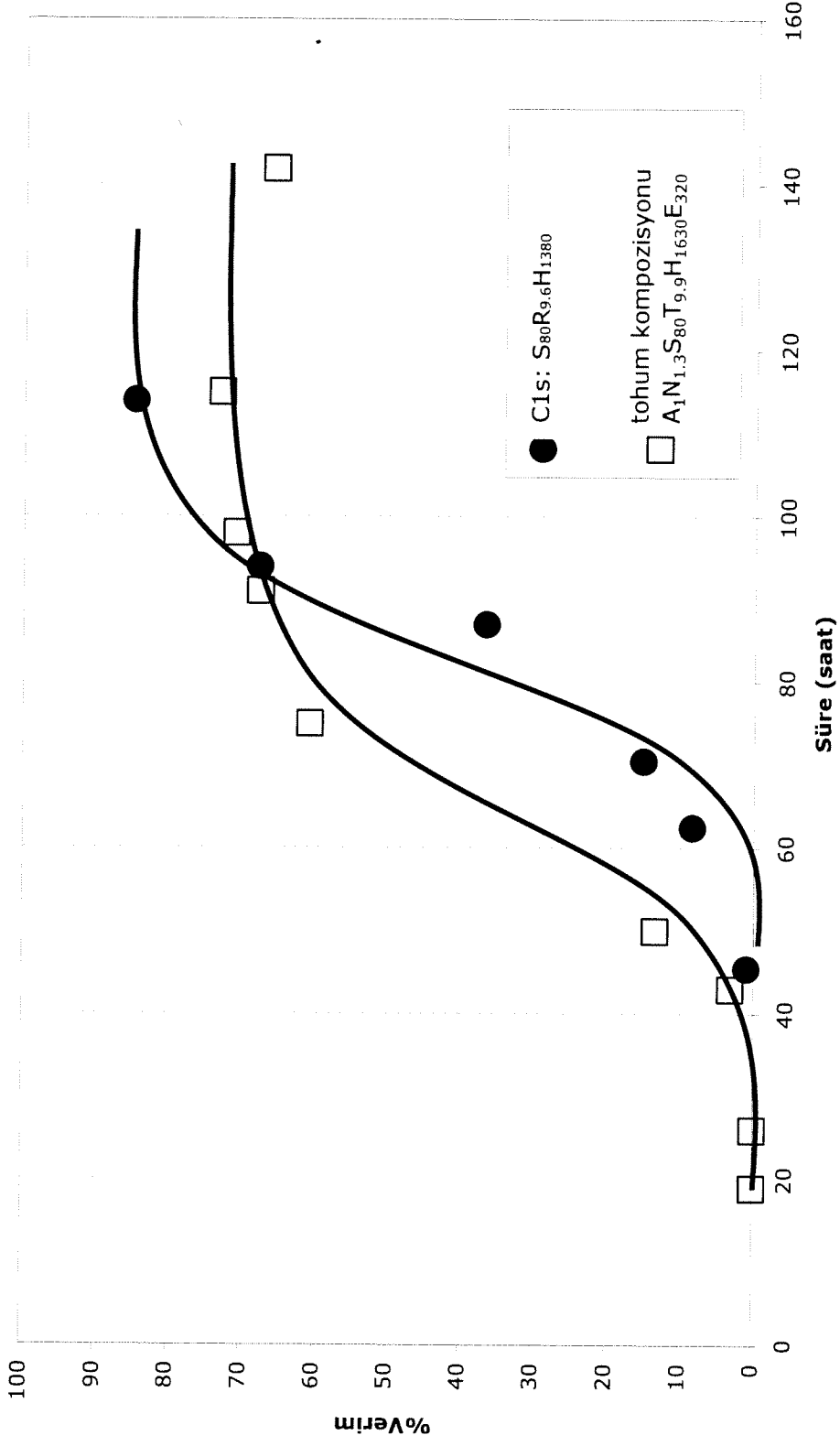
*P_{atm} = 0.9 atm

Sentez sıcaklıkları sentez çözeltilerinin kaynama sıcaklığından bir kaç derece düşük olarak seçilmiştir. Kaynama sıcaklıklarındaki düşüklüğün sebebi TEOS'un hidrolizinden sonra ortaya çıkan etanoldür.

Kullanılan tüm kompozisyonlarla MFI sentezlenmiştir. Bununla birlikte Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi verimin zamana karşı artışı kompozisyona göre farklılık göstermektedir. TPAOH miktarı 80 mol SiO₂ ve 1500 mol H₂O başına 10 molden 16 mole çıkarıldığında kristallenme hızı artmış ve zeolit oluşumu yaklaşık yarı zamanda tamamlanmıştır. TPAOH miktarını 30 mole çıkarmak bu süreyi daha fazla artırmamış, C3 ve C5 kodlu kompozisyonlarda zeolit oluşumu yaklaşık 50 saat sonunda bitmiştir. C1s kodlu kompozisyonda ise zeolit oluşumu yaklaşık 115 saatte sona ermiştir. Su miktarının artması kristallenmeyi yavaşlatmış, C2 kodlu kompozisyonda maksimum verime yaklaşık 145 saatte ulaşılmıştır. Bu dört kompozisyon içinde en yüksek verime ulaşan kompozisyon C3 kodlu kompozisyondur. Diğer kompozisyonlarda maksimum verimin altında bir değerde kristallenme dururken bu kompozisyonda maksimum verime ulaşılmıştır.



Şekil 4.3. Dört farklı sentez kompozisyonunun zamana karşı verim eğrileri



Şekil 4.4. C1s kodlu kompozisyon ve tohum sentez kompozisyonunun zamana karşı verim eğrileri

Şekil 4.4'te C1s kodlu kompozisyon ($S_{80}T_{9.6}H_{1380}E_{320}$) ve tohum sentezinde kullanılan kompozisyon ($A_1N_{1.3}S_{80}T_{9.9}H_{1630}E_{320}$) için zamana karşı verimin artışı gösterilmiştir. Birbirine çok yakın olan bu iki kompozisyondan C1s'de kristallenmenin biraz daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi kompozisyonda alumina ve sodadan gelen farklılık olabileceği gibi sentez çözeltisinin membran sentezi sırasında ısıtılan rezervuardan çıkışı ile geri dönüşü arasında soğuması da olabilir.

Persson ve çalışma arkadaşları [28], bu çalışmada kullanılanlara benzer kompozisyonlarla silikalit sentezlerken benzer sonuçlara varmışlardır. 80 mol SiO_2 , 0.32 mol Na_2O ve 1536 mol H_2O başına TPAOH miktarını 9.6 molden 16 ve 29 mole çıkardıklarında zeolit büyüme hızının arttığını gözlemleyen Persson ve arkadaşları, aynı şekilde TPAOH miktarı arttıkça parçacık boyunun da küçüldüğünü belirtmiştir. 9.6 mol TPAOH içeren kompozisyonda 300 nm, 16 mol TPAOH içeren kompozisyonda 150 nm, 29 mol TPAOH içeren kompozisyonda ise 100 nm boyunda silikalit kristalleri sentezlemişlerdir. Bizim çalışmamızda en yüksek TPAOH miktarını içeren kompozisyonda zeolit büyüme hızının daha fazla artmadığının gözlenmesi, oluşan kristallerin küçük olmasından ve bu sebeple tümünün santrfüjle kazanılamamış olmasından kaynaklanıyor olabilir.

4.1.3. Destek yüzeyinin tohumlanması

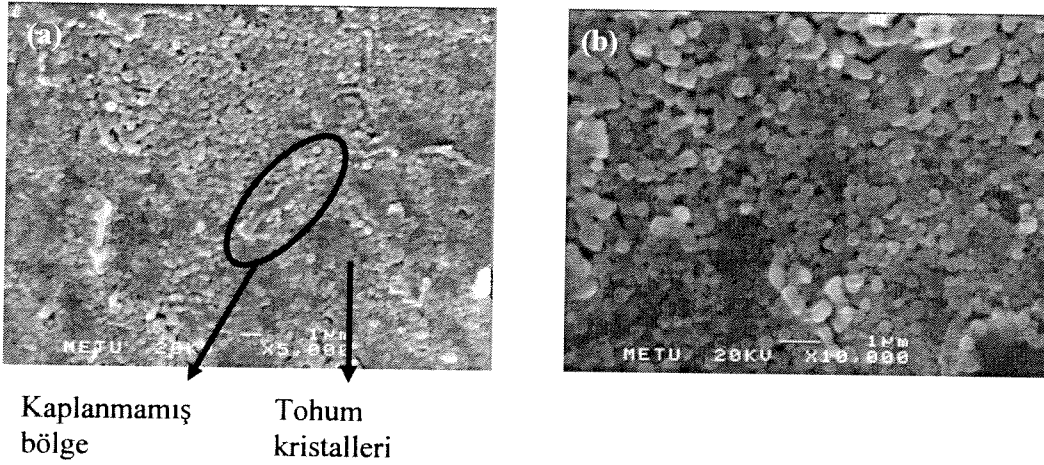
Alumina tüpler ağırlıkça %2.5'lük tohum süspansiyonuna daldırılarak tohumlanmıştır. Tohumlama yüzeyde zeolit büyümesini kolaylaştırmak amacıyla yapılmıştır [12, 17, 39]. Hazırlanan tohum süspansiyonu, her kullanımdan önce çökmüş olan tohumların yeniden dağılması için 10 dakika süreyle ultrasonik banyoda tutulmuş ve karıştırılmıştır. Yaklaşık 5 saat süren tohumlama işlemi sırasında tohumların çöktüğü gözlemlenmemiştir.

Tohum çözeltisinin pH'ı 8 olarak ayarlanmıştır. Lai ve çalışma arkadaşları [39], yaptıkları bir çalışmada pH'ı 8 olan tohum süspansiyonunun pH'ı 6 olan süspansiyona kıyasla daha yüksek bir kaplama oranı sağladığını bulmuşlardır. Bunun sebebi olarak 8 pH'ın alumina ve silikalitin sıfır-yük noktalarının (point of zero charge) arasında olmasını göstermişlerdir. Aluminanın sıfır-yük noktası 9, silikalitinki ise 7'dir. Süspansiyon pH'ının bu iki nokta arasında tutulması, tohumların yüzeye elektrostatik kuvvetler yardımıyla daha iyi tutunmasını sağlamaktadır.

Tohumlama sırasında, tüpler tohum süspansiyonuna 1-1.5 cm/saat hızında, çok yavaşça daldırılmıştır. Bu yavaş hızla amaçlanan yüzeye tutunan tohumların düşmesini engellemek ve tohum süspansiyonunda mümkün olduğunca az harekete yol açmaktır.

Bir başka çalışmada Kang ve çalışma arkadaşları [29], destek malzemeyi tohumladıktan sonra 1 saat boyunca 200°C'de tutmuş, bu ısıl işlemle yüzeydeki tohumların destek malzemeye daha iyi tutunmasını sağlamayı amaçlamışlardır. Bu çalışmada bu ısıl işlem 150°C'de 4 saat olarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.5'te tohumlu yüzeyin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir. Destek yüzeyi yaklaşık 300 nm boyunda yuvarlak şekilli tohum kristalleriyle büyük ölçüde kaplanmış gözükmemektedir. Tohumların boy dağılımı oldukça dar olup hemen hemen hepsi 300 nm civarındadır. Alumina tüplerin iç yüzeyinde gözenek çapı 200 nm olduğundan, tohumlar bu yüzeyden içeri geçmemiş böylece sadece yüzeyde bir kaplama sağlanmıştır.



Şekil 4.5. Tohumlanmış alumina tüp yüzeyleri

Yüzeyde bazı bölgelerin ise tohumla kaplanmamış olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yüzeyin yeterince temizlenmemiş olmasından ya da iki kez tohum süspansiyonuna daldırmanın yetersiz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüpler membran sentezinde, Şekil 4.5'te gösterilenlerdekine ek olarak, tohumlanmadan önce 10 dakika ultrasonik banyoda tutulmuş, 0.1 M HNO₃ çözeltisiyle temizlenmiş, suda durulanmış ve kurutulmuştur. Bu prosedürün daha temiz bir yüzey ve daha yüksek bir kaplama ile sonuçlanmış olması beklenmektedir.

4.1.4. Sürekli ve kesikli sistemlerde membran sentezi

Sentez bileşimi olarak S₈₀T₁₆H₁₅₃₆E₃₂₀ (C3) kullanılarak sürekli ve kesikli sistemlerde zeolite membranlar sentezlenmiştir. Sentez süresi 72 saat ve sürekli sistemde sentezlenen membranlar için akış hızı 6 mL/dk olarak seçilmiştir. Tablo 4.2'de membranların sentez koşulları, aynı zamanda kalınlık ve kalsinasyon öncesi N₂

geçirgenlikleri de verilmiştir. PZC99 ve PZC100'ün sentezinde silika kaynağı olarak TEOS yerine LUDOX-AS-30 koloidal silika kullanılmış ve bu sayede sentez sıcaklığı 80°C'den 95°C'ye çıkarılabilmektedir.

Tablo 4.2. $S_{80}T_{16}H_{1536}E_{320}$ (C3) bileşimi ile sentezlenen membranların sentez şartları, kalınlık ve kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenlikleri

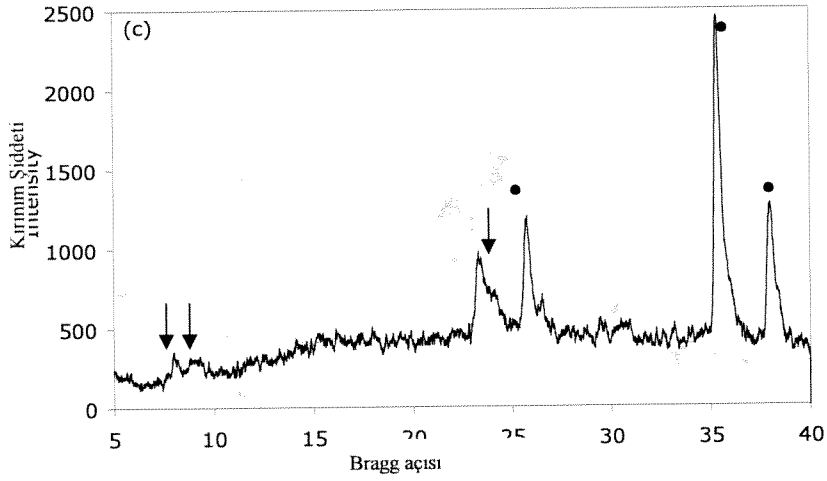
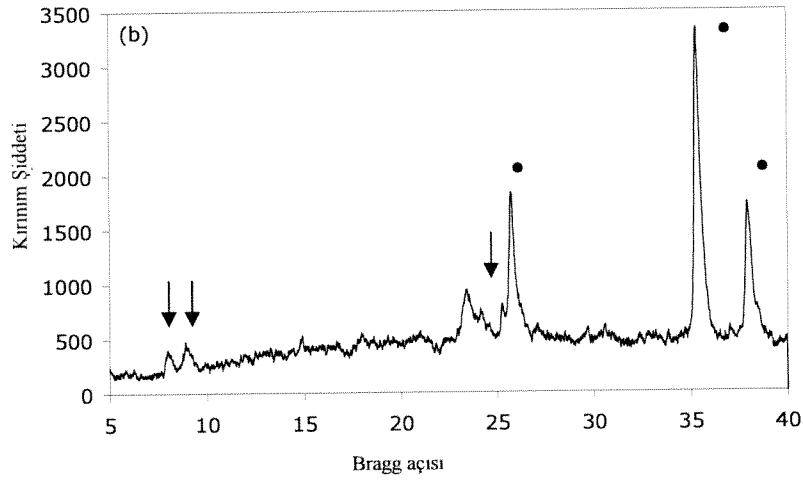
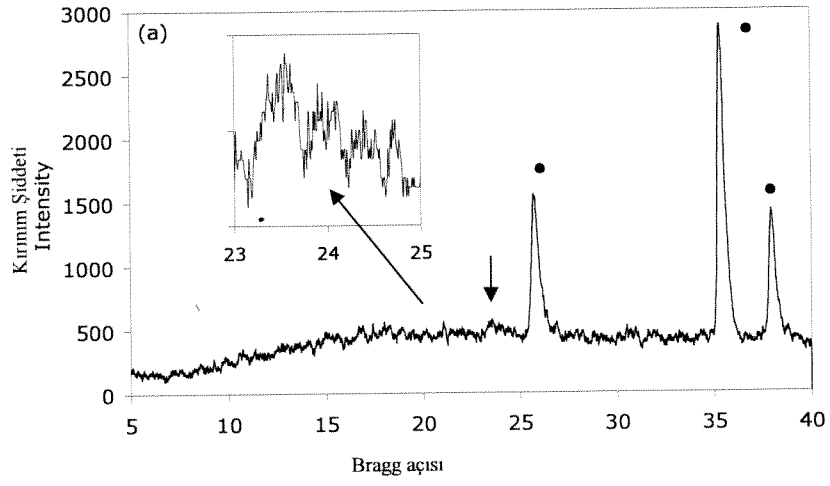
Membran	Sentez ortamı	Silika kaynağı	Sentez sıcaklığı (°C)	Kalınlık (μm)	Kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenliği ($mol/m^2.s.Pa$)
PZC90	Sürekli	TEOS	80	2	10^{-6}
PZC100	Sürekli	LUDOX	95	2	10^{-11}
PZC99	Kesikli	LUDOX	95	3	10^{-12}

Destek yüzeyinde büyüyen fazın yüksek kristallikte MFI olduğu membranların ve sentez sırasında oluşan tozun X-ışını kırınım desenlerine bakarak görülmüştür. Membranların X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.6'da verilmiştir. 23° , 24° ve 24.5° Bragg açılarındaki MFI tepeleri bu desenlerde görülmektedir. Ancak PZC99 ve PZC100'e ait desenlerde açıkça görünen tepeler PZC90'a ait desende daha belirsizdir.

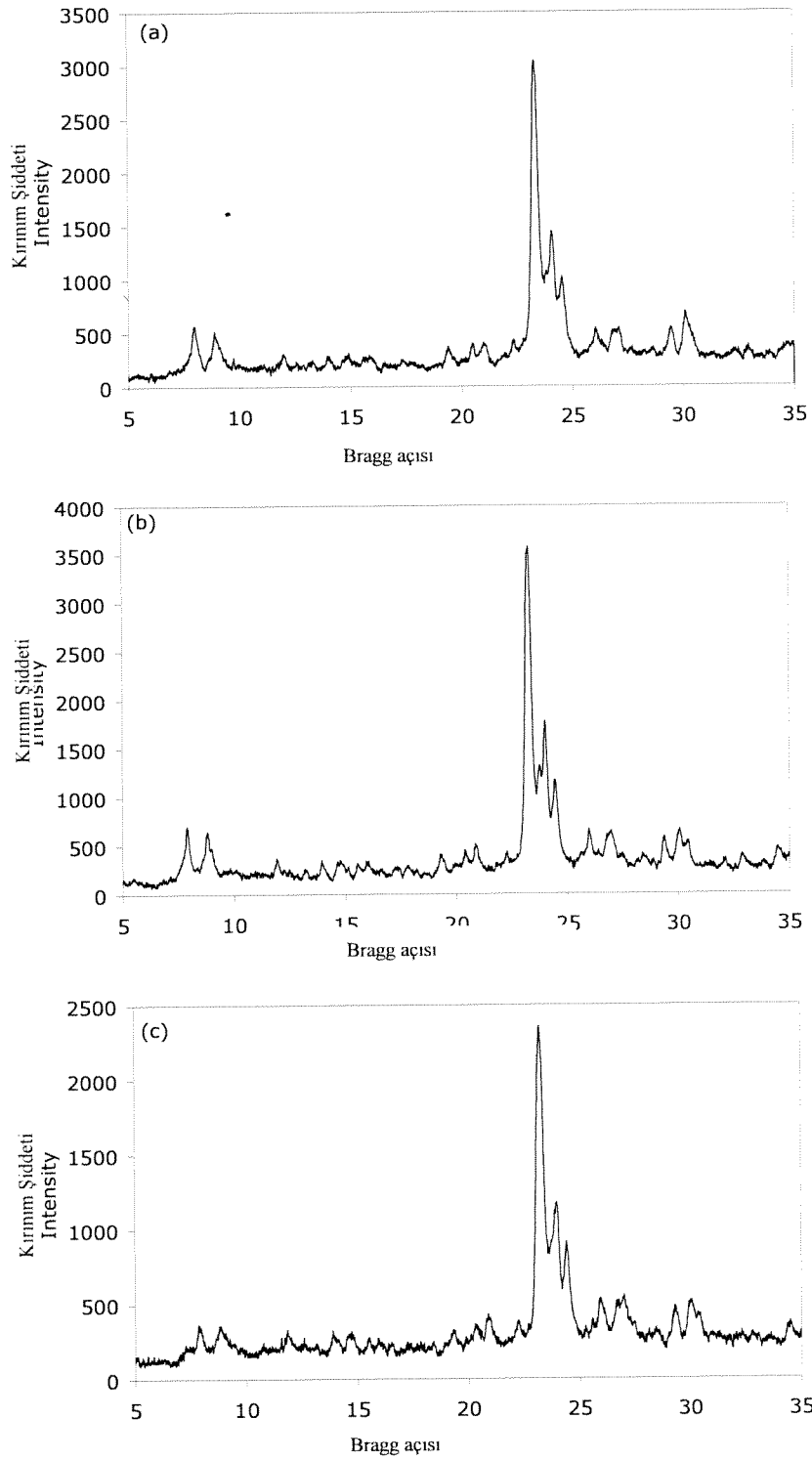
Bir çok araştırmacıya göre, membran sentezi sırasında oluşan tozda bulunan faz membranı oluşturan faza kanıt oluşturmaktadır [15, 21]. Şekil 4.7'de de görüldüğü üzere, Bu üç membranın sentezi sırasında oluşan toz yüksek kristallikte MFI tipi zeolittir.

Membranların kesit görüntülerine bakıldığında üç membranın da ince ve sürekli zeolit tabakalar olduğu görülmektedir (Şekil 4.8). PZC90 ve PZC100 yaklaşık 2 μm , PZC99 ise 3 μm kalınlığındadır ve membran boyunca bu kalınlıkların aynı olduğu görülmüştür. Membranları oluşturan kristaller rastgele yönelimli olup kesitten görüldüğü kadarıyla büyük ölçüde içiçe büyümüş tabakalar oluşturmaktadırlar.

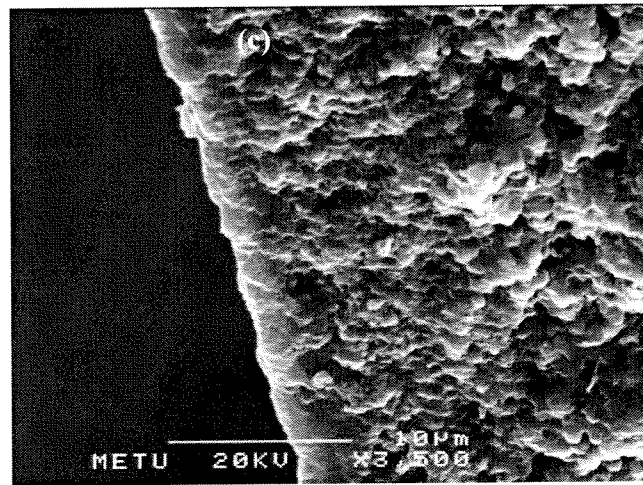
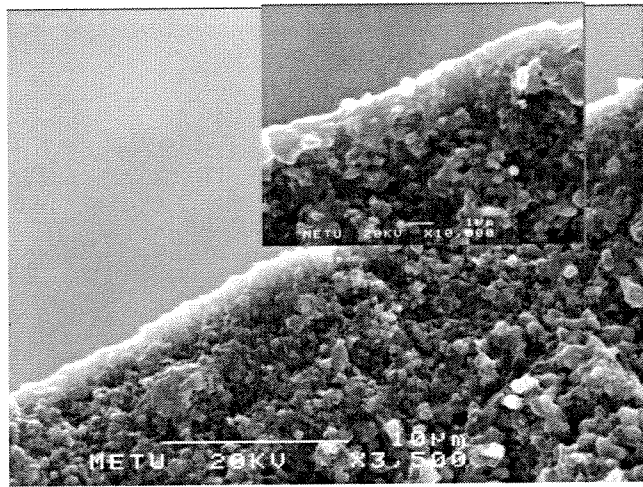
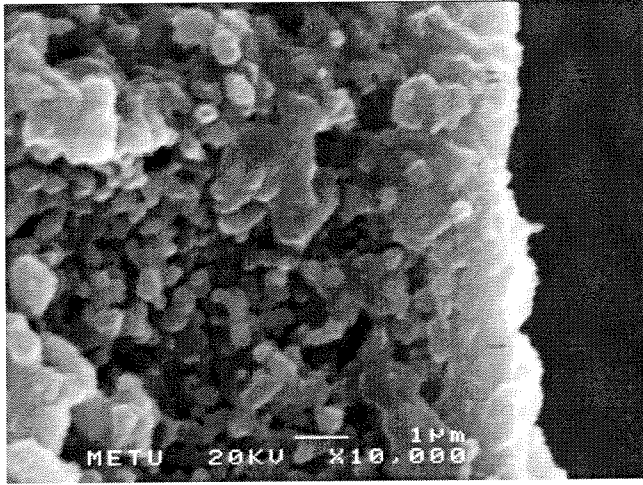
Şekil 4.9'da membranların yüzeyleri görülmektedir. LUDOX-95°C sisteminde sentezlenen iki membrana (PZC99 ve PZC100) kıyasla TEOS-80°C sisteminde sentezlenen membranın (PZC90) yüzeyinde daha çok boşluk olduğu görülmektedir. PZC99 ve PZC100'ün yüzey görüntülerinden görüldüğü kadarıyla bu membranlar daha sıkı ve içiçe büyümüş tabakalardan oluşmaktadır.



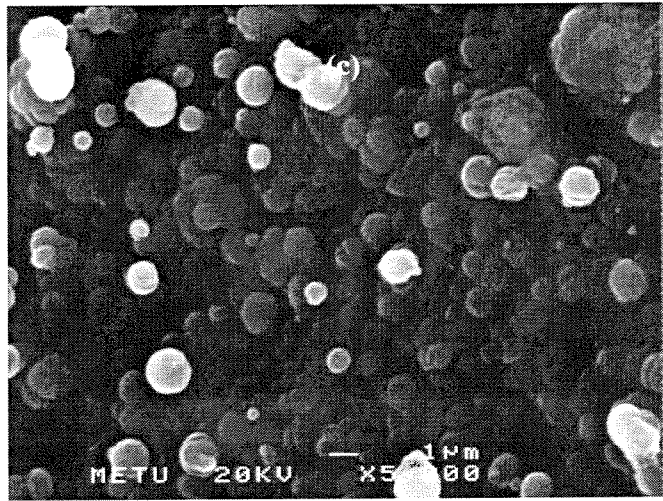
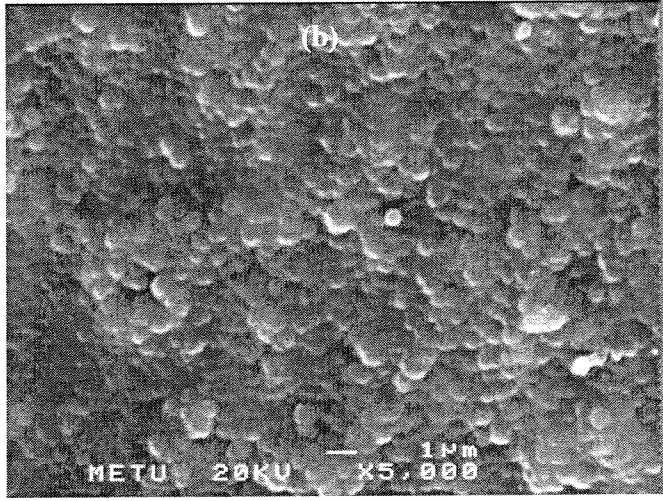
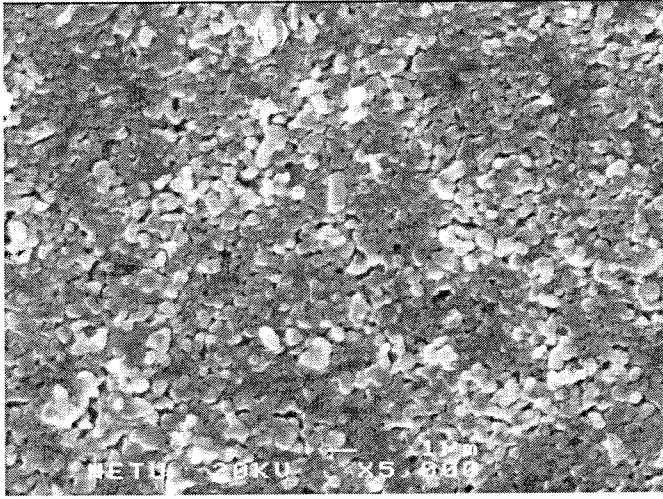
Şekil 4.6. (a) PZC90, (b) PZC100 ve (c) PZC99'in X-ışını kırınım desenleri. Oklar MFI, noktalar alumina tepelerini göstermektedir.



Şekil 4.7. (a) PZC90, (b) PZC100 ve (c) PZC99'in sentezi sırasında elde edilen toz MFI'nin X-ışını kırınım deseni



Şekil 4.8. (a) PZC90, (b) PZC100, ve PZC99'un (c) kesit görüntüleri



Şekil 4.9. (a) PZC90, (b) PZC100, ve PZC99'un (c) yüzey görüntüleri

LUDOX-95°C sisteminde sentezlenen membranlar birbiriyle kıyaslandığında sürekli sistemde sentezlenen PZC100'ün daha küçük ve aynı boyda kristallerden oluştuğu görülmektedir. PZC99'un yüzeyinde membranda büyüyen kristallerin haricinde yüzeye çökmüş gibi görünen daha büyük, yaklaşık 1 µm çapında parçacıklar da görülmektedir.

Membranların kalsinasyon öncesi N₂ geçirgenlikleri ölçülmüştür. PZC90 sentez sonrasında 7 x 10⁻⁶ mol/m².s.Pa hızında N₂ geçirmiştir, ki bu membranda zeolit dışı gözeneklerin varlığına işaret etmektedir. PZC99 ile PZC100'ün kalsinasyon öncesi N₂ geçirgenlikleri ise 10⁻¹² ve 10⁻¹¹ mol/m².s.Pa mertebesindedir. Bu geçirgenlikler çok düşük olup, bu membranlarda zeolit dışı gözeneklerin çok az olduğu sonucu çıkarılmıştır. MFI membranlarda kalsinasyon öncesi N₂ veya He geçirgenliği ölçen başka araştırmacılar da 10⁻¹¹ mol/m².s.Pa mertebesinde geçirgenlikleri sınır olarak kabul etmiştir [32,33].

Sonuç olarak, elektron mikroskobu görüntülerine ve kalsinasyon öncesi N₂ geçirgenliklerine bakılarak, TEOS-80°C sistemi ile zeolit dışı gözenekler içermeyen bir membran sentezlenememiş, LUDOX-95 °C sistemi ile ise bu hem sürekli hem de kesikli sistemlerde başarılmıştır.

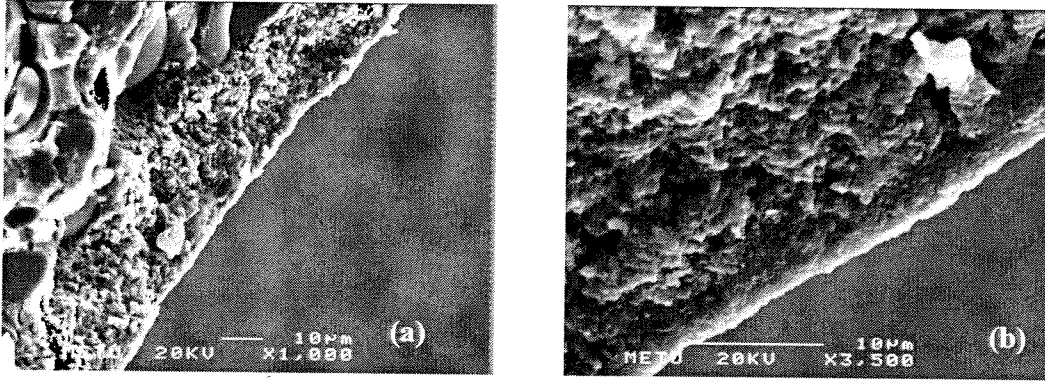
4.1.5. Ardarda sentezin membran morfolojisine etkisi

Zeolit membranlarda zeolit dışı gözenekleri azaltmak ve membran kalitesini artırmak için sıkça kullanılan bir yöntem ardarda birden fazla zeolit tabakasını üst üste sentezlemektir [13, 29]. Sürekli sistemde, 6mL/dk'lık bir akış hızı kullanılarak PZC97-III ve PZC98-III, S₈₀T₁₆H₁₅₃₆E₃₂₀ bileşimi ile, PZC85-III ise A₁N_{1.3}S₈₀T_{9.9}H₁₆₃₀E₃₂₀ bileşimi ile üç tabaka halinde sentezlenmiştir. PZC86-II, kesikli sistemde otoklavda, yine A₁N_{1.3}S₈₀T_{9.9}H₁₆₃₀E₃₂₀ bileşimi ile iki tabaka halinde sentezlenmiştir. Membranların tümü 80°C'de, silika kaynağı olarak TEOS ile sentezlenmiştir. Sentez koşulları ayrıca Tablo 4.3'te de verilmiştir.

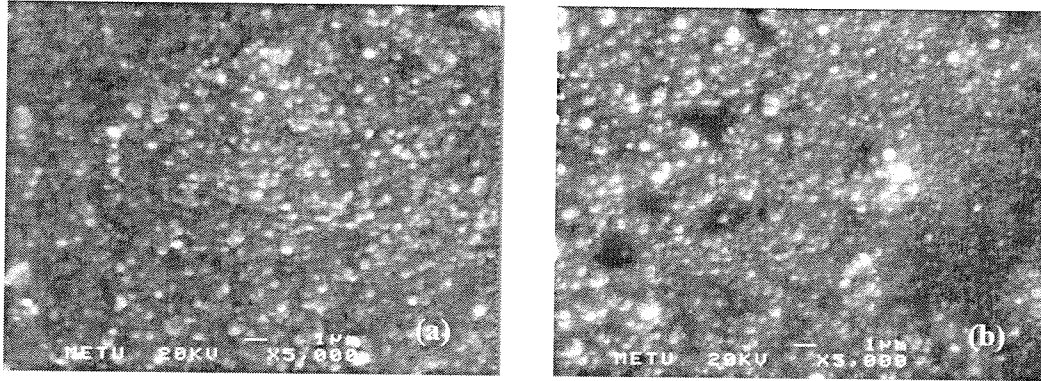
Tablo 4.3. Birden fazla tabaka halinde sentezlenen membranların sentez şartları, kalınlık ve kalsinasyon öncesi N₂ geçirgenlikleri

Membran	Sentez ortamı	Kompozisyon	Sentez süresi (saat)	Kalsinasyon öncesi N ₂ geçirgenliği (mol/m ² .s.Pa)	Kalınlık (µm)
PZC97-III	Sürekli	S ₈₀ T ₁₆ H ₁₅₃₆ E ₃₂₀	3 X 72	10 ⁻⁸	4
PZC98-III	Sürekli	S ₈₀ T ₁₆ H ₁₅₃₆ E ₃₂₀	76 + 101 + 93	10 ⁻¹¹	4
PZC85-III	Sürekli	A ₁ N _{1.3} S ₈₀ T _{9.9} H ₁₆₃₀ E ₃₂₀	3 X 72	10 ⁻⁷	30
PZC86-II	Kesikli	A ₁ N _{1.3} S ₈₀ T _{9.9} H ₁₆₃₀ E ₃₂₀	2 X 72	10 ⁻¹¹	7

PZC97-III ile PZC98-III'ün kesit görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Her iki film de yaklaşık 4 µm kalınlığında sürekli birer tabakadan oluşmaktadır. Yüzey görüntülerine bakıldığında destek yüzeyinin zeolitle tamamen kaplandığı görülmektedir (Şekil 4.11).



Şekil 4.10. PZC97-III (a) and PZC98-III'ün (b) kesit görüntüleri



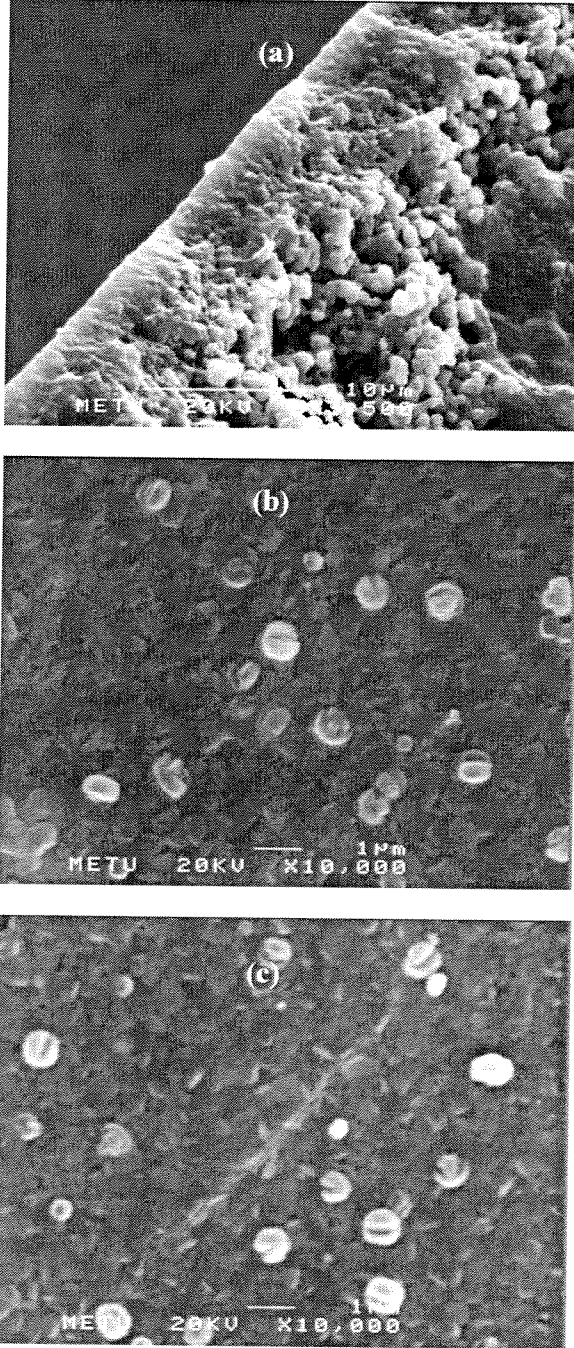
Şekil 4.11. PZC97-III (a) and PZC98-III'ün (b) yüzey görüntüleri

Tablo 4.4. Her tabakanın sentezinden sonra membranların kalsinasyon öncesi N₂ geçirgenliği

Membran	N ₂ geçirgenliği (mol/m ² .s.Pa)		
	1. tabaka	2. tabaka	3. tabaka
PZC97-III	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
PZC98-III	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻¹¹
PZC85-III	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷
PZC86-II	10 ⁻⁷	10 ⁻¹¹	-

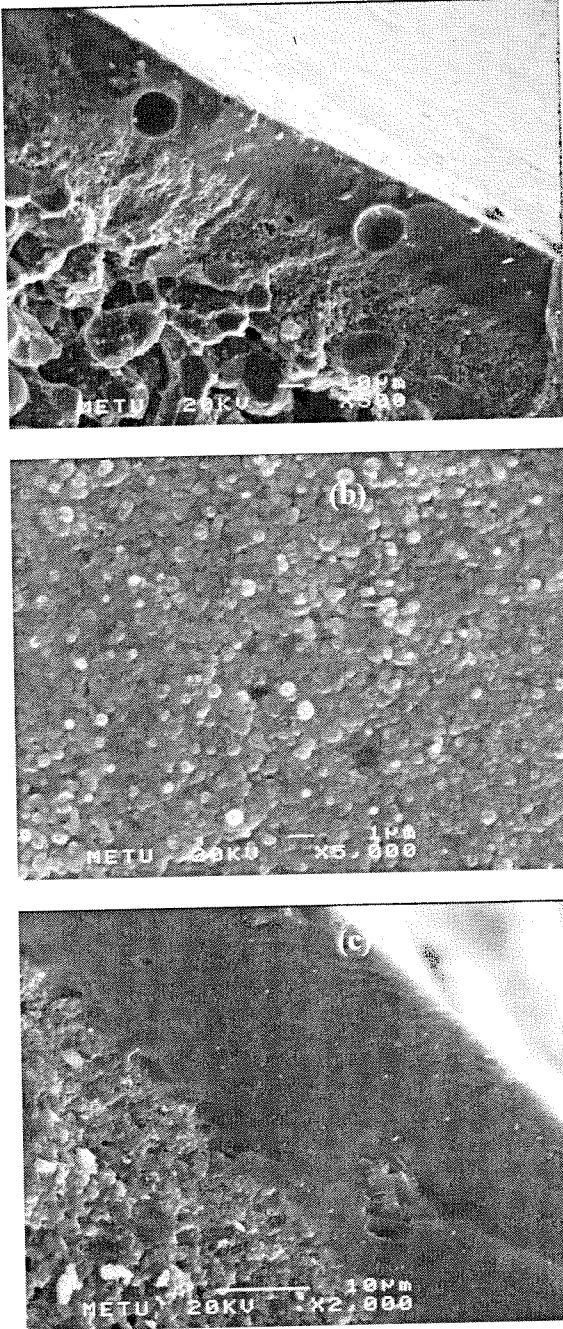
Tablo 4.4'te, her tabakadan sonra membranların kalsinasyon öncesi N₂ geçirgenliği verilmiştir. İlk tabakadan sonra 10⁻⁶ – 10⁻⁵ mol/m².s.Pa mertebesinde olan geçirgenlikler üçüncü tabakadan sonra PZC97-III'te 10⁻⁸, PZC98-III'te ise 10⁻¹¹ mol/m².s.Pa'a düşmüştür. Aynı şartlarda tek bir tabaka olarak sentezlenen PZC90 ile kıyaslandığında

(Şekil 4.8.a), PZC97-III ve PZC98-III'te kalınlık 2 μm 'dan 4 μm 'a çıkmıştır. Yani membran fazla kalınlaşmadan membrana "yama" yapılmıştır denilebilir. Üç tabakanın sentezinden sonra bile membranlar hala incedir, ancak çok daha az zeolit dışı gözenek içermektedir.



Şekil 4.12. PZC86-II'nin kesit (a) ve yüzey (b) görüntüleri. (c)'de, membran yüzeyindeki bir çatlak görülmektedir.

PZC86-II, $A_1N_{1.3}S_{80}T_{9.9}H_{1630}E_{320}$ bileşimi ile sentezlenmiş ve iki tabakanın sentezi sonunda kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenliği 10^{-11} mol/m².s.Pa'a düşmüştür. Kesitten (Şekil 4.12.a) yaklaşık 7 µm kalınlığında olduğu görülen membranın yüzey görüntüsü (Şekil 4.12.b) de yüzeyin tamamen zeolitle kaplandığını göstermektedir. Şekil 4.12.c'de büyük ihtimalle kalsinasyon sırasında oluşmuş bir çatlak görülmektedir.



Şekil 4.13. PZC85-III'ün yüzey (a and c) ve kesit (b) görüntüleri

PZC85-III, $A_1N_{1.3}S_{80}T_{9.9}H_{1630}E_{320}$ bileşimi ile sürekli sistemde sentezlenmiş, kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenliği üçüncü tabakanın sonunda ancak 10^{-7} mol/m².s.Pa'a düşmüştür. Membranın kesit görüntüsü (Şekil 4.13.a), membran boyunca 30 µm kalınlığında, sıkı ve sürekli bir tabaka göstermekte, yüzey de tamamen zeolit ile kaplı görünmektedir (Şekil 4.13.b). Şekil 4.13.c'nin sağ alt köşesindeki kırılmış bir kristalin görüntüsüne de bakılarak bu kalın tabakanın amorf değil bir zeolit tabakası olduğu anlaşılabilir. Bunlarla beraber, membranın kalsinasyon öncesine N_2 geçirgenliğinin olması, membranda hala zeolit dışı gözenekler kaldığına işaret etmektedir.

Bu membran, aynı şartlarda ancak kesikli sistemde sentezlenmiş olan PZC86-II ile kıyaslandığında, kesikli sistemde sentezlenen membranın daha büyük ve köşeli şekilli kristallerin içiçe büyümesinden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.12.b). PZC85-III'te ise membranı oluşturan kristaller neredeyse ayırt edilememekte, yüzeyden küre şekilli kristaller halinde büyür şekilde görünmektedir. Yine kesikli sistemde sentezlenen PZC99 gibi bu membranda da membranda büyüyen kristallerin yanısıra yüzeye çökmüş parçacıklar da görülmektedir.

4.1.6. TPAOH miktarının membran sentezine etkisi

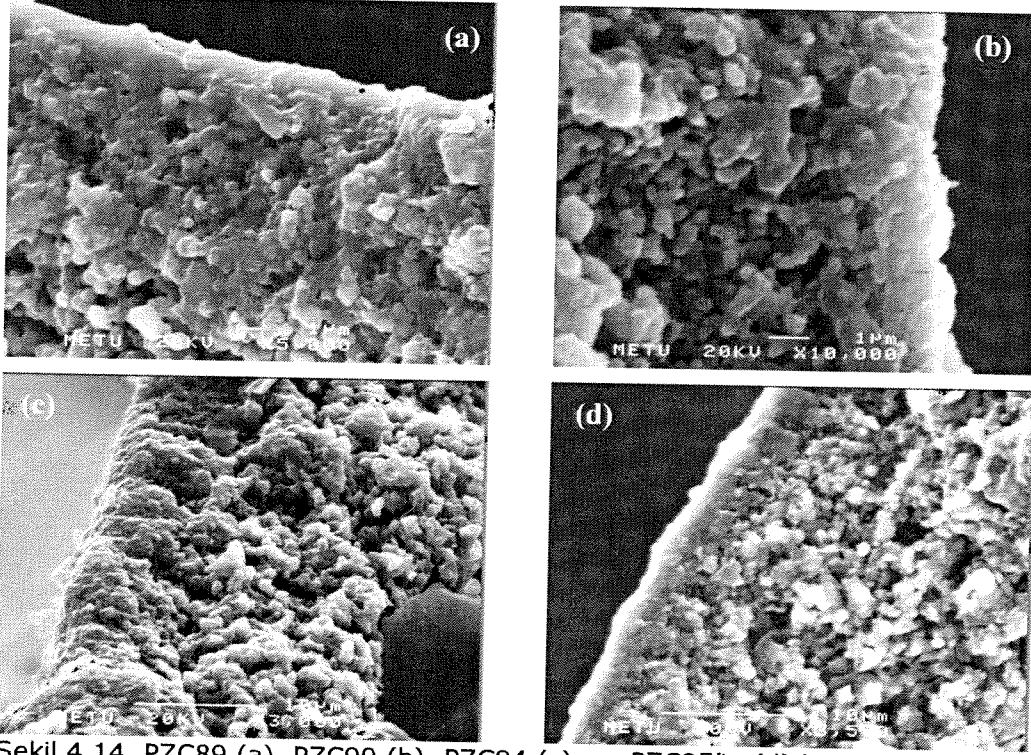
Farklı TPAOH miktarları kullanılarak tek tabaka halinde sürekli sistemde membranlar sentezlenmiştir (PZC90, PZC94 ve PZC95). PZC89'un sentezinde ise su miktarı değiştirilmiştir. 6 ml/dk'lık bir akış hızı ve silika kaynağı olarak TEOS kullanılmıştır.

Tablo 4.5. Farklı kompozisyonlarla sentezlenen membranların sentez şartları, kalınlık ve kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenlikleri

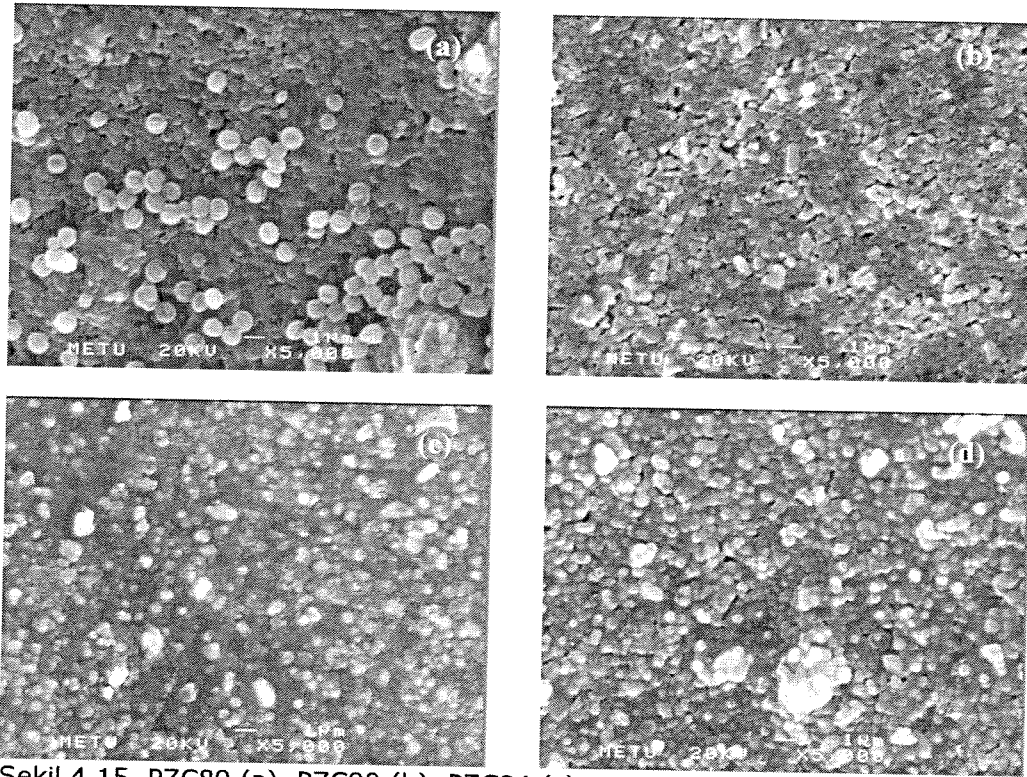
Membran	Kompozisyon kodu	Kompozisyon	Sentez sıcaklığı (°C)	Sentez süresi (saat)	Kalsinasyon öncesi N_2 geçirgenliği (mol/m ² .s.Pa)	Kalınlık (µm)
PZC89	C2	$S_{80}T_{9.8}H_{4800}E_{320}$	85	124	ölçülmedi	3
PZC90	C3	$S_{80}T_{16}H_{1536}E_{320}$	80	72	10^{-5}	2
PZC94	C5	$S_{80}T_{30}H_{1380}E_{320}$	80	72	10^{-6}	8
PZC95	C1s	$S_{80}T_{9.6}H_{1380}E_{320}$	80	114	10^{-6}	3

PZC95, PZC 90 ve PZC 94'te sırasıyla TPAOH miktarı 9.6 molen 16 ve 30 mole çıkartılmıştır. Tüm kompozisyonlarla sürekli filmler elde edildiği membranların kesit görüntülerinden görülmektedir. PZC 95 ve PZC 90 sırasıyla yaklaşık 3 µm ve 2 µm kalınlığında, en yüksek TPAOH miktarı ile sentezlenen PZC 94 ise 8 µm kalınlığındadır (Şekil 4.14). Membranların yüzeyine bakıldığında PZC95'in yaklaşık 500 nm, PZC90'ın 300 nm, PZC 94'ün ise daha da küçük kristallerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.15).

PZC94'te membranı oluşturan kristallerin diğerk iki membrana kıyasla daha sıkı bir şekilde içiçe büyüdüğü görülmüştür. Yeung ve çalışma arkadaşları [42] da TPAOH miktarı arttıkça içiçe büyüme miktarının arttığını gözlemlemiştir.



Şekil 4.14. PZC89 (a), PZC90 (b), PZC94 (c), ve PZC95'in (d) kesit görüntüleri



Şekil 4.15. PZC89 (a), PZC90 (b), PZC94 (c), ve PZC95'in (d) yüzey görüntüleri

PZC89, su miktarı artırılarak sentezlenmiştir. Membran yaklaşık 3 µm kalınlığında sürekli bir tabakadır (Şekil 4.14). Membranın oluşturan yaklaşık 500 nm büyüklüğünde kristallerin yanısıra yüzeyde çökmüş daha büyük kristaller de görülmektedir (Şekil 4.15).

Tablo 4.5'te de görüldüğü gibi bu membranların tümü kalsinasyon öncesinde N₂'ye geçirgendir, ki bu membranlarda zeolit dışı gözeneklerin varlığına işaret etmektedir.

4.1.7. Membranların gaz geçirgenlik özellikleri

Membranların gaz geçirgenlik testlerinde MFI membranları karakterize etmekte sıkça kullanılan N₂/SF₆ ve n-bütan/izobütan seçicilikleri kullanılmıştır. Tablo 4.6'da membranların N₂ geçirgenlikleri ve N₂/SF₆ seçicilikleri gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Membranların N₂ geçirgenlikleri ve N₂/SF₆ seçicilikleri

Membran	Sentez ortamı	N ₂ geçirgenliği (mol/m ² .s.Pa)	SF ₆ geçirgenliği (mol/m ² .s.Pa)	N ₂ /SF ₆
PZC85-III	Sürekli (6 mL/dk)	8.28 x 10 ⁻⁷	5.38 x 10 ⁻⁷	1.6
PZC97-III	Sürekli (6 mL/dk)	3.84 x 10 ⁻⁷	7.18 x 10 ⁻⁸	5.3
PZC98-III	Sürekli (6 mL/dk)	3.58 x 10 ⁻⁷	7.30 x 10 ⁻⁸	4.9
PZC100	Sürekli (6 mL/dk)	4.38 x 10 ⁻⁷	3.95 x 10 ⁻⁸	11
PZC101	Sürekli (24 mL/dk)	2.25 x 10 ⁻⁷	2.46 x 10 ⁻⁸	9.1
PZC86-II	Kesikli	4.03x 10 ⁻⁷	5.71 x 10 ⁻⁸	7.1
PZC91-II	Kesikli	9.03 x 10 ⁻⁷	1.14 x 10 ⁻⁷	7.9
PZC99	Kesikli	3.42 x 10 ⁻⁷	1.26 x 10 ⁻⁸	27

PZC85-III hariç tüm membranlar Knudsen seçiciliğinin (2.28) üzerinde N₂/SF₆ seçiciliği göstermiştir. Bu membran, kalın ve sık görünümünün aksine kalsinasyondan önce de N₂ geçirgenliği göstermiş, membran olarak da seçicilik göstermemiştir. Sürekli sistemde sentezlenen membranlar arasında, LUDOX-95°C sisteminde sentezlenen membranlar TEOS-80°C sisteminde sentezlenenlere kıyasla daha yüksek seçicilik göstermiştir. 6 mL/dk akış hızı kullanılarak sentezlenen membran PZC100'ün N₂/SF₆ seçiciliği 11, 6 mL/dk akış hızı kullanılarak sentezlenen membran PZC101'inki ise 9.1 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.7. Membranların n-C₄H₁₀ geçirgenlikleri ve n-C₄H₁₀/i-C₄H₁₀ seçicilikleri
(a) Sürekli sistemde sentezlenen membranlar

Membran	n-C ₄ H ₁₀ geçirgenliği (mol/m ² .s.Pa)				İdeal seçicilik			
	RT	100°C	150°C	200°C	RT	100°C	150°C	200°C
PZC97-III	3.12E-07	-	-	2.29E-07	1.9	-	-	3.0
PZC98-III	2.31E-07	-	-	2.11E-07	1.9	-	-	3.0
PZC100	1.66E-07	5.17E-07	5.79E-07	4.21E-07	5.8	7.7	10.6	10.6
PZC101	1.06E-07	4.24E-07	4.81E-07	4.01E-07	70.7	17.5	47.6	71.4
Membran	n-C ₄ H ₁₀ geçirgenliği (mol/m ² .s.Pa)				İkili karışım seçiciliği			
	RT	100°C	150°C	200°C	RT	100°C	150°C	200°C
PZC97-III	1.92E-07	-	-	-	1.5	-	-	-
PZC98-III	1.77E-07	1.77E-07	-	9.54E-08	2.3	2.1	-	1.4
PZC100	3.57E-08	2.07E-07	2.52E-07	2.12E-07	4.3	5.9	6.4	6.1
PZC101	4.87E-09	1.40E-07	1.54E-07	1.14E-07	7.7	7.0	7.2	7.1

(b) Kesikli sistemde sentezlenen membranlar

Membran	n-C ₄ H ₁₀ geçirgenliği (mol/m ² .s.Pa)				İdeal seçicilik			
	RT	100°C	150°C	200°C	RT	100°C	150°C	200°C
PZC86-II	1.13E-07	-	-	2.52E-07	6.9	-	-	7.5
PZC91-II	6.24E-07	-	-	5.37E-07	1.6	-	-	3.1
PZC99	1.05E-08	2.29E-07	3.06E-07	2.90E-07	17.8	69.4	261.5	66.7
Membran	n-C ₄ H ₁₀ geçirgenliği (mol/m ² .s.Pa)				İkili karışım seçiciliği			
	RT	100°C	150°C	200°C	RT	100°C	150°C	200°C
PZC86-II	1.31E-07	-	-	-	1.6	-	-	-
PZC99	5.53E-09	4.67E-08	1.25E-08	1.53E-08	6.6	11.2	6.4	6.1

Kesikli sistemde sentezlenen membranların aynı şartlarda sürekli sistemlerde sentezlenen membranlara kıyasla biraz daha yüksek N_2/SF_6 seçiciliği gösterdiği görülmüştür. Bu membranlardan PZC86-II ve PZC91-II'nin N_2/SF_6 seçicilikleri sırasıyla 7.0 ve 7.9 iken sürekli sistemde sentezlenen PZC85-III'ün seçiciliği 1.6 olarak bulunmuştur. PZC100 ve PZC101 ile aynı kompozisyon ve sıcaklıkta kesikli sistemde sentezlenen PZC99'un N_2/SF_6 seçiciliği ise 27'dir.

Tablo 4.7'de bu membranların n-bütan geçirgenlikleri ve n-bütan/izobütan seçicilikleri verilmiştir. TEOS-80°C sisteminde sentezlenen PZC97-III ve PZC98-III Knudsen seçiciliğine yakın ancak daha yüksek seçicilikler gösterirken LUDOX-95°C sisteminde sentezlenen PZC100 ve PZC101 daha da yüksek seçicilikler göstermiştir. Bu, LUDOX-95°C sisteminde sentezlenen bu membranlarda zeolit dışı gözeneklerin oldukça az olduğuna, TEOS-80°C sisteminde sentezlenen membranlarda ise daha fazla zeolit dışı gözenek bulunduğuna işaretlerdir.

Sürekli sistemde 6 mL/dk'lık akış hızıyla ve LUDOX-95°C sisteminde sentezlenen PZC100'ün n-bütan / izobütan ideal seçiciliği oda sıcaklığında 5.8 olarak bulunmuş, 150 ve 200°C'de 10.6'ya çıkmıştır. Yine aynı sistemde 24 mL/dk'lık akış hızıyla sentezlenen PZC101'in ideal seçicilikleri oda sıcaklığında 70.7, 100°C'de 17.5, 200°C'de ise 71.4 olarak bulunmuştur. Birçok araştırmacı tarafından kalite kriterinin yüksek sıcaklığında 10'dan yüksek seçicilik olduğu göz önüne alındığında sürekli sistemde sentezlenen bu membranların kaliteli membranlar olduğu söylenebilir.

Bu membranlardan PZC100'ün %50-%50 n-bütan/izobütan karışımlarında ayırma seçiciliği oda sıcaklığında 4.3, 100, 150 ve 200°C'de 6 civarındadır. Benzer şekilde, PZC101 de oda sıcaklığında 7.7, ve 100, 150 ve 200°C'de de 7 civarında seçicilik göstermiştir.

Kesikli sistemde sentezlenen PZC99, oda sıcaklığında 17.8 olup 150°C'de 262.5'a kadar çıkan ideal seçicilikler göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta bu seçicilik literatürde rastlanan değerlerden oldukça yüksek olmakla beraber bu membranın karışım ayırma seçiciliği sürekli sistemde sentezlenen membranlarınkine yakın bulunmuştur. Oda sıcaklığında 6.6 değerinde seçicilik gösteren bu membran, 100°C'de 11.2, 200°C'de 6.1 değerinde seçicilik göstermiştir.

Sürekli sistemde sentezlenen membranlar arasında PZC85-III hariç bütün membranlar N_2/SF_6 ve n-bütan/izobütan için Knudsen seçiciliği üzerinde seçicilik göstermiştir. LUDOX-

95°C sisteminde sentezlenen membranların seçicilikleri TEOS-80°C sisteminde sentezlenenlere oranlar daha yüksek bulunmuştur.

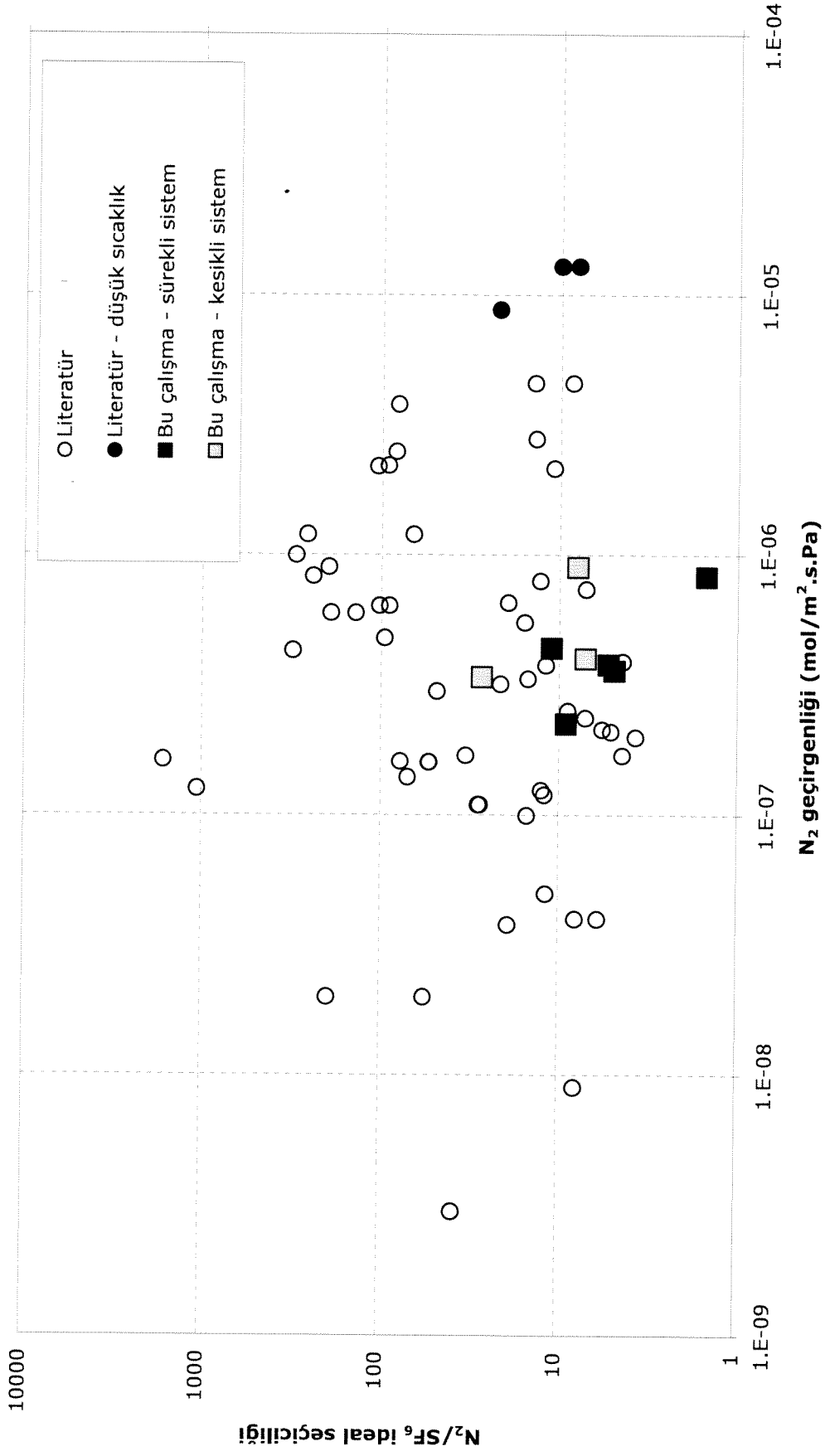
Sürekli sistemde sentezlenen membranlar kesikli sistemde sentezlenenlerle kıyaslandığında bazılarının daha düşük bazılarının ise benzer seçicilikler gösterdiği görülmüştür. Membran morfolojilerindeki farklılık da göz önünde bulundurulduğunda membran performansındaki farklılıkların zeolit dışı gözeneklerin az ya da çok olmasının yanında membran yapılarının farklı olmasından da kaynaklanabileceği söylenebilir.

4.1.8. Sürekli sistemde sentezlenen membranların literatürde yayınlanan membranlarla kıyaslanması

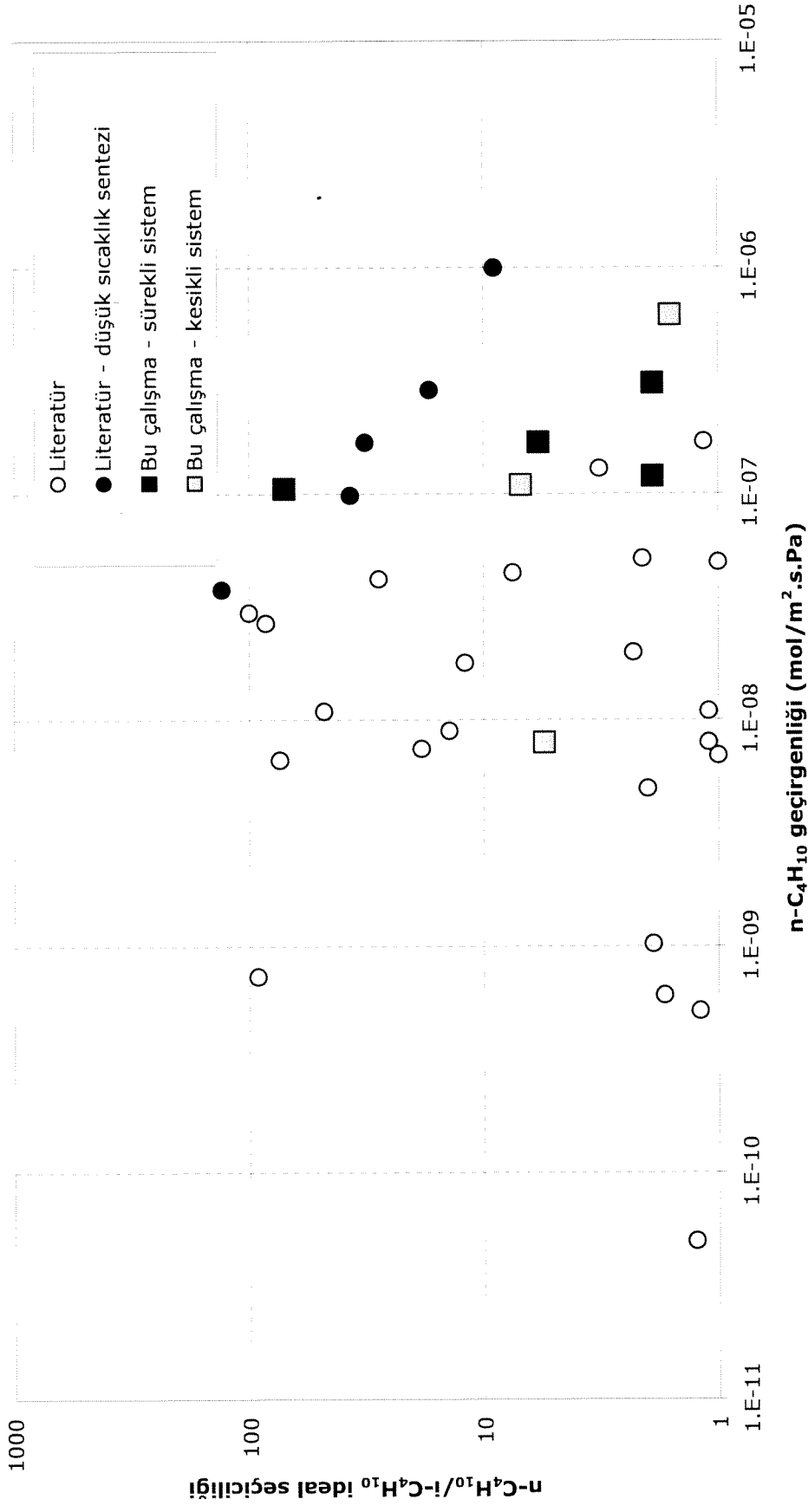
Şekil 4.16'da literatürde yayınlanan membranların N₂ geçirgenlikleri ve N₂/SF₆ seçicilikleri, Şekil 4.17'de ise n-bütan geçirgenlikleri ve n-bütan/izobütan seçicilikleri gösterilmektedir. Her iki şekilde de veriler oda sıcaklığındaki ideal seçiciliklerdir. Tamamı kesikli sistemlerde ve büyük çoğunluğu 150°C'den yüksek sıcaklıklarda sentezlenen membranlara ait olan bu veriler geniş bir dağılım göstermektedir. 100°C ve daha düşük sıcaklıkta sentezlenen membranlar farklı sembollerle gösterilmiştir. Geçirgenlik ve seçicilik membran morfolojisiyle, membran morfolojisi de sentez şartlarıyla yakından ilintili olduğundan düşük sıcaklıkta sentezlenen membranlarda gaz geçirgenlik sonuçlarını ve kalite kriterlerini diğer membranlardan ayrı değerlendirmek uygun olabilir.

Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'deki veriler geniş bir dağılım göstermektedir. Bu çalışmada sürekli sistemde sentezlenen membranlar her iki gaz çifti için de literatürdeki membranların geçirgenlik-seçicilik ikilileri ile kıyaslanabilir değerlere sahiptir. Literatürde Hedlund ve çalışma arkadaşların [12, 26] 100°C'de sentezlediği membranlar bu çalışmadaki membranlarla benzer seçicilik ve daha yüksek geçirgenlikler göstermiştir. Ancak bu membranlar çok ince (500-1100 nm) olup, oldukça zahmetli bir tohumlama ve sentez prosedürü kullanılarak sentezlenmiştir. Önce destek malzemenin gözeneklerini balmumu ile tıkayıp ardından destek yüzeyini katyonik bir polimerle kaplayan Hedlund ve arkadaşları [12, 26] ardından desteği tohumlamış, sentez sonrasındaki kalsinasyon aşamasında destek gözeneklerini doldurmuş olan balmumunu, katyonik polimeri ve şablon molekülü yakmış, bu prosedür sonunda yüksek geçirgenliğe sahip ince membranlar elde etmeyi başarmışlardır.

Bu çalışmada sentezlenen membranların n-bütan geçirgenliklerine ve n-bütan/izobütan seçiciliklerine bakıldığında seçiciliklerin literatürdeki değerlerle kıyaslanabilir olduğu, geçirgenliklerinse çoğu membrandan 10 kat mertebesinde yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.16 - Literatürdeki ve bu çalışmadaki membranların N₂-SF₆ gaz geçirgenlikleri



Şekil 4.17 - Literatürdeki ve bu çalışmadaki membranların n-C₄H₁₀ - i-C₄H₁₀ gaz geçirgenlikleri

Özellikle sürekli sistemde 24 mL/dk'lık bir akış hızı kullanılarak sentezlenen PZC101 10^{-7} mol/m².s.Pa mertebesinde n-bütan geçirgenliğinin yanında 70.7'lik seçicilik ile literatürdeki birçok membrandan daha iyi bir performans göstermiştir.

Literatürde akış içeren bir sistemde sentezlenen tek MFI membran örneği Richter ve çalışma arkadaşlarının [5] 150°C'de çok yavaş bir hızla otoklavdaki sentez çözeltisini yenileyerek sentezlediği membranlardır. Bu membranların H₂/SF₆ seçiciliğinin 22-31 arasında, H₂ geçirgenliğinin ise 4.0-4.7 x 10⁻⁷ mol/m².s.Pa arasında olduğu belirtilmiştir. Bu değerleri bu çalışmada sentezlenen membranlarla kıyaslamak gerekirse, H₂ ve N₂'nin her ikisinin de MFI membranların gözeneklerinden rahatça geçebildiği ve bu gazların zeolit gözeneklerinde Knudsen difüzyonu ile ayrıldığı yaklaşımında bulunulabilir. Bu iki gazın Knudsen seçiciliğinin 3.74 olduğundan yola çıkarak bu membranların N₂ geçirgenliklerinin yayınlanmış olan H₂ geçirgenliklerinden, N₂/SF₆ seçiciliklerinin de H₂/SF₆ seçiciliklerinden 3.74 kat daha düşük olacağı düşünülebilir. Bu da N₂ geçirgenliği olarak yaklaşık 1-1.25 x 10⁻⁷ mol/m².s.Pa ve N₂/SF₆ seçiciliği olarak da 6-8 arasında değerlere denk gelmektedir. Bu değerler, bu çalışmadaki membranlarla kıyaslandığında Richter ve arkadaşlarınca [5] sentezlenen membranların N₂ geçirgenliklerinin de N₂/SF₆ seçiciliklerinin de bu çalışmadaki bazı membranlarınkine yakın bazılarınınkinden daha düşük olduğu görülmektedir.

Ayrıca bu çalışmada kullanılan sentez sisteminin geri dönüşüm içeren ve düşük sıcaklık, atmosfer basıncı ve berrak çözeltilerden oluşan görece basit bir sentez sistemi olduğu göz önüne alındığında bunun zeolit membranların sentezinde kullanılabilecek umut verici bir seçenek olduğu düşünülmektedir. Bu sistemin endüstriyel boyutta sağlayacağı kolaylıkların yanı sıra, membran morfolojisine etkilerinin de olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada görüldüğü gibi dar bir boyut dağılımına sahip kristallerden oluşan homojen bir zeolit tabakasının sentezlenmesini sağlayabilecek olan akış sisteminin, yönelimli membranların sentezlenmesine de imkan sağlayabileceği düşünülmektedir.

4.2 DİSK ŞEKLİ MEMBRANLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

4.2.1 Tohum kristallerinin sentezi

Tohum kristalleri membran sentezinde yaygın olarak kullanılırlar. Destek yüzeyi membran sentezinden önce mikron veya mikron-altı boyuttaki kristallerle kaplanmaktadır [39,12,16,20]. Tohumlu diskler tohum kristallerinin arasındaki boşluklarının dolması ve sürekli bir tabakanın elde edilebilmesi için hidrotermal senteze tabii tutulurlar. Tohumlama ile sürekli bir membran elde etmek için tohumlu yüzeyi oluşturan kristallerin arasında mümkün olduğunca az boşluk içermesi istenmekte ve bu ancak dar kristal boyu dağılımına sahip kristaller ile mümkün olmaktadır.

İki farklı başlangıç bileşimi ile mikron ve mikron-altı boyutta MFI tipi zeolit sentez edilmiştir. Başlangıç bileşimi olarak ZSM-5 için $9.80\text{SiO}_2:\text{TPAOH}: 0.025\text{NaOH}$ $0.019\text{Al}_2\text{O}_3:602.27\text{H}_2\text{O}:39.16\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (C1) ve silikalit-1 için $\text{TPAOH}:8.17\text{SiO}_2:0.08\text{Na}_2\text{O}:162.09\text{H}_2\text{O}:32.68\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (C2) kullanılmıştır. İki farklı boyutta ve dar kristal boyu dağılımına sahip MFI tipi zeolit sentezi amaçlanmaktadır.

Yüzde kristallik, verim ve kristal boyu dağılımı sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmektedir. Yüzde kristallik X-ışını kırınım desenlerinde kırınım şiddeti yüksekliği toplamı metodu ile tayin edilmiştir. ED8 adlı numune referans numune olarak seçilmiştir ve 100% kristal olarak kabul edilmiştir. Diğer numunelerin yüzde kristalliği ise bu numuneyi referans olarak bulunmuştur. Ürünlerin morfoloji tayini ise ED6 ve ED7 için taramalı elektron mikroskobu ile diğer numuneler için optik mikroskopla yapılmıştır. Mikron boyuttaki kristallerin boyutları uzun olan kenarlarının ölçülmesi ile tayin edilmiştir.

Tablo 4.8 tüm ürünlerin yüksek kristallikte olduğunu göstermektedir. Mikron boyuttaki kristaller 24 saatte 26% verimle sentez edilmiştir ve kristal boyu dağılımı 1 ile 5 μm arasında değişmektedir. Sentez süresinin 46 saate çıkarılması ile verim 55%'e yükselmiştir ve elde edilen kristallerin boyu 3 ile 7 μm arasında değişmektedir. Mikron-altı boyuttaki kristaller ise yüksek kristallikte ve 90% verimle sentez edilmiştir. Kristal boyu dağılımı 250 ile 350 nm arasında değişmektedir. Sonuç olarak 24 saatte sentez edilen mikron boyuttaki kristaller tohum kristali olarak seçilmiştir çünkü 46 sentez sonunda elde edilen kristallere

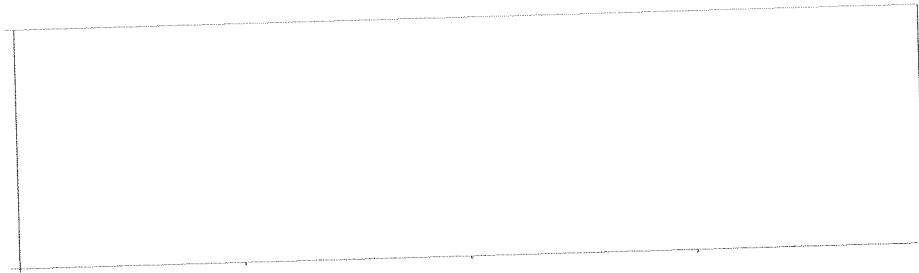
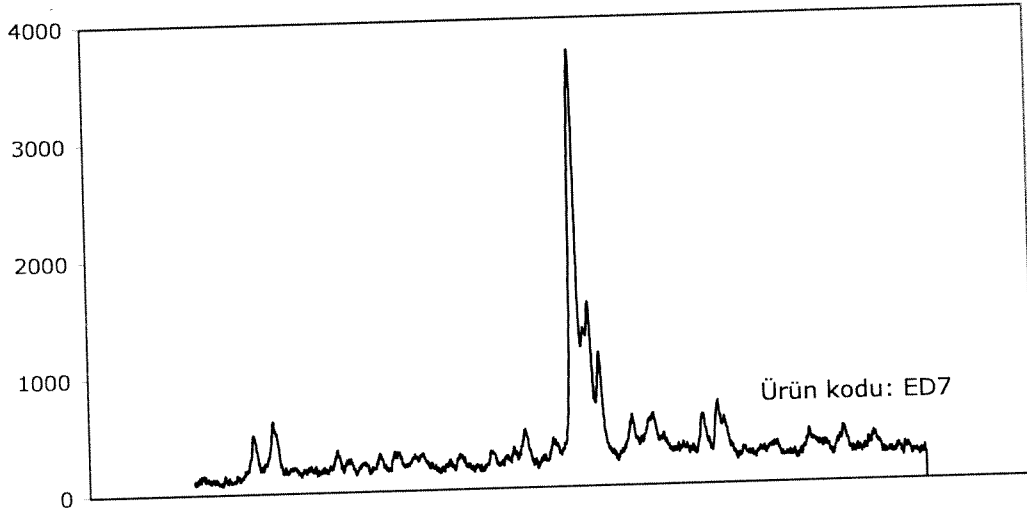
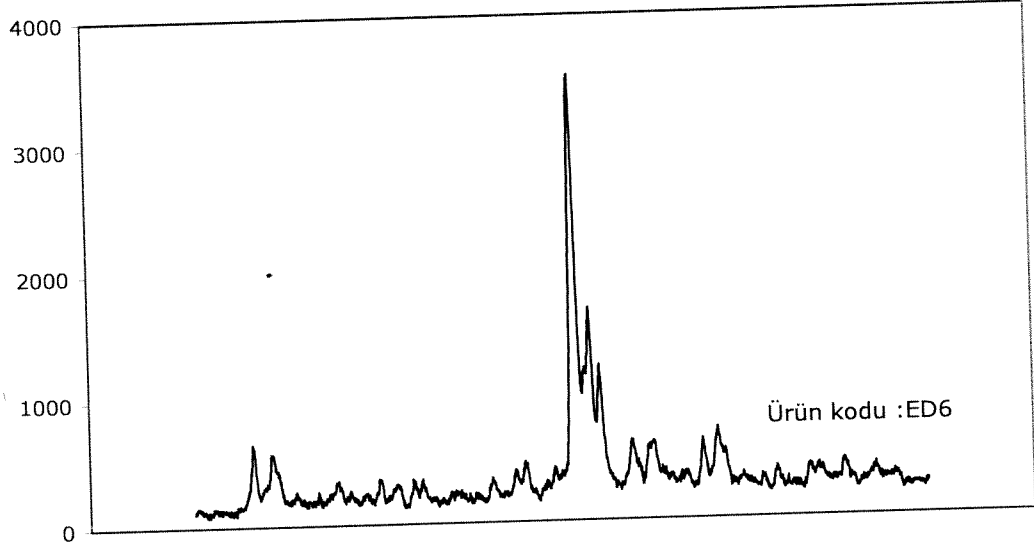
Tablo 4.8: MFI tohum kristallerinin sentez sonuçları

1	Ürün kodu	Başlangıç bileşimi	Sentez süresi (h)	% Kristallik	% Verim	Boyut (μm)
	ED1	C1	46	45	-	4-6
	ED3	C1	46	88	48	4-6
	ED7	C1	24	89	23	1-4*
	ED8	C1	46	100	60	3-7
	ED9	C1	24	-	29	2-5
	ED10	C1	24	-	31	2-4
	ED13	C1	24	-	26	1-4
	ED14	C1	24	-	27	2-4
	ED17	C1	24	-	21	3-5
	ED6	C2	24	84	90	0.25-0.35*
	ED18	C2	24	91	-	-

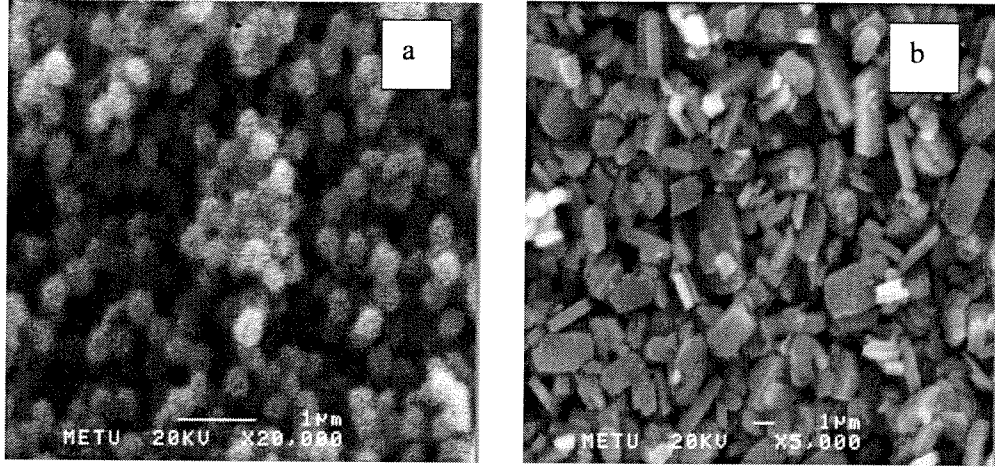
C1: Başlangıç bileşimi = 9.8SiO_2 :TPAOH:0.025NaOH:0.019Al₂O₃:602.27H₂O:39.16C₂H₅OH
Sentez sıcaklığı: 130°C

C2: Başlangıç bileşimi = TPAOH:8.17SiO₂:0.08Na₂O:162.09H₂O:32.68C₂H₅OH
Sentez sıcaklığı : 91°C

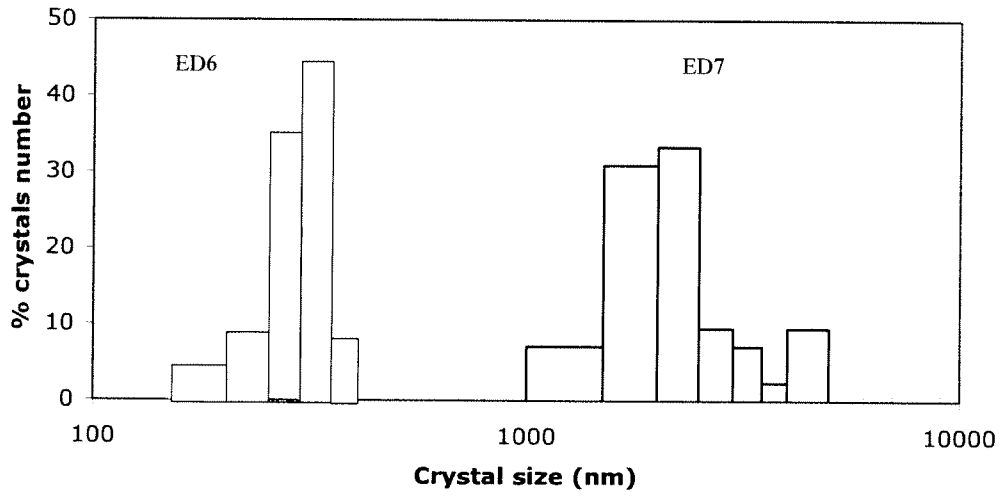
* SEM sonuçları



Şekil 4.18: Tohum kristallerine ait X-ışını kırınım desenleri (ED6 and ED7)



Şekil 4.19: Tohum kristallerinin SEM fotoğrafları (a) ED6 (b) ED7



Şekil 4.20: ED6 ve ED7'nin tanecik boyu dağılımı

göre daha küçük ve dar tanecik botu dağılımına sahiptirler. Yine aynı şekilde mikron-altı boyuttaki kristaller de tohum kristali olarak seçilmiştir.

Ürünlerin faz tayini X-ışını kırınım ölçeri ile yapılmıştır. ED6 ve ED7'nin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.18'de gösterilmektedir. ED6 C2 başlangıç bileşimi ile 24 saatte sentez edilmiştir, ED7 ise C1 başlangıç bileşimi ile 24 saatte sentez edilmiştir. X-ışını kırınım desenleri MFI'ye ait referans X-ışını deseni ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda elde edilen tek fazın MFI olduğu görülmüştür.

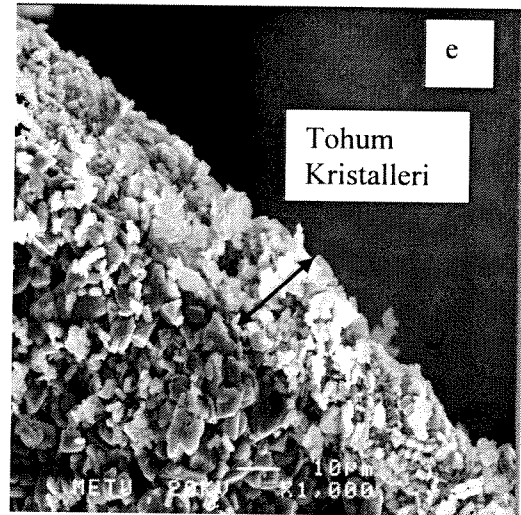
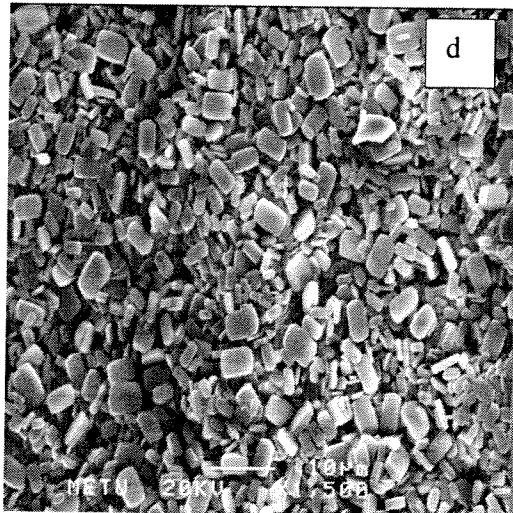
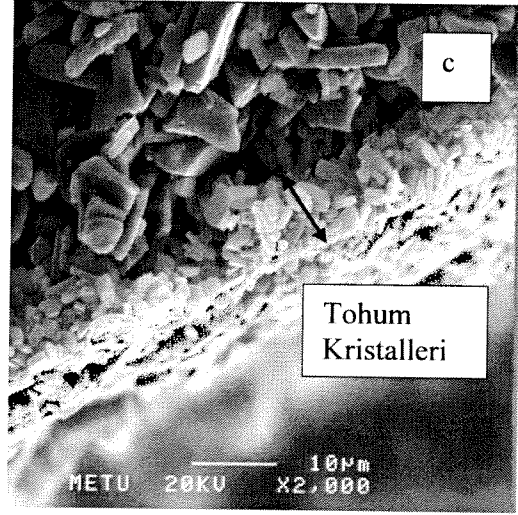
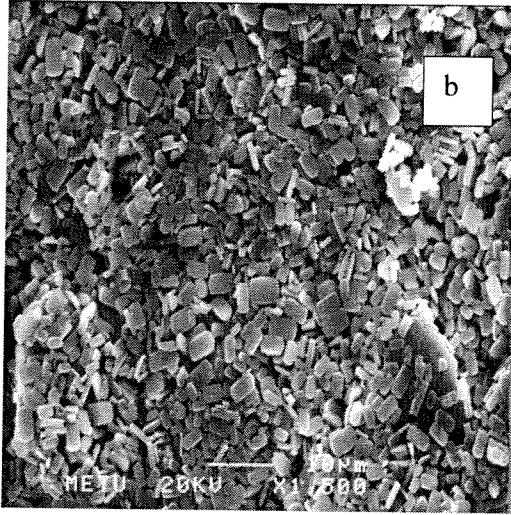
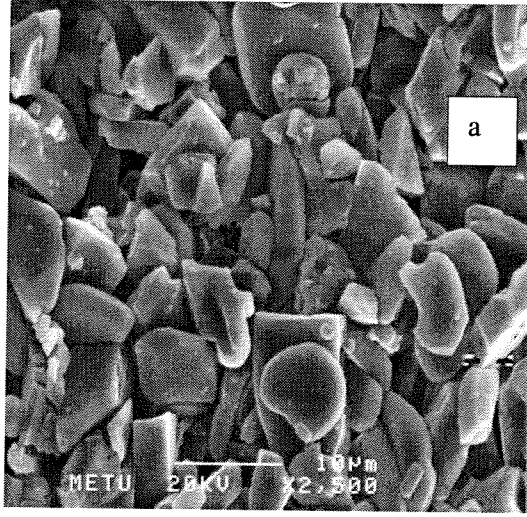
ED6 ve ED7'nin taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları Şekil 4.19'de, bu fotoğraflardan elde edilen kristal boyu dağılımları Şekil 4.20'de gösterilmektedir. Mikron boyutlu kristaller tabut şekilli olup kristal boyutu 1 and 5 μm arasındadır. Mikron-altı boyuttaki kristaller basık küre şekilli olup kristal boyu 250 ile 350 nm arasında değişmektedir.

Özetle farklı kristal boyu dağılımına sahip tek faz MFI olan tohum kristalleri sentez edilmiştir. Mikron ve mikron-altı kristaller dar tanecik boyu dağılımına sahip olmalarından dolayı tohumla kaplama için uygundurlar.

4.2.2 Tohumla kaplı desteklerin özellikleri

Düzgün olmayan tohumlu yüzeyler membranda çatlak oluşumuna neden olabileceğinden dolayı düzgün ve mümkün olduğunca az boşluklu tohum yüzeyleri elde etmek membran kalitesi açısından önemlidir [39]. Tohumlu yüzeyin kalitesi tohumlama yöntemine, tohum kristallerinin tanecik dağılımına ve destek malzemesine bağlıdır.

Tohumla kaplama için birçok yöntem geliştirilmiştir. Daldırma kaplama ve fırça ile tohum kristallerini sürme en çok kullanılan yöntemlerdir. Daldırma kaplama yönteminde destek malzemesi tohum süspansiyonu içerisine yaklaşık 1-2cm/h hızla daldırılarak tohum kristallerinin destek yüzeyi üzerine tutunmaları sağlanmaktadır. Daldırma-kaplama işlemi destek yüzeyi kaplanıncaya kadar birkaç kez tekrar edilir [31,24].



Şekil 4.21: Alumina desteğin yüzeyden SEM fotoğrafı (a) Tohumlu alumina desteklerin yüzey ve kesit SEM fotoğrafı (b,c) 2 mg ile tohumlu (d,e) 12 mg tohumlu

Bu yöntemle kaliteli tohum yüzeyleri elde edilebilmesine rağmen daldırma ve çıkarma hızının yavaş olması kaplama işleminin uzun sürmesine neden olmaktadır. Ayrıca tohum kristallerinin kaplama sırasında asılı kalmaları mikron-altı boyuttaki kristallerle mümkün olduğundan sadece mikron-altı boyuttaki kristaller kullanılabilir. Fırça ile kaplama oldukça basit bir yöntemdir. Bu yöntemde su ile çamur haline getirilen tohum kristalleri fırça ile destek yüzeyi üzerine sürülür. Bu yöntemde tohumlu yüzeyin destek yüzeyi boyunca bir örnek olarak elde etmek zordur [42,43].

Bu çalışmada tohumla kaplama işlemi için vakumla tohumlama yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde belirli miktardaki tohum süspansiyonu destek yüzeyi üzerine döküldükten sonra vakum uygulanarak tohum kristallerinin destek yüzeyi üzerine çökerek kaplanması sağlanmaktadır. Bu yöntemle kaplama öncesi belirlenebilen tohum miktarı ile destek yüzeyini kaplamak mümkündür. Ayrıca tohum miktarı kullanılan tohum süspansiyonun miktarı ile ayarlanabilmektedir.

Destek malzemesi olarak laboratuvarımızda hazırlanan α -alumina diskler kullanılmıştır. Ortalama gözenek boyutu 1.2 μm olup, çapı ve kalınlığı sırasıyla 21mm ve 1mm'dir. Önceden sentez edilmiş mikron (1-5 μm) ve mikron-altı (250-350nm) boyuttaki kristaller tohum kristali olarak kullanılmıştır.

Vakumla kaplama yönteminde disk yüzeyinden süzülen su, tohum kristallerinin destek gözenekleri içine girip girmediği hakkında bilgi vermektedir. Mikron-altı boyutta kristaller kullanıldığında süzülen suyun bulanık olması ve akış hızının zamanla düşmesi kristallerin gözenek içine girdiğini ve zamanla gözenekleri doldurduğunu göstermektedir. Kristallerin gözeneklerin içine girmesi destek gözenekleri içinde zeolit sentezine neden olabilir. Bu da membran kalınlığının artmasına ve aynı zamanda geçirgenliğin düşmesine neden olacağı için destek gözeneklerinden büyük boyuttaki mikron kristaller tohumlama işlemi için kullanılmasına karar verilmiştir.

Destek malzemeleri mikron boyuttaki kristallerle kaplanmıştır ve süzülen suyun berrak olması kristallerin destek içine girmediğini göstermiştir. Bu sonuç tohum kristallerinin boyutunun destek gözeneklerinden büyük veya yakın boyutta olması gerektiğini göstermiştir [44].

Destek malzemesi membran sentezi öncesi farklı tohum miktarları ile kaplanmıştır. Tohum miktarı 2, 3.5, 6, 12 ve 24 mg olarak değiştirilmiştir.

Alumina diskler tohumlama öncesi ve sonrasında tartılarak kullanılan süspansiyonun içindeki tohum miktarı ile ağırlık artışının uyumluluğu kontrol edilmiştir. Her bir tohum miktarı için en az 10 disk ile sapma değerleri hesaplanmıştır. Disklerin ağırlık artışı ile kullanılan süspansiyon içindeki tohum miktarı arasındaki sapma 2 ve 3.5 mg için ± 0.4 mg, 6, 12 ve 24 mg tohum için sırasıyla ± 0.7 , 0.6 ve 0.3 mg olarak hesaplanmıştır. Sapma değerlerinin kullanılan tohum miktarına göre çok az olması tohumlama yönteminin tekrarlanabilir ve güvenilir olduğunu göstermektedir.

Boş, 2 ve 12 mg tohum ile kaplanmış alumina diskler için yüzey ve kesit taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.21'de gösterilmektedir. Yüzey fotoğrafları alumina disklerin rasgele yönlenmiş 1-5 μm boyutundaki tabut şekilli zeolit kristalleri ile kaplandığını göstermektedir. Kesit fotoğrafı 2 mg tohum kristali kullanıldığında yaklaşık 9 μm kalınlığında sürekli tohum tabakası elde edildiğini göstermektedir (Şekil 4.21.c). 12 mg tohum kullanılarak hazırlanan tohum tabakası ise yaklaşık 25 μm kalınlığında ve süreklidir (Şekil 4.21.e). Sonuçlar ışığında tohum tabakasının kalınlığının tohum miktarı ile arttığı söylenebilir.

Sonuç olarak vakumla tohumla yöntemi ile iyi kalitede kaplama elde edilmiştir. Vakumla tohumlama yönteminin önceden belirlenebilen tohum miktarı ile düzgün yüzeylerin pratik bir şekilde elde edilebileceği bir yöntem olduğu söylenebilir.

4.2.3 Tohum miktarının membran morfolojisi üzerindeki etkisi

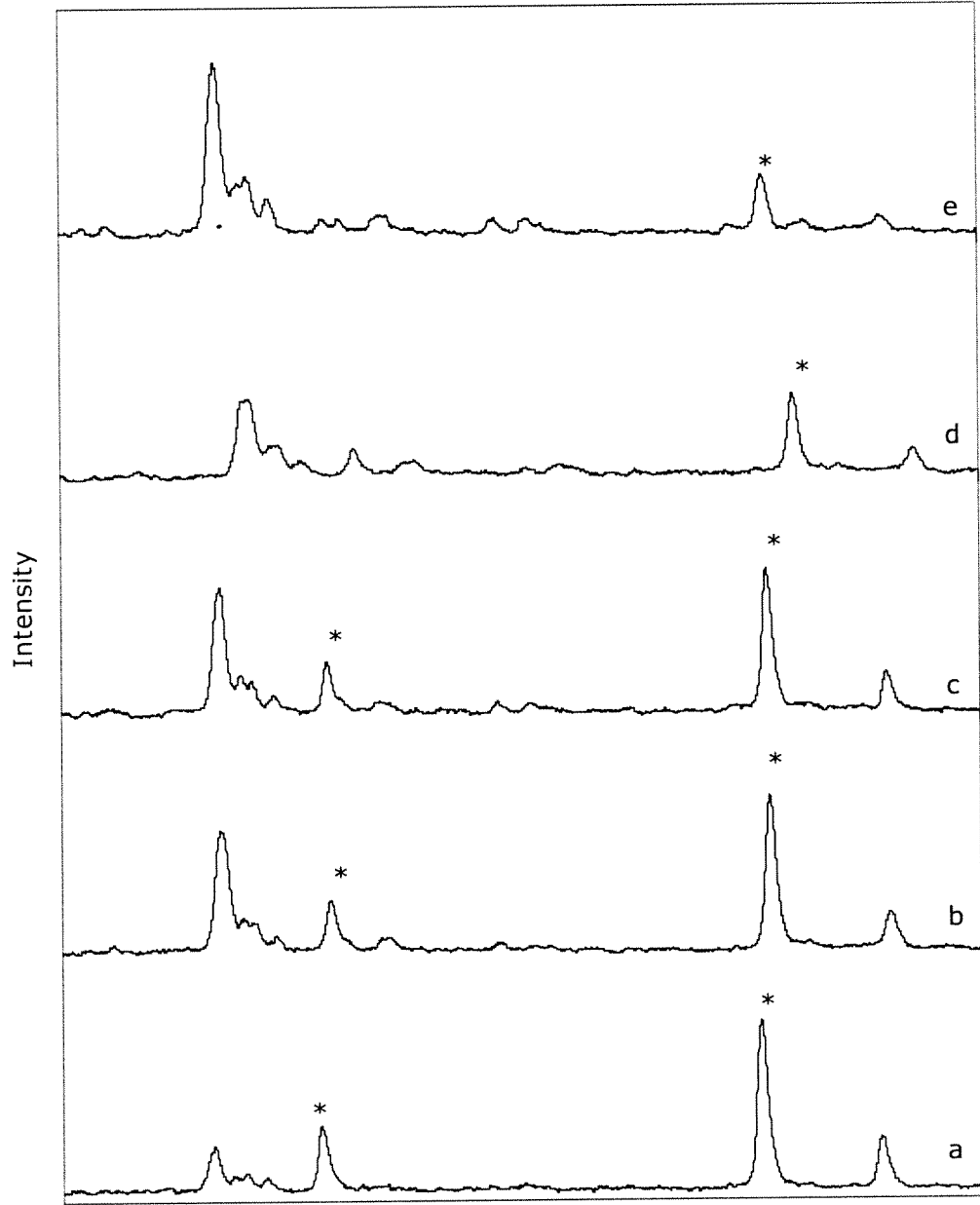
Bu bölümde TPAOH:9.80SiO₂:0.025Na₂O:0.019Al₂O₃:602.27H₂O: 39.16C₂H₅OH başlangıç bileşimi ile 130°C ve 24 saatte membran sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezler boş ve farklı miktarda tohumla kaplanmış alumina diskler üzerinde yapılmıştır. Tohum miktarının membran kalitesi ve morfoloji üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Sentez edilen membranların faz tayini X-ışını kırınım ölçeri ile yapılmıştır. Boş, 0.6, 1, 1.7 ve 3.5 mg/cm² tohumlanmış destekler üzerinde sentez edilen membranların X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.22'de gösterilmektedir. Alüminaya ait pikler şekil üzerinde işaretlenmiştir. X-ışını kırınım desenleri disk yüzeyleri üzerinde büyüyen tek kristal fazının MFI olduğunu göstermektedir.

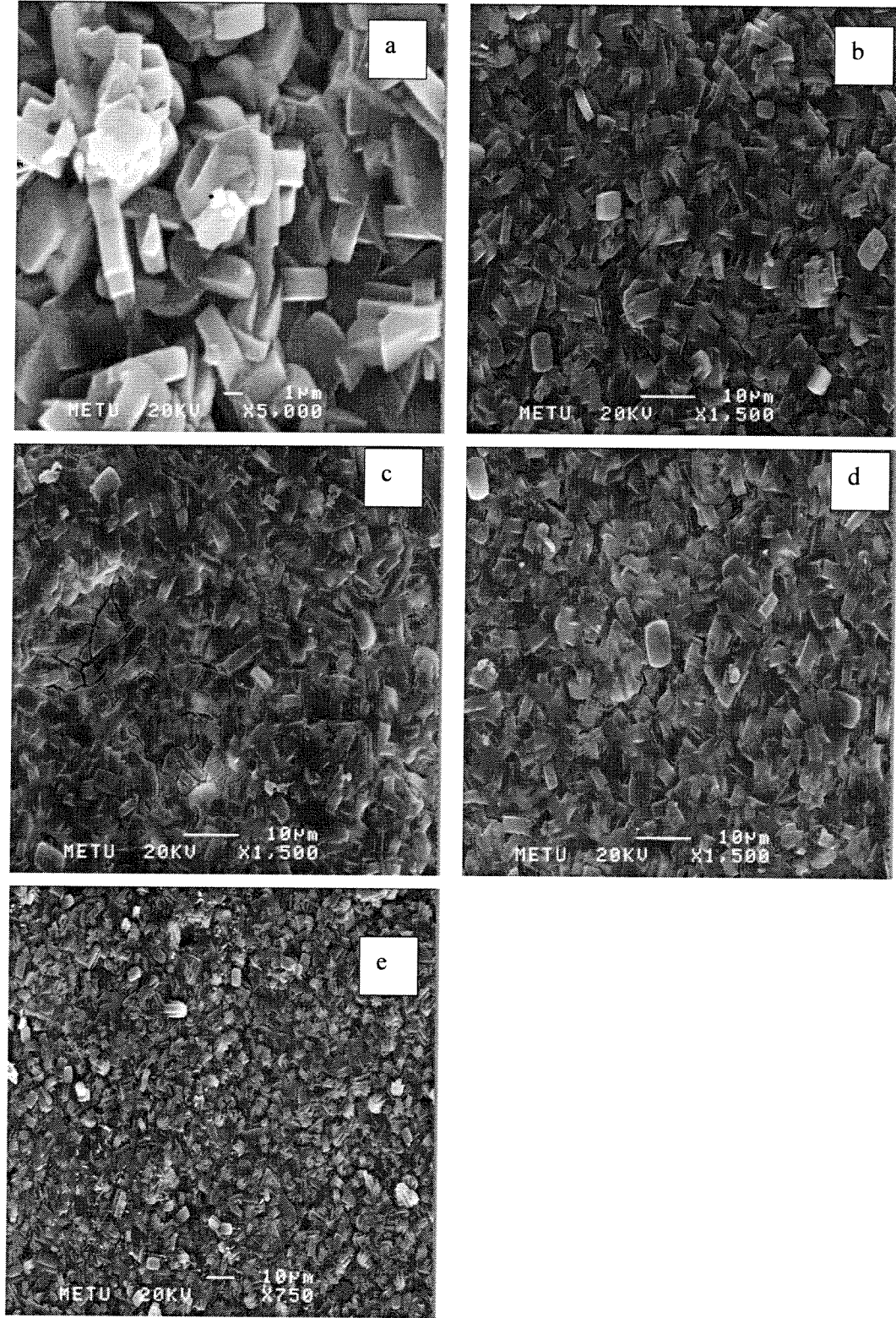
Farklı tohum miktarı ile sentez edilmiş membranların taramalı elektron mikroskobu yüzey görüntüleri Şekil 4.23'da gösterilmektedir. Tüm membranların yüzey görüntüleri, alumina desteklerin sürekli ve iç içe girişik 6-9 mikron boyutundaki kristallerle kaplandığını göstermektedir. Kesit görüntüleri boş destek üzerine sentezlenen dışında membranların hepsinin sürekli tabakalardan oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.24). Boş destek üzerine büyütülen tabaka kesiti boyunca sürekli aynı kalınlıkta değildir ve kalınlığı 9 ile 18 μm arasında değişmektedir. Tohum miktarı 0.6 and 1 mg/cm^2 olan destekler üzerinde sentezlenen membranlar iç içe girişik kristallerden oluşan yaklaşık kalınlığı sırasıyla 9 ve 17 μm olan tabakalardan oluşmaktadır. Sentez öncesi destek yüzeyini kaplayan tohum kristalleri ise sentez sonrasında kesit fotoğraflarında görülmemektedir, bu sentezlenen tabakanın tohum kristalleri üzerinde büyüdüğünü göstermektedir. 1.7 mg/cm^2 tohum kullanılarak sentezlenen membran 23 μm kalınlığında bir tabakadan oluşmaktadır. 3.5 mg/cm^2 tohumla kaplanmış destek üzerinde sentez edilen membranın kesit görüntüsü zeolit tabakanın iki farklı morfolojideki tabakalardan meydana geldiğini göstermektedir. Destek yüzeyinin hemen üstünde hidrotermal senteze katılmamış 22 mikron kalınlığında tohum tabakası, bu tabakanın üzerinde 17 mikron kalınlığında zeolite tabakanın sentezlendiği görülmektedir.

Membran sentezinde kullanılan başlangıç bileşimi aynı zamanda tohum kristallerinin sentezinde de kullanılmıştır. Toz sentezinin sonuçları bu başlangıç bileşiminden elde edilen verimin az olduğunu göstermektedir. Verimin az olması ise az sayıda çekirdek oluşunun sonucu olabilir. Boş destek üzerinde ise az çekirdek oluşumu destek yüzeyinin kaplamasına yeterli olmamış ve böylece sürekli bir tabaka elde edilememiş olabilir. Tohumlu durumda ise, tohum kristalleri çekirdek gibi davranıp sürekli tabakanın oluşmasına neden olmuş olabilirler.

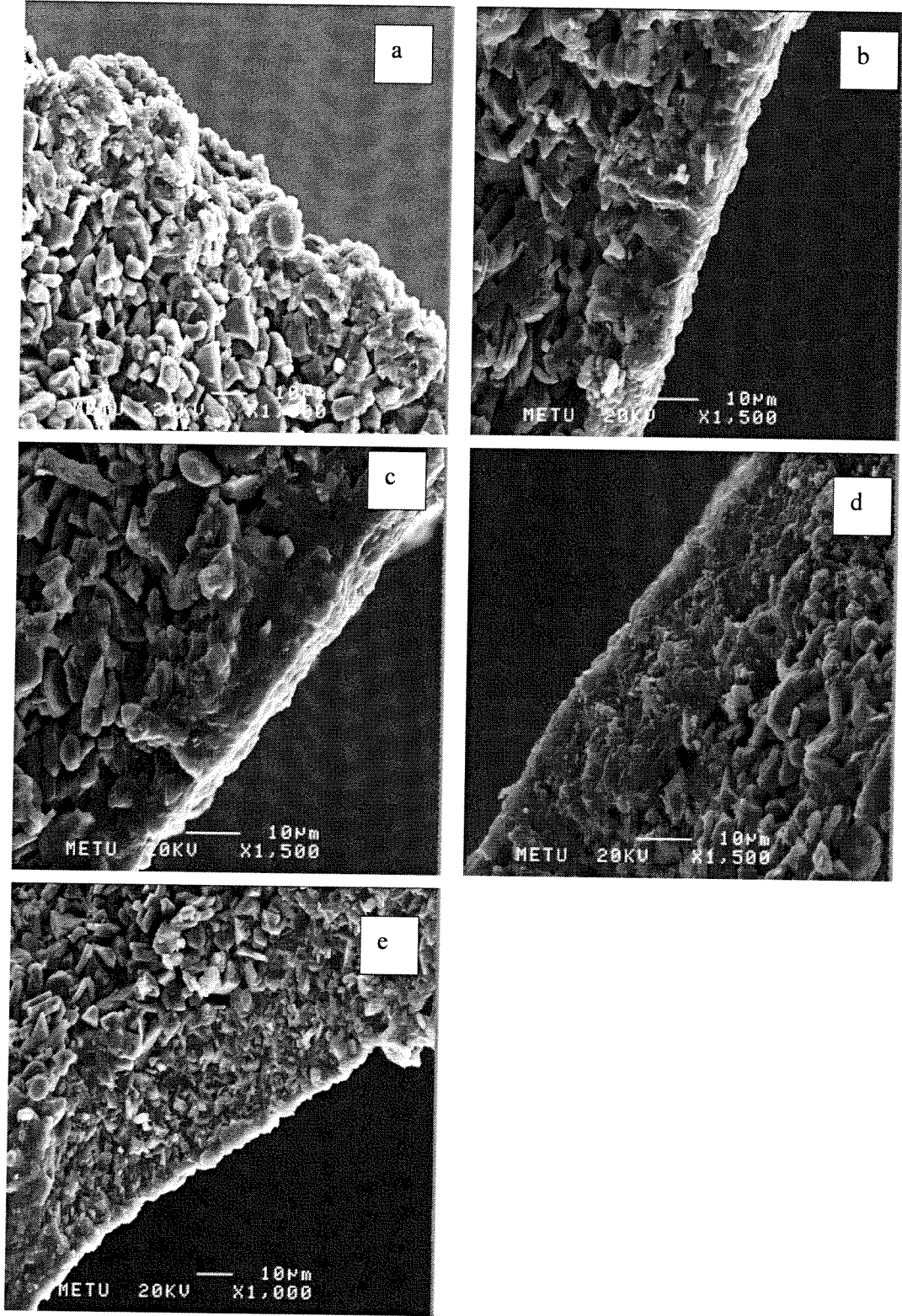
Yazında zeolit tabakanın oluşumunu açıklayan mekanizmalar öne sürülmüştür. Zeolit tabakanın oluşumu şöyle açıklanmıştır, sentezin ilk saatlerinde sentez çözeltisinde oluşan küçük jel taneciklerinin destek yüzeyinde birikmesiyle amorf jel tabaka oluşur. Ve sentezin ilerleyen safhalarında kristallenme jel içerisinde gerçekleşir [45-46]. Bu bilgi ışığında, 3.5 mg/cm^2 tohum kullanıldığında asimetrik yapının oluşması şöyle açıklanabilir; tohumlu tabaka sentez çözeltisi ile karşılaştığında jel tanecikleri tohum kristalleri arasında birikir ve bu birikme jelin



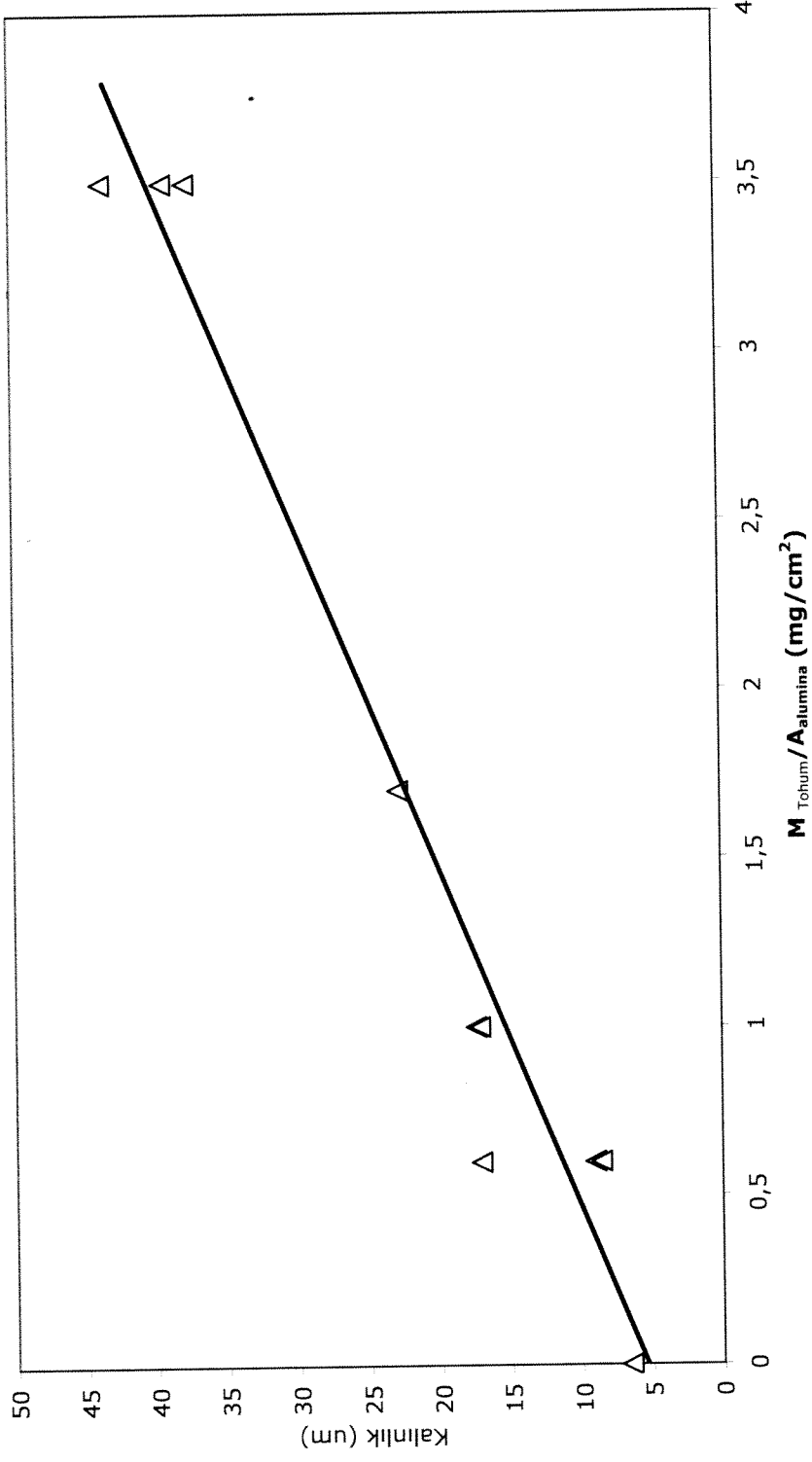
Şekil 4.22: Farklı miktarda tohmlu diskler üzerinde büyütülen membranların XRD desenleri [mg/cm^2] (a) tohumsuz (b) 0.6 (c) 1 (d) 1.7 (e) 3.5



Şekil 4.23: Farklı tohum miktarları ile sentez edilmiş membranların yüzey SEM fotoğrafları (a) tohumsuz [ED79u] (b) 2 mg tohum [ED74a] (c) 3.5 mg tohum [ED97u] (d) 6 mg tohum [ED70u] (e) 12mg tohum [ED85a]



Şekil 4.24: Farklı tohum miktarları ile sentez edilmiş membranların kesit SEM fotoğrafları (a) tohumsuz [ED79u] (b) 2 mg tohum [ED74a] (c) 3.5 mg tohum [ED97u] (d) 6 mg tohum [ED70u] (e) 12mg tohum [ED85a]



Şekil 4.25: Tohum miktarı ile membran kalınlığının değişimi

Tohum kristallerinin tümünün kaplanmasını engellemiş olabilir. Kristallenmenin sadece jel içerisinde gerçekleştiğini için jel tabakanın oluşmadığı kısım tohum tabakası olarak kalmış, jelleşmenin olduğu kısımda ise kristallenme gerçekleşmiş ve zeolit tabaka oluşmuştur.

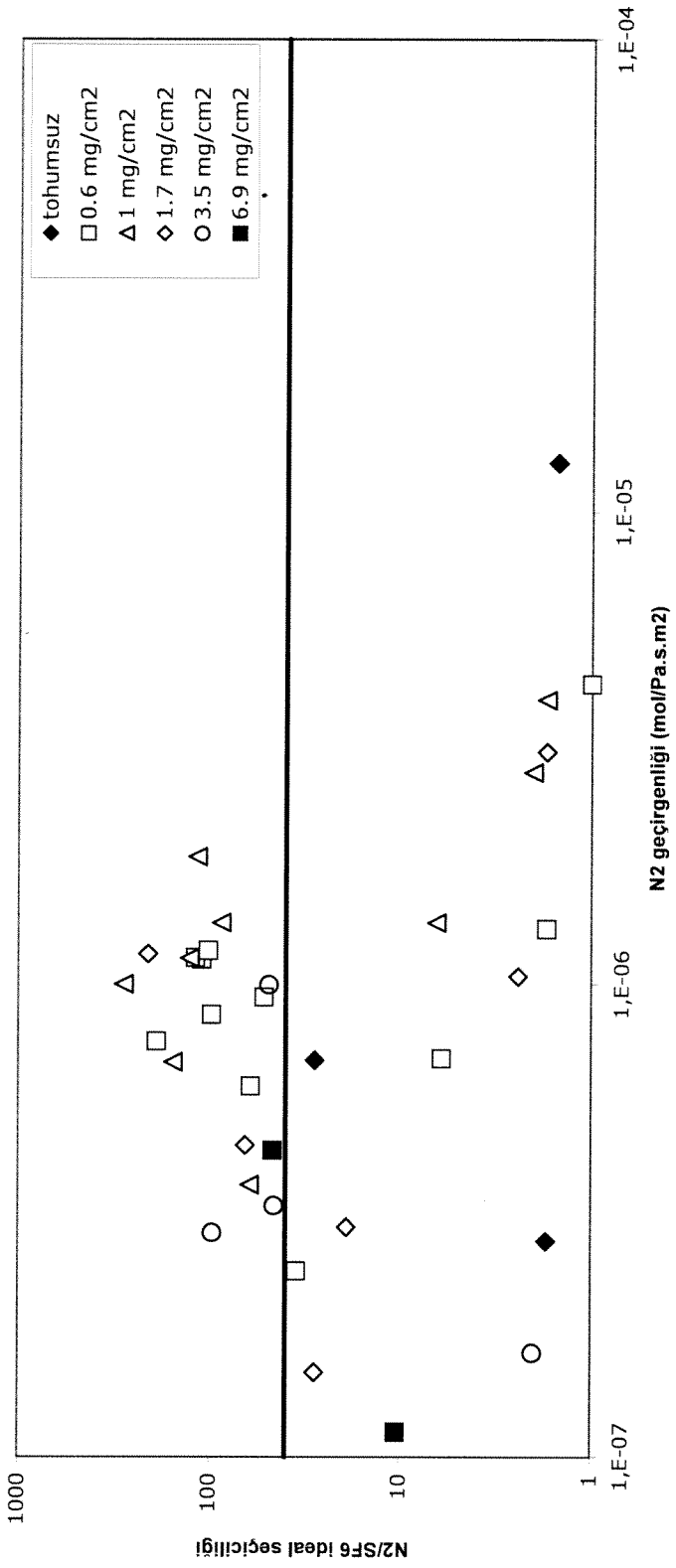
Membran kalınlığının tohum miktarı ile değişimi Şekil 4.25'de gösterilmektedir. Membran kalınlığı taramalı elektron mikroskobu kesit görüntülerinden ölçülmüştür. Membran kalınlığının tohum miktarı ile lineer olarak arttığı görülmektedir.

Sonuç olarak; az tohum miktarının sıkı yapılı zeolit tabakaların oluşumuna neden olduğu, çok miktarda tohum kullanılması ise asimetrik yapıda tabakaların oluşumuna neden olduğu söylenebilir.

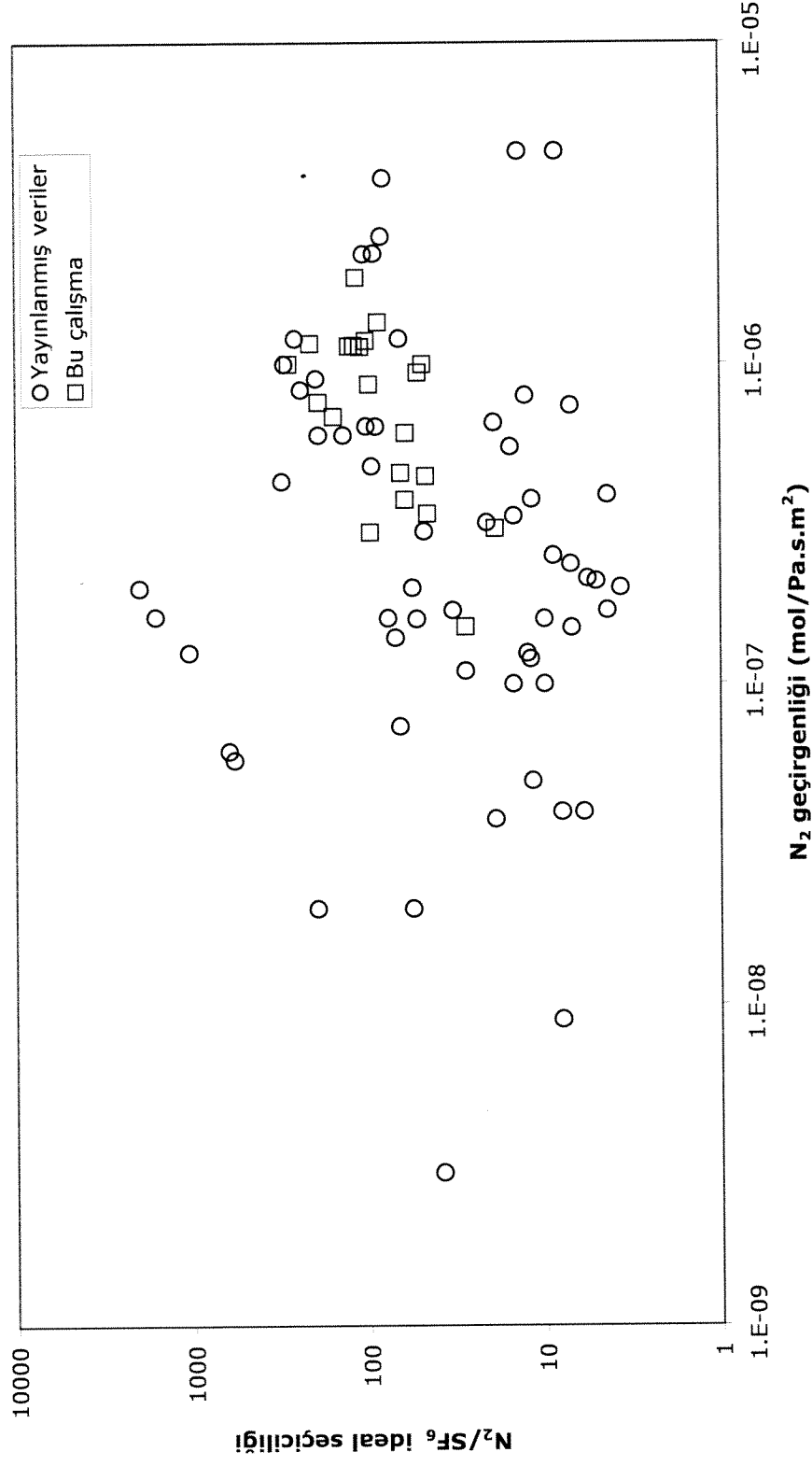
4.2.4 Tohum miktarının membran kalitesi üzerine etkisinin tek gaz geçirgenlik testleri ile incelenmesi

Zeolit membranların kalitesi gaz çiftleri ile belirlenir. MFI tipi membranların kalitesi genellikle N_2 ile SF_6 veya n-butan ile izo-butan gaz çiftleri ile belirlenir [15,13,19]. N_2 molekülünün kinetik çapı MFI gözenek boyutunda küçük olduğu için zeolit tabakadan rahatça geçmesi beklenir buna karşın SF_6 'nın kinetik çapı MFI gözenek boyutuyla yakın boyutta olduğu için zeolit dışı gözeneklerden geçmesi beklenmektedir. Bu nedenle sürekli ve zeolit dışı gözenekleri zeolit gözeneklerine yakın boyutta olan tabakalardan SF_6 'nın yavaş geçmesi beklenir ve bu nedenle N_2/SF_6 gaz çifti kalite ölçütü olarak kabul edilmektedir. Benzer şekilde n-butan ile izo-butan gaz çifti de kalite ölçütü olarak kullanılmaktadır. Bu gaz çifti izomer olduğu için Knudsen difüzyonu ile ayrılması mümkün değildir. Ayrımı zeolit membranlardan adsorpsiyon ve difüzyon hızı farkı ile mümkün olmaktadır.

Zeolit membran sentezinde tekrar edilebilirlik önemli bir sorundur ve yazında bu konu hakkında sınırlı bilgi bulunmaktadır. Bu çalışmada N_2/SF_6 ideal seçiciliğinin 40 olması kalite ölçütü alınmıştır ve bu ölçütü sağlayan membranların miktarı sentezlerin tekrar edilebilirliğinin göstergesi olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.26: Farklı miktarda tohumla sentez edilmiş membranların N₂ ve SF₆ tez gaz geçirgenlikleri



Şekil 4.27: Çalışmada elde edilen sonuçların yazındaki veriler ile karşılaştırılması

Kalsinasyon sonrası gaz geçirgenlik testleri oda sıcaklığında N₂ ve SF₆ gazları ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26'de 34 membrana ait N₂ geçirgenliğine karşı N₂/SF₆ seçiciliği log-log grafiğinde gösterilmektedir. Şekilde boş, 0.6, 1, 1.7, 3.5 ve 6.9 mg/cm² tohumlu tabakalar üzerinde sentezlenen sırasıyla 3, 11, 9, 7, 2 ve 2 adet membranın gaz sonuçları bulunmaktadır. Tohum miktarları ile tekrar edilebilirlik sonuçları Tablo 4.9'de verilmektedir.

Şekil 4.26 boş destekler üzerinde sentez edilen membranların N₂/SF₆ seçiciliklerinin 2 olduğunu göstermektedir ve bu değer Knudsen seçiciliğinden küçüktür. Bu sonuç zeolit tabakanın zeolit dışı gözenek içerdiğini göstermektedir. Boş destek üzerinde 47 saatte sentezlenen tek bir membranın N₂/SF₆ ideal seçiciliği 28'dir. Membranın zeolit gözenekleri ile kıyaslanabilir boyutta zeolit-dışı gözeneklere sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 4.9. Farklı miktarda tohum kullanılarak sentez edilen membranların tekraredilebilirliği

Membran sayısı	Tohum miktarı (mg)	% kalite ölçütünü sağlayan membran sayısı
10	2	60
11	3.5	67
7	6	28

0.6 and 1.7 mg/cm² tohumla kaplanmış destekler üzerinde sentez edilen membranların azot geçirgenlikleri $4e10^{-6}$ - $2.5e10^{-7}$ (mol/Pa.s.m²) arasında değişmekte ve ideal seçicilikleri ise 1 ile 280 arasındadır. Membranların sırasıyla 60% and 67%'si kalite ölçütü sağlamışlardır. 1.7 mg/cm² tohum kullanıldığında membranların 28%'i kalite ölçütünü sağlamaktadır. Buna karşın 3.5 mg/cm² ve 6.9 mg/cm² tohum kullanılarak sentezlenen her iki membrandan biri kalite ölçütünü sağlarken diğeri sağlayamamıştır.

Tohum miktarının arttırılması ile tekrar edilebilirliğinin düşmesi tohum miktarının artması ile kalın membranların elde edilmesinden kaynakladığı düşünülebilir çünkü yazında membran kalınlığının artması ile kalsinasyon sırasında kırık oluşma olasılığının arttığına ilişkin örnekler bulunmaktadır. Diğer bir neden ise tohum tabakasının kalın olması olabilir. Lovallo ve grubu tohum tabakasının destek yüzeyini kaplamaya yeterli olacak şekilde olmasının membran kalitesi açısından önemli olduğunu kalın tohum tabakaların yüzeyinde çatlaklar oluşup membran kalitesini düşürebileceğini belirtmişlerdir.

Sonuçlar az tohum kullanmanın membran kalitesini arttırdığını ve sürekli ve tekrar edilebilir membranlar elde edilebildiğini göstermektedir.

İyi kalitedeki membranlar Şekil 4.27'da yazın ile karşılaştırılmaktadır. Yazından alınmış azot geçirgenlik ve N_2/SF_6 seçicilikleri log-log grafiğinde yer almaktadır. Şekil 4.27 bu çalışmada elde edilen sonuçların yazın ile mukayese edilebilir olduğunu göstermektedir.

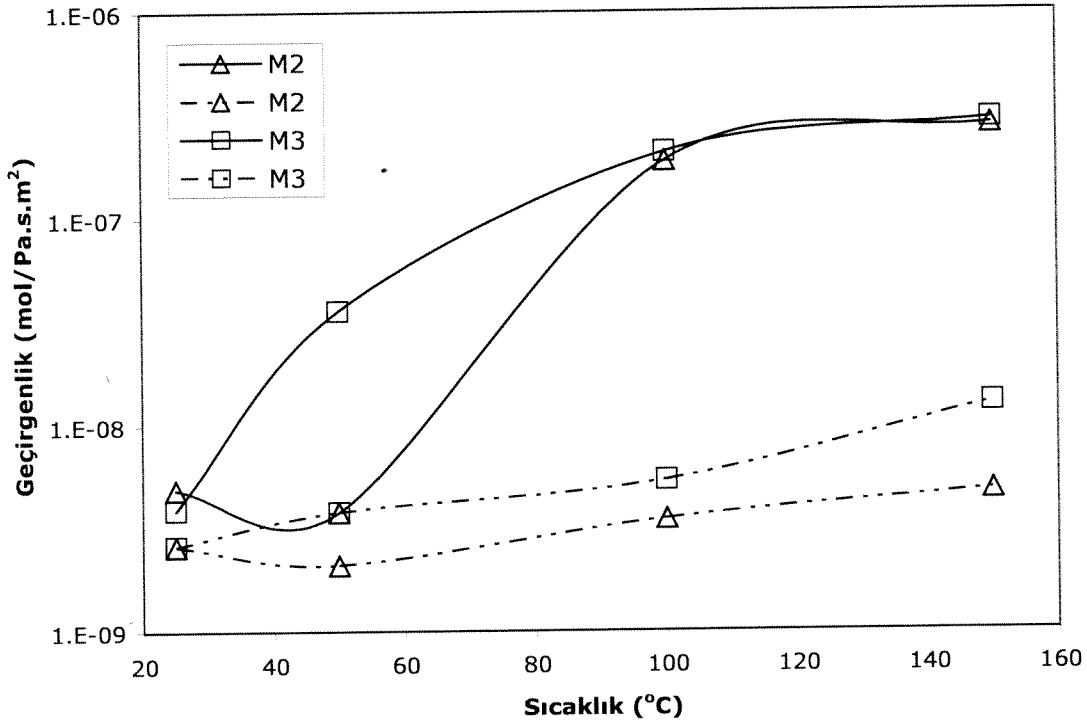
Bu çalışmada elde edilen ortalama tekrar edilebilirlik 50%'dir. Van de Graaf [23] ve grubu n-butan/izo-butan seçiciliğinin 10'dan büyük olmasını kalite ölçütü olarak almıştır ve aynı koşullarda sentez edilmiş her 12 membrandan 8'nin kalite ölçütünü sağlayamadığını görmüşlerdir. Benzer şekilde Kalıpçılar ve Çulfaz [19] N_2/SF_6 seçiciliğinin 80 üstü olmasını kalite ölçütü olarak kabul etmiş ve membranların benzer morfolojide olmasına rağmen ancak 30%'nun kalite ölçütünü sağlayabildiği görmüşlerdir. Noack ve grubu [47] ise kalite ölçütü olarak H_2/SF_6 seçiciliğinin 43 olmasını kabul etmişler ve sentez şartları ve başlangıç bileşimini değiştirerek 70% tekrar edilebilirlik elde etmişlerdir. Bu çalışmalar membran sentezinde tekrar edilebilirliğin düşük olduğunu göstermektedir.

4.2.5 Butan izomerlerinin farklı tohum miktarı ile sentezlenmiş membranlar ile ayrımı

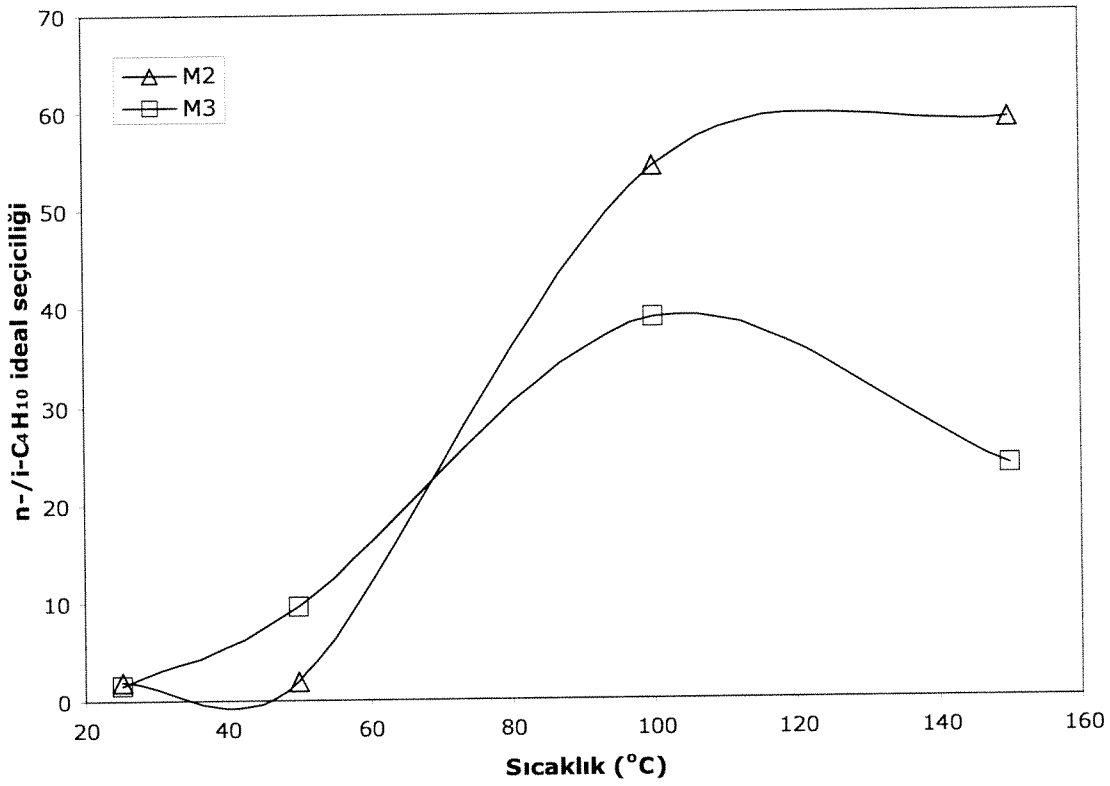
İyi kalitedeki 3 adet membranın n-butan, izo-butan gaz karışımları ile tek gaz geçirgenlikleri 25, 50, 100 and 150 °C'de ölçülmüştür. M1, M2 ve M3 kodlu bu membranlar daha önce N_2 ve SF_6 tek gaz geçirgenliği ile nitelendirilmiştir ve sırasıyla 119, 87 ve 211 N_2/SF_6 ideal seçiciliği göstermişlerdir.

Tek ve ikili gaz karışımları için sıcaklığa karşı n-butan and izo-butan geçirgenlikleri Şekil 4.28 ve Şekil 4.30'da seçicilikleri ise Şekil 4.29 ve 4.31'de gösterilmektedir.

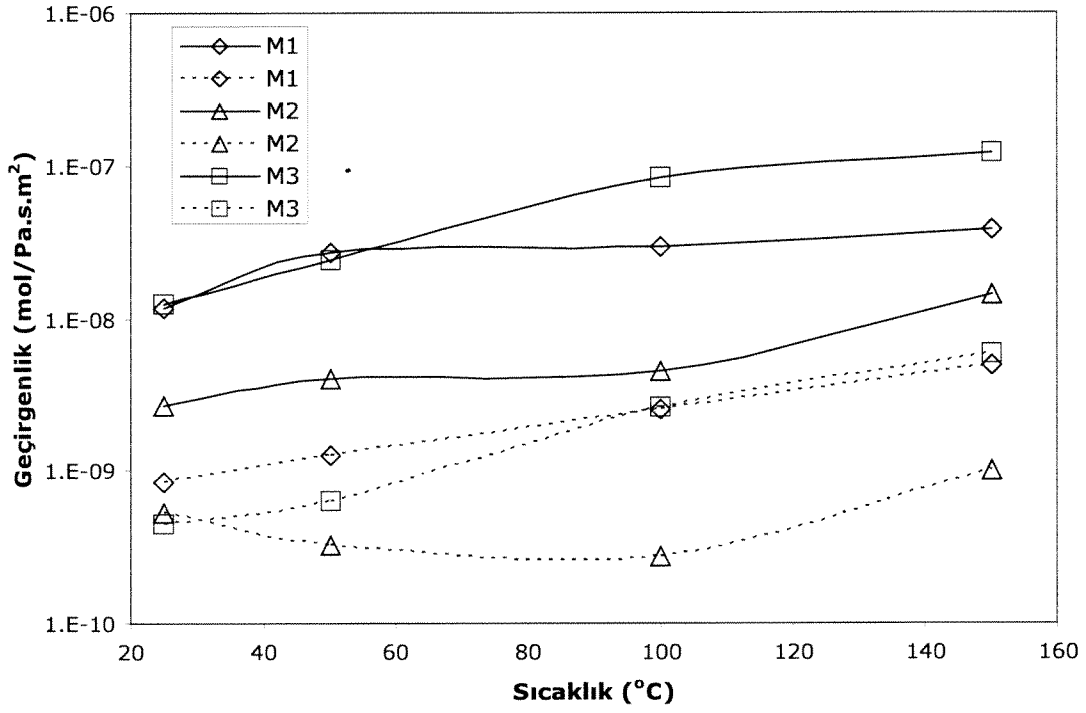
Şekil 4.28 M2 (1 mg/cm² tohum) ve M3 (1.7 mg/cm² tohum) kodlu membranların n-butan ve izo-butan geçirgenliklerinin benzer eğilim gösterdiğini ve n-butan geçirgenliğinin sıcaklıkla arttığını buna karşın izo-butanın çok fazla değişmediğini göstermektedir. Membranlar oda sıcaklığında yaklaşık 2 seçicilik gösterirken sıcaklık artışı ile seçicilikleri 39 ve 59 olmuştur (Şekil 4.29). Yüksek sıcaklıkta gaz ayırımı yapabilmeleri membranların iyi kalitede ve sürekli olduğunu sıcaklıkta gaz ayırımı yapabilmeleri membranların iyi kalitede ve sürekli olduğunu göstermektedir. Membranların ikili gaz geçirgenlikleri sıcaklıkla artmıştır ve n-butan membrandan her sıcaklıkta izo-butandan daha hızlı geçmiştir (Şekil 4.30). Yazında n-butanın daha hızlı geçmesinin n-butanın izo-butandan daha çok adsorplanmasıyla açıklanmaktadır çünkü n-butan zeolit gözeneklerini tıkayarak izo-butanın geçişini engellemiştir.



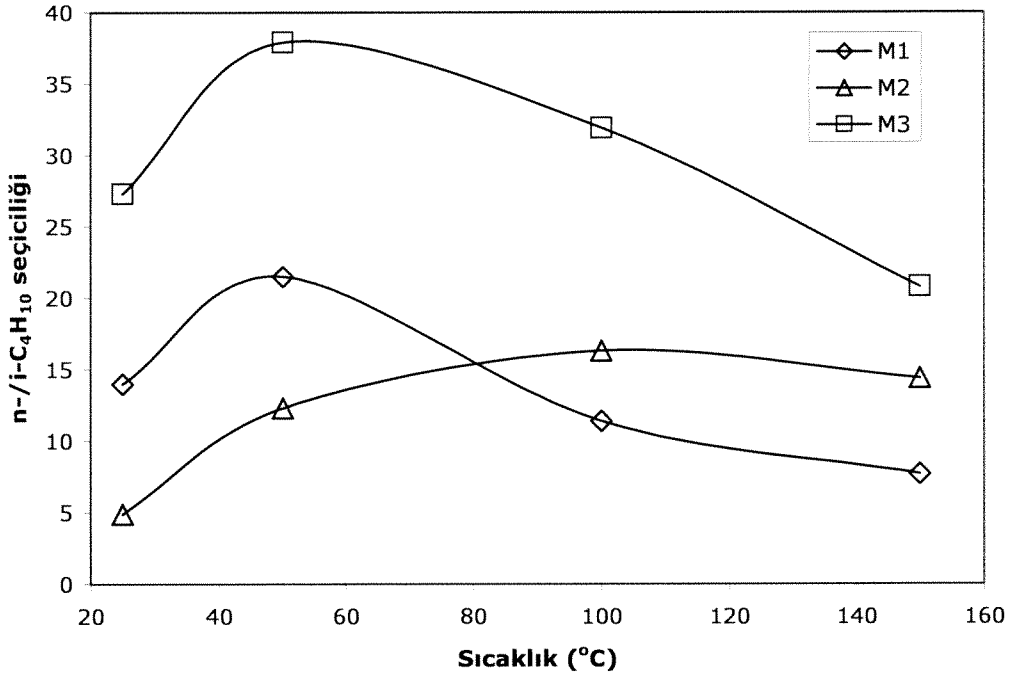
Şekil 4.28: Sıcaklığa karşı n-butan ve i-butan geçirgenliklerinin sıcaklıkla değişimi Sürekli çizgi: n-butan geçirgenliği Kesikli çizgi:i-butan geçirgenliği



Şekil 4.29: n-butane/I-butane ideal seçiciliklerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.30: 50/50 n-butan/i-butan karışım geçirgenliklerinin sıcaklıkla değişimi Sürekli çizgi: n-butan geçirgenliği Kesikli çizgi: i-butan geçirgenliği



Şekil 4.31: 50/50 n-butan/i-butan seçiciliklerinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklıkla geçirgenlikler artması ise adsorpsiyon etkisinin sıcaklıkla azalmasından kaynaklanmaktadır. Her üç membranın seçicilikleri sıcaklıkla artmış ve 100 °C'den sonra düşme göstermiştir. Sıcaklıkla seçicilik arasında görülen eğilim Gump ve grubunun [48] sonuçları ile benzerdir. Bu eğilim sıcaklık ile adsorpsiyon ilişkisinden kaynaklandığını açıklamışlardır.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, sürekli bir sistemde alumina tüplerin iç yüzeyinde ince (2-4 µm) MFI tipi membranlar sentezlenmiştir. Sentez de 80 ile 95°C arasında düşük sıcaklıklar, atmosferik basınç ve berrak çözeltiler kullanılmış, sentez çözeltisi sentez boyunca alumina tüplerin içinden akıtılmıştır. Bu yöntemle hazırlanan membranların literatürde yayınlanan membranlarla kıyaslanabilir kalite olduğu görülmüştür.

Silika kaynağı olarak LUDOX koloidal silika kullanılan ve sentez sıcaklığının 95°C olduğu membranların, silika kaynağı olarak TEOS ile 80°C'de sentezlenen membranlara kıyasla daha iyi kalitede olduğu görülmüştür. LUDOX-95°C sistemi ile kalsinasyon öncesinde N₂ geçirgenliği olmayan membranlar bir tek tabakanın sentezinden sonra elde edilmiş, TEOS-80°C sisteminde ise bu ancak üç tabaka sentezinden sonra olmuştur. S₈₀T₁₆H₁₅₃₆E₃₂₀ başlangıç bileşimi kullanılarak LUDOX-95°C sistemi ile sürekli sistemde ve kesikli sistemde membranlar sentezlenmiştir. Bu membranlardan sürekli sistemde sentezleneninin daha ince ve homojen olduğu görülmüştür. Sürekli sistemde sentez çözeltisi 6 mL/dk ve 24 mL/dk hızlarıyla akıtılarak sentezlenen membranların N₂/SF₆ seçiciliği 10 civarında, oda sıcaklığında %50 n-bütan - %50 izobütan karışımlarına seçicilikleri ise 4 ve 8 olarak bulunmuştur. Bu membranların 200°C'de bütan ayırma seçicilikleri ise 6 ve 7 olarak bulunmuştur.

Sentez çözeltisi kompozisyonunun zeolit tabakanın morfolojisine etkisi de incelenmiştir. TPAOH miktarı arttıkça kristalleşmenin hızlandığı ve membran tabakasını oluşturan kristallerin küçüldüğü gözlemlenmiştir. Su miktarının artırılması ise kristalleşmeyi yavaşlatmıştır.

Disk şekilli destekler üzerinde sentezlenen membranlarda tohum kullanmadığı takdirde sürekli zeolit tabakaların oluşmadığı görülmüştür. Tohum kristalleri kullanıldığında ise sıkı yapılı 9-17 µm kalınlığında membranlar elde edilmiştir. Bu membranların N₂/SF₆ seçiciliklerinin 40'tan yüksek olması membranlarda büyük ölçüde zeolit dışı gözeneklerin olmadığını göstermektedir. 2 ve 3.5 mg tohum kullanarak sentezlenen membranlarda tekrarlanabilirliğin %65'e kadar çıktığı görülmüştür.

Literatürdeki MFI membranlar göz önünde bulundurulduğunda bu çalışmada sentezlenen membranların yayınlanmış membranlarla kıyaslanabilir kalitede olduğu görülmüştür. Sürekli sistemde sentezlenen membranlar ise akış içeren bir sistemde şu ana kadar sentezlenmiş birkaç membrandan biri, bunların arasında geri dönüşümlü bir sistemde

sentezlenen ilk MFI tipi membranlardır. Bu göz önüne alındığında bu yöntemin zeolit membranların sentezinde kullanılabilir umut verici bir seçenek olduğu düşünülmektedir.

REFERANSLAR

- [1] Breck, D.W., "Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use", Wiley, New York, 1974.
- [2] Skoulidas, A.I., Sholl, D.S., "Multiscale models of sweep gas and porous support effects on zeolite membranes", *AIChE Journal*, 51(3), 2005, p. 867-877.
- [3] Morigami, Y., Kondo, M., Abe, J., Kita, H., Okamoto, K., "The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane", *Separation and Purification Technology*, 25, 2001, p. 251-260.
- [4] Pina, M.P., Arruebo, M., Felipe, M., Fleta, F., Bernal, M.P., Coronas, J., M. Menéndez, Santamaría, J., "A semi-continuous method for the synthesis of NaA zeolite membranes on tubular supports", *Journal of Membrane Science*, 244, 2004, p. 141-150.
- [5] Richter, H., Voigt, I., Fischer, G., Puhlfürß, "Preparation of zeolite membranes on the inner surface of ceramic tubes and capillaries", *Separation and Purification Technology*, 32, 2003, p. 133-138.
- [6] Satoshi, Y., Tsutsumi, S., "Synthesis of A-type zeolite membrane using a plate heater and its formation mechanism", *Microporous and Mesoporous Materials*, 37, 2000, p. 67-80.
- [7] Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [8] Seader, J.D., Henley, E.J., "Separation Process Principles", John Wiley&Sons, Inc., New York, 1998.
- [9] Lin, Y.S., "Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective", *Separation and Purification Technology*, 25, 2001, p. 35-55.

- [10] Gora, L., Jansen, J.C., Maschmeyer, T., "Controlling the performance of silicalite -1 membranes", *Chem. Eur. J.*, 6, No.14, 2000, p. 2537-2543.
- [11] Szostak, R., "Handbook of Molecular Sieves", Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [12] Hedlund, J., Sterte, J., Anthonis, M., Bons, Anton-Jans, Crastensen, B., Corcoran, N., Cox, D., Deckman, H., De Gijst, W., de Moor, P., Lai, F., McHenry, J., Mortier, W., Reinoso, J., Peters, J., "High-flux MFI membranes", *Microporous and Mesoporous Materials*, 52, 2002, p. 179-189.
- [13] Vroon, Z.A.E.P., Keizer, K., Burggraaf, A.J., Verweij, H., "Preparation and characterization of thin zeolite MFI membranes on porous supports", *Journal of Membrane Science*, 144, 1998, p. 65-76.
- [14] Coronas, J., Santamaría, J., "Separations using zeolite membranes", *Separation and Purification Methods*, 28(2), 1999, p. 127-177.
- [15] Funke, H.H., Kovalchick, M.G., Falconer, J.L., Noble, R.D., "Separation of hydrocarbon vapors with silicalite zeolite membranes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, 1996, p. 1575-1582.
- [16] Li, Y., Wang, J., Shi, J., Zhang, X., Lu, J., Bao, Z., Yan, D., "Synthesis of ZSM-5 zeolite membranes with large area on porous, tubular alpha-alumina supports", *Separation and Purification Technology*, 32, 2003, p. 397-401.
- [17] Caro, J., Noack, M., Kölsch, P., Schäfer, R., "Zeolite membranes – state of their development and perspective", *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, 2000, p. 3-24.
- [18] Lassinanti M., Jareman, F., Hedlund, J., Creaser, D., Sterte, J., "Preparation and evaluation of thin ZSM-5 membranes synthesized in the absence of organic template molecules", *Catalysis today*, 67, 2001, p 109-119.
- [19] Kalıpcılar H., Çulfaz, A., " Role of water content of clear synthesis solutions on the thickness of silicalite layers grown on porous alumina supports", *Microporous and mesoporous materials*, 52, 2002, p. 39-54.

- [20] Hedlund, J., Noack, M., Kölsch, P., Creaser, D., Caro, J., Sterte, J., "ZSM-5 membranes synthesized without organic templates using a seeding technique", *Journal of Membrane Science*, 159, 1999, p. 263-273.
- [21] Oonkhanond, B., Mullins, M.E., "The preparation and analysis of zeolite ZSM-5 membranes on porous alumina supports", *Journal of Membrane Science*, 194, 2001, p. 3-13.
- [22] MacDougall, H., Ruthven, D.M., Brandani, S., "Sorption and diffusion of SF₆ in silicalite crystals", *Adsorption*, 5, 1999, p. 369-372.
- [23] van de Graaf, J.M., van der Bijl, E., Stol, A., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., "Effect of operating conditions and membrane quality on the separation performance of composite silicalite-1 membranes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 1998, p. 4071-4083.
- [24] Xomeritakis, G., Nair, S., Tsapatsis, M., "Transport properties of alumina-supported MFI membranes made by secondary (seeded) growth", *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, 2000, p. 1-73.
- [25] Schoeman, B.J., Erdem-Şenatalar, A., Hedlund, J., Sterte, J., "The growth of sub-micron films of TPA-silicalite-1 on single crystal silicon wafers from low temperature clear solutions", *Zeolites*, 19, 1997, p. 21-28.
- [26] Hedlund, J., Jareman, F., Bons, A., Anthonis, M., "A masking technique for high quality MFI membranes", *Journal of Membrane Science*, 222, 2003, p. 163-179.
- [27] Kim, W.J., Lee, M.C., Hayhurst, D.T., "Synthesis of ZSM-5 at low temperature and atmospheric pressure in a pilot-scale batch reactor", *Microporous and Mesoporous Materials*, 26, 1998, p. 133-141.
- [28] Persson, A.E., Schoeman, B.J., Sterte, J., Otterstedt, J.E., "The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1", *Zeolites*, 14, 1994, p. 557-567.

- [29] Kang B.S., Gavalas, G.R., "Intrapore synthesis of silicalite membranes at temperatures below 100°C", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 2002, p. 3145-3150.
- [30] Seijger, G.B.F., Oudshoorn, O.L., van Kooten, W.E.J., Jansen, J.C., van Bekkum, H., van den Bleek, C.M., Calis, H.P.A., "In site synthesis of binderless ZSM-5 zeolitic coatings on ceramic foam supports", *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, 2000, p. 195-204.
- [31] Bernal, M.P., Xomeritakis, G., Tsapatsis, M., "Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth", *Catalysis Today*, 67, 2001, p. 101-107.
- [32] Dong, J., Lin, Y.S., Hu, M.Z.C., Peascoe, R.A., Payzant, E.A., "Template-removal associated microstructural development of porous ceramic supported MFI zeolite membranes", *Microporous and mesoporous materials*, 34, 2000, p. 241-253.
- [33] Algieri C., Bernardo, P., Golemme, G., Barbieri, G., Drioli, E., "Permeation properties of a thin silicalite-1 (MFI) membrane", *Journal of membrane science*, 222, 2003, p. 181-190.
- [34] Feoktistova, N.N., Zhdanov, S.P., Lutz, W., Bülow, M., "On the kinetics of crystallization of silicalite-1", *Zeolites*, 9, 1989, p. 136.
- [35] Chao, K.J., Tasi, T.C., Chen, M.S., Wang, I., "Kinetic studies on the formation of zeolite ZSM-5", *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 77, 1981, p.547.
- [36] Mintova, S., Valtchev, V., Vultchew, E., Vlena, S., "Crystallization kinetics of zeolite ZSM-5", *Zeolites*, 12, 1992, p. 210.
- [37] Schoeman, B., Regev, O., "A study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1", *Zeolites*, 17, 1996, p. 447-456.
- [38] Schoeman, B., "A high temperature in situ laser light-scattering study of the initial stage in the crystallization of TPA-silicalite-1", *Zeolites*, 18, 1997, p. 97-105.
- [39] Lai, R., Gavalas, G.R., "Surface seeding in ZSM-5 membrane preparation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 1998, p. 4275-4283.

- [40] Bonhomme, F., Welk, M.E., Nenoff, T.M., "CO₂ selectivity and lifetimes of high silica ZSM-5 membranes", *Microporous and mesoporous materials*, 66, 2003, p. 181-188.
- [41] Geus, E.R., den Exter, J.M., van Bekkum, H., "Synthesis and characterization of zeolite (MFI) membranes on porous ceramic supports", *Journal of chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 1992, p. 3101-3109
- [42] Lin X., "Silicalite membrane preparation, characterization and separation performance", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2001, p.4069-4078
- [43] Lin X., "Synthesis of silicalite tubular membranes by in-situ crystallization", *AIChE Journal*, 49, 2003, 237-247
- [44] Huang, A., Lin, Y.S., Yang, W., "Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding", *Journal of membrane science*, 245, 2004, p. 41-51
- [45] Lai, R., Yan, Y., Gavalas, G.R., "Growth of ZSM-5 films on alumina other surfaces", *Microporous and Mesoporous Materials*, 37, 2000 , p.9-19
- [46] Koegler, J.H., van Bekkum, H., Jansen, J.C., "Growth model of oriented crystals of zeolite Si-ZSM-5", *Zeolites*, 19, 1997, p. 262-269
- [47] Noack, M., Kölsch, P., Schafer, R., Toussaint, P., Sieber, I., Caro, J., "Preparation of MFI membranes of enlarged area with high reproducibility", *Microporous and Mesoporous Materials*, 49,2002,p. 25-37

47

Proje Kodu: MİSAG-239
Proje Başlığı: DİNAMİK SİSTEMLERDE ZEOLİT MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Halil Kalıpçılar, Ali Çulfaz, Pınar Zeynep Çulfaz, Eser Dinçer
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Nisan 2003-Nisan 2005
Öz (en çok 70 kelime) Bu çalışmanın amacı alumina destekler üzerinde sürekli bir sistemde MFI tipi zeolit membranlar sentezlemektir. Sentez sistemi kapalı bir sistem olup membranın içinden akıtılan sentez çözeltisi sisteme geri döndürülerek bir döngü sağlanmıştır. Sürekli sistemde, 6 mL/dk'lık bir akış hızı kullanılarak, $S_{80}T_{16}H_{1536}E_{320}$ başlangıç bileşimi ve silika kaynağı olarak LUDOX-AS-30 kolloid silika ile 95°C'de, 2 µm kalınlığında bir membran sentezlenmiştir. Membran 4.4×10^{-7} mol/m ² .s.Pa'lık bir N ₂ geçirgenliği göstermiş, N ₂ /SF ₆ ideal seçiciliği ise 11 olarak bulunmuştur.
Anahtar Kelimeler: MFI, zeolit membran, sürekli sistem, tohum, düşük sıcaklık
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: Pınar Zeynep Çulfaz , Halil Kalıpçılar, Ali Çulfaz, "Alumina Destekler Üzerinde MFI Tipi Zeolit Membran Sentezi", 18. Ulusal Kimya Kongresi, Kafkas Üniversitesi, Kars, Temmuz 2004 (sözlü sunuş). Pınar Zeynep Çulfaz, Eser Dinçer, Halil Kalıpçılar, Ali Çulfaz, " Düşük Sıcaklıkta Berrak Çözeltilerden MFI Tipi Toz Zeolit Sentezi", 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ege Üniversitesi, İzmir, Eylül 2004 (poster sunuşu). Halil Kalıpçılar , Eser Dinçer, Pınar Zeynep Çulfaz, Belma Soydaş, Ali Çulfaz, "Research on Zeolite Membranes in Chemical Engineering Department of Middle East Technical University", ANVOC (Application of Nanotechnologies for Separation and Recovery of Volatile Organic Compounds), İstanbul, Mayıs 2005 (sözlü sunuş).
Bilim Dalı:
Doçentlik B. Dalı Kodu: