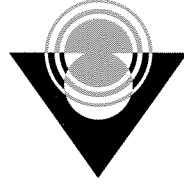


2007-197



TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Group

90392

Proje No: 104T329

**Polimer-Zeolit Gaz Ayırım Membranlarının Performansına
Uyumlaştırıcıların Etkisi**

Yrd. Doç. Dr. Halil Kalıpçılar
Prof. Dr. Levent Yılmaz
Değer Şen

TEMMUZ 2007
ANKARA

Önsöz

Bu projede, yüksek geçirgenlik ve seçiciliklere sahip zeolit dolgulu karışık matrisli polimerik gaz ayırım membranlarının hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla, zeolit 4A katkılı camsı polimer matrisli membranlar hazırlanmıştır. Membranların seçiciliğini arttırmak için zeolit ile polimer arasındaki muhtemel arayüzey boşluklarının oluşmasının engellenmesi gereklidir. Bu amaçla, zeolit ve polimer malzeme arasında uyumlaştırıcı görevi üstlenecek moleküller membran formülasyonuna eklenmiştir. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan malzeme – amin, -nitro, -hidroksil gibi farklı ve birden fazla sayıda fonksiyonel grup içeren düşük molekül kütleli organik bir moleküldür. Bu maddelerin, hem zeolit hem de polimerle etkileşeceği ve zeolit ile polimer arasında boşlukların oluşmasını engelleyeceği düşünülmüştür.

Projenin ilk aşaması polimer-zeolit ve polimer-uyumlaştırıcı-zeolit içeren membranların hazırlanmasıdır. Hazırlanan membranların tek gaz geçirgenlik ölçümleri ile kalitesi belirlenmiş, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve fark taramalı kalorimetre (DSC) ile karakterlendirmeleri yapılmıştır. Bu kısımdan elde edilen sonuçlar ile polimer, uyumlaştırıcı ve zeolit arasındaki olası etkileşim hakkında bilgi edinilebilmiş ve bu etkileşimle membranların gaz ayırım performansı (geçirgenliği ve seçiciliği) arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Geliştirilen yöntem ve membran formülasyonunun gaz geçirgenlik ölçümleriyle tekrarlanabilirliği belirlenmiştir. Projenin ikinci bölümünde ise tek gaz geçirgenlik ölçümleri ve diğer analizler ile en iyi ayırımı yapacağı öngörülen membranlar çift gaz karışımlarının, örneğin CO₂/CH₄, ayırımında denenerek bu membranların doğal gaz saflaştırılmasındaki performansları araştırılmıştır.

Bu çalışma, proje ekibinde bulunan doktora öğrencisi Değer Şen' in "Karışık matrisli gaz ayırım membranlarının geliştirilmesi" başlıklı doktora tezinin ana bölümünü oluşturmaktadır. Çalışma, TÜBİTAK tarafından 104T329 kod nolu proje ile desteklenmiştir.

İçindekiler

Önsöz	2
Çizelge listesi	4
Şekil listesi	5
Özet	7
Abstract	9
Bölüm 1: Giriş	10
Bölüm 2: Literatür Özeti	12
Bölüm 3: Deneysel Yöntemler	19
3.1. Zeolit 4A kristallerinin hazırlanması	19
3.2. Membranların hazırlanması	20
3.3. Membranların karakterizasyonu	22
3.4. Tek gaz geçirgenlik ölçümleri	22
3.5. Gaz karışımlarının ayırımı	23
Bölüm 4: Sonuçlar ve Değerlendirme	25
4.1. Zeolit 4A sentezi	25
4.2. Membranların hazırlanmasında kullanılan düşük molekül kütleli organik moleküllerin seçimi	26
4.3. Membranların karakterizasyon sonuçları	28
4.4. Membranların tek gaz geçirgenlik sonuçları	37
4.4.1. PC/pNA blend membranları	37
4.4.2. PC/zeolit 4A karışık matrisli membranları	38
4.4.3. PC/pNA/zeolit 4A karışık matrisli membranları	42
4.5. Membranların CO ₂ -CH ₄ çift gaz karışımlarını ayırma performansı	52
4.5.1. Saf PC membranın CO ₂ -CH ₄ çift gaz karışımlarını ayırma performansı	54
4.5.2. PC/pNA membranlarının CO ₂ -CH ₄ çift gaz karışımlarını ayırma performansı	55
4.5.3. PC/zeolit 4A membranlarının CO ₂ -CH ₄ çift gaz karışımlarını ayırma performansı	56
Bölüm 5: Değerlendirme ve Sonuç	59
Kaynaklar	60
TÜBİTAK Proje Özet Bilgi Formu	64

Çizelge listesi

Çizelge 2.1. Gas separation performance of zeolite filled glassy polymer mixed matrix membranes.	15
Çizelge 4.1. Seçilen uyumlaştırıcıların kimyasal yapısı ve bazı fiziksel özellikleri.	27
Çizelge 4.2. Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan PC membranların seçicilik sonuçları (uyumlaştırıcı/PC= %1(ağırlık/ağırlık)).	28
Çizelge 4.3. PC/pNA blend membranlarının farklı pNA derişimlerdeki geçirgenlik ve ideal seçicilikleri (25°C, 3.7 bar).	37
Çizelge 4.4. PC-zeolit 4A membranlarının tek gaz geçirgenlik sonuçları (zeolit 4A/PC= %20 (ağırlık/ağırlık)).	38
Çizelge 4.5. PC/zeolit 4A karışık matrisli membranlarının farklı zeolit 4A derişimlerdeki geçirgenlik ve ideal seçicilikleri (25°C, 3.7 bar).	39
Çizelge 4.6. PC-pNA(%5)-zeolite 4A(%30) membran ile yapılan tekrarlanabilirlik deneylerinin sonuçları.	42
Çizelge 4.7. PC/pNA/zeolite 4A karışık matrisli membranlarının farklı pNA ve zeolit 4A derişimlerdeki geçirgenlikleri (25°C, 3.7 bar). İncelenen gazların kinetik çapları çizelgede gösterilmiştir.	43
Çizelge 4.8. PC/pNA/zeolite 4A karışık matrisli membranlarının farklı pNA ve zeolit 4A derişimlerdeki seçicilikleri (25°C, 3.7 bar).	47
Çizelge 4.9. Saf PC membranlarda besleme gaz kompozisyonunun CO ₂ /CH ₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi (ΔP= 3 bar, T= 22°C).	54
Çizelge 4.10. PC/pNA (2%) membranında besleme gaz kompozisyonunun CO ₂ /CH ₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi (ΔP= 3 bar, T= 22°C).	55
Çizelge 4.11a. PC/4A (20%) karışık matrisli membranlarda besleme gaz kompozisyonunun CO ₂ /CH ₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi (ΔP= 3 bar, T= 22°C).	57
Çizelge 4.11b. PC/4A (30%) karışık matrisli membranlarda besleme gaz kompozisyonunun CO ₂ /CH ₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi (ΔP= 3 bar, T= 22°C).	57

Şekil 4.16. Üretim membranları için kullanılan doku

Şekil 4.16. Saf PC membranlarının geçirgenlik ve seçicilik sonuçları

Çizelge 4.10. PC/pNA (2%) membranında besleme gaz kompozisyonunun

Şekil 4.17. PC/pNA (2%) membranında besleme gaz kompozisyonunun

CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi

Şekil listesi

Şekil 2.1 Karbon dioksit/metan ayırımı için Robeson grafiği temsili gösterimi.....	12
Şekil 3.1. Zeolit dolgulu karışık matrisli polikarbonat membranların hazırlanma metodolojisi. ..	21
Şekil 3.2. Tek gaz geçirgenlik ölçüm düzeneği.	23
Şekil 3.3. Gaz karışımlarını ayırma sistemi.	24
Şekil 4.1. Sentezlenen zeolit 4A kristallerinin X-ışını kırınım deseni.	24
Şekil 4.2. Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan PC membranların azot geçirgenliği (uyumlaştırıcı/PC= %1(ağırlık/ağırlık).	27
Şekil 4.3. PC/zeolit 4A (%20 ağırlık/ağırlık) membranının DSC termogramı.	28
Şekil 4.4. pNA ve zeolit 4A derişiminin polikarbonat membranların camsı geçiş sıcaklığı üzerinde etkisi. İçi dolu semboller PC/pNA membranlarının camsı geçiş sıcaklığını göstermektedir.	30
Şekil 4.5. Membranların kesit SEM mikrofilmleri (a) PC/pNA (2%); (b) PC/zeolit 4A (20%); (c) PC/pNA (2%)/zeolit 4A (20%).	32
Şekil 4.6. PC-pNA-zeolit 4A membranların SEM ile çekilen kesit resimleri. Membran içindeki pNA miktarı %2, zeolit 4A miktarı (a) %10, (b) %20 ve (c) %30'dur.	34
Şekil 4.7. PC-pNA-zeolit 4A membranların SEM ile çekilen kesit resimleri. Membran içindeki pNA miktarı %5, zeolit 4A miktarı (a) %10, (b) %20 ve (c) %30'dur.....	35
Şekil 4.8. PC-pNA-zeolit 4A membranların SEM ile çekilen yüzey resimleri. Membran içindeki pNA miktarı %5, zeolit 4A miktarı (a) %10, (b) %20 ve (c) %30'dur.	36
Şekil 4.9. PC/zeolit 4A membranlarının Robeson' un H ₂ /CH ₄ gaz çifti için üst sınır grafiği üzerindeki performansı.	41
Şekil 4.10. PC/zeolit 4A membranlarının Robeson' un CO ₂ /CH ₄ gaz çifti için üst sınır grafiği üzerindeki performansı.....	41
Şekil 4.11. Üretilen membranların oda sıcaklığındaki gaz geçirgenlikleri.	45
Şekil 4.12. Zeolit 4A yüklemesinin PC/zeolit 4A ve PC/pNA/zeolit 4A membranlarının N ₂ geçirgenliği üzerindeki etkisi.	46
Şekil 4.13. Üretilen membranların oda sıcaklığındaki ideal seçicilikleri	48
Şekil 4.14. PC/pNA/zeolit 4A ve PC/pNA membranlarının geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin kıyaslanması.	50
Şekil 4.15. Üretilen membranların Robeson eğrilerine göre gaz ayırım performansları.	51
Şekil 4.16. Saf PC membranlarda besleme gaz kompozisyonunun CO ₂ /CH ₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, $T= 22^{\circ}C$).	55
Şekil 4.17. PC/pNA (2%) membranında besleme gaz kompozisyonunun CO ₂ /CH ₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, $T= 22^{\circ}C$).	56

Özet

Zeolit dolgulu polimer membranların yakın gelecekte gaz ayırma süreçlerinde kullanılmaya potansiyelleri yüksek görülmektedir. Ancak, iki faz arasında (polimer-zeolit) tam uyuşmanın olmaması nedeniyle ara yüzey boşluklarının ortaya çıkması, bunun sonucu olarak da performansın istenilen düzeye çıkarılamaması çözülmesi gerekli bir problem olarak süregelmektedir. Bu projede, bu problemin çözümüne ilişkin bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde, membran formülasyonu içine polimer ile zeolit arasında uyumlaştırıcı görevi üstlenecek düşük molekül ağırlıklı, birden fazla sayıda fonksiyonel grubu olan organik moleküllerin eklenmesi öngörülmüş, bunun sonucu olarak da gaz ayırma performansı yüksek membranlar elde edilebileceği düşünülmüştür.

Zeolit dolgulu polimerik membranların hazırlanması için, matris polimer olarak camsı bir polimer olan polikarbonat (PC), dolgu maddesi olarak zeolit 4A, düşük molekül kütleli organik molekül olarak da *p*-nitroanilin (pNA) seçilmiştir. Saf PC, PC/pNA, PC/zeolit 4A ve PC/pNA/zeolit 4A membranları çözücü-buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Membran döküm çözeltisinde zeolit 4A derişimi % 5-30 (ağırlık/ağırlık), pNA derişimi ise % 1-5 (ağırlık/ağırlık) arasında değiştirilmiştir. Membranların SEM, DSC ve tek gaz geçirgenlik ölçümleriyle (H₂, N₂, O₂, CO₂, CH₄) karakterlendirilmeleri yapılmıştır. Ayrıca gaz karışımlarının kendi aralarında ve membran matrisi ile etkileşimlerini anlayabilmek için, CO₂/CH₄ gaz çifti ile farklı besleme kompozisyonlarında hazırlanan membranların gaz ayırma performansı da çalışılmıştır.

Zeolit 4A kristallerinin saf PC' ye eklenmesiyle membranların camsı geçiş sıcaklığı değişmediği halde, zeolit kristallerinin PC/pNA' ya eklenmesi membranların T_g' da artışa neden olmuştur. Bu sonuç, pNA varlığında PC matrisi ve zeolit 4A kristalleri arasında bir etkileşim olduğunun göstergesidir. PC/pNA/zeolit 4A membranları saf PC ve PC/zeolit 4A membranlarına kıyasla daha düşük geçirgenlik değerlerine sahip olmakla birlikte yüksek seçicilikler göstermiştir. Saf PC membranın göstermiş olduğu H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ seçicilikleri sırasıyla 40.9 ve 23.6 iken, ağırlıkça % 1 pNA ve % 20 zeolit 4A içeren PC/pNA/zeolit 4A membranlarında 121.3 ve 51.8' e yükselmiştir. Membran formülasyonuna zeolit 4A ve çok düşük derişimde pNA ilavesiyle PC membranların gaz ayırma performansının arttığı gözlenmiştir.

Çift gaz geçirgenlik ölçümleri sonucunda, saf PC ve PC/pNA membranlarında, farklı besleme gaz kompozisyonlarının membranın ayırma performansını etkilemediği, PC/zeolit 4A karışık matrisli membranlarında ise seçiciliğin gaz kompozisyonuna bağlı olduğu gözlenmiştir. Heterojen yapıdaki membran performanslarının gaz kompozisyonuna

bağımlılığı, gaz-membran matrisi ve gaz-gaz-membran matrisi etkileşimlerinin önemini vurgulanmıştır.

Anahtar kelimeler: Karışık matrisli membran, polikarbonat, *p*-nitroanilin, zeolit 4A, camsi geçiş sıcaklığı.

Zerine dökme polimerizasyonu kullanılarak polikarbonat (PC) matrisli polimer ve zeolit 4A parçacıkları (zeolit) karışımı was prepared at a low molecular weight interval of the polycarbonate (PC) membranes (pNA, zeolit 4A and PC/pNA/zeolit 4A mixed matrix membranes) were prepared by casting method. The concentrations of pNA and zeolit 4A in the casting solution were changed between 1-5% (w/w) and 5-30% (w/w), respectively. Membranes were characterized by DSC, TGA and single gas permeability measurements. P_{CO_2} , P_{O_2} , P_{N_2} and α_{CO_2/O_2} selectivities and selectivities of CO_2 over N_2 and O_2 were measured through the prepared membranes.

Incorporation of zeolites of zeolit 4A increased the α_{CO_2/O_2} selectivities. In pure PC had no effect on the α_{CO_2/O_2} selectivity. Zeolit 4A had a positive effect on the zeolit 4A and polymer matrix. The α_{CO_2/O_2} selectivities of the membranes increased but higher ideal selectivities than pure PC. The α_{CO_2/O_2} selectivities of the membranes of 1% w/w pNA and 20% w/w zeolit 4A were 1.2, 1.5, 1.8, 2.0, 2.2, 2.5, 2.8 and 3.1 for CO_2 over N_2 and O_2 , respectively. The α_{CO_2/O_2} selectivities of pure PC membranes were 1.0. P_{CO_2} and P_{O_2} permeability coefficients of pure PC and PC membranes was remarkably improved with the addition of zeolit 4A and pNA. The addition of pNA into the membrane formation.

Binary gas permeation experiments were carried out at 30°C. The α_{CO_2/O_2} selectivities of PC/pNA membranes do not change with increasing pNA concentrations. The α_{CO_2/O_2} selectivities demonstrated a strong dependence on the zeolit 4A concentration in the membranes. Selectivity depends on the zeolit 4A concentration in the membranes. The gas-gas-membran selectivities.

Keywords: Mixed matrix membranes, polycarbonate, *p*-nitroaniline, zeolit 4A, transition temperature

Abstract

Zeolite filled polymeric membranes have great potential in gas separation. Nevertheless the partial incompatibility between zeolite surface and the polymer matrix causes the formation of a void space between the polymer and the zeolite, which decreases the membranes gas separation. In this project, we proposed a method that may eliminate the void space between the polymer and the zeolite particles. In this method, a low molecular-weight organic molecule with multifunctional groups that will act as a compatibilizer between the polymer and the zeolite was added to the membrane formulation. As a result of this, it was thought that gas separation membranes with high performances can be prepared.

Zeolite filled polymeric membranes were prepared by using polycarbonate as matrix polymer and zeolite 4A particles as filler. *p*-nitroaniline was selected as a low molecular-weight additive. Pure polycarbonate (PC), PC/*p*-nitroaniline (pNA), PC/zeolite 4A and PC/pNA/zeolite 4A mixed matrix membranes were prepared by solvent-evaporation method. The concentrations of pNA and zeolite 4A in the casting solution were changed between 1-5% (w/w) and 5-30% (w/w), respectively. Membranes were characterized by SEM, DSC and single gas permeability measurements of H₂, CO₂, O₂, N₂ and CH₄. In addition, permeabilities and selectivities of CO₂/CH₄ binary as a function of feed gas composition were measured through the prepared membranes.

Incorporation of zeolites to PC/pNA increased the T_g but the incorporation of them to pure PC had no effect on the T_g, suggesting that pNA induced an interaction between zeolite 4A and polymer matrix. The PC/pNA/zeolite 4A membranes had lower permeabilities but higher ideal selectivities than pure PC and PC/zeolite 4A membranes. The membrane with 1% (w/w) pNA and 20% (w/w) zeolite 4A showed a selectivity of 121.3 for H₂ over CH₄ and 51.8 for CO₂ over CH₄, whereas, the H₂/CH₄ and CO₂/CH₄ selectivities for pure PC membranes were 40.9 and 23.6, respectively. The gas separation performance of the PC membranes was remarkably improved with the incorporation of zeolite 4A and small amounts of pNA into the membrane formulation.

Binary gas permeation experiments showed that, selectivities of pure PC and PC/pNA membranes do not change with respect to feed gas composition. However, selectivities demonstrated a strong concentration dependency through PC/zeolite 4A membranes. Selectivity dependency indicates the importance of gas-membrane matrix and gas-gas-membrane matrix interactions.

Keywords: Mixed matrix membrane, polycarbonate, *p*-nitroaniline, zeolite 4A, glass transition temperature.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler gösterdikleri gaz ayırım performans özellikleri ve kullanım kolaylığı ile uygun membran malzemeleridir [Baker, 2002; Stern, 1994; Naylor, 1996; Nunes, 2003]. Bir membranın gaz ayırım performansı geçirgenlik ve seçicilik değerleri ile belirlenir. Yapılan çalışmalar sonucunda birçok polimer membranın farklı gazlar için geçirgenlik ve seçicilik değerleri belirlenmiş ve bu değerler grafiğe geçirilerek, incelenen gaz çiftleri için üstten sınırlı ticari kazanım eğrileri (Robeson grafiği) oluşturulmuştur [Robeson, 1991]. Robeson'un polimer membranların gaz ayırım performansı (geçirgenlik ve seçicilik) denge dağılımlarında bir üst sınır olduğunu gözlemlemesi ve bu sınırın ancak polimer matrisinde bir modifikasyonla aşılabileceği yönündeki önerisi zeolit dolgulu karışık matrisli polimerik membranlar üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır [Freeman,1999].

Zeolitler üstün seçicilik ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle, polimerik membranlarda performans arttırması yönünde modifikasyonu sağlayabilirler [Boom,1994; Jia,1991; Duval,1993]. Karışık matrisli membranlarda gaz ayırım performansının kullanılan polimer ve zeolit türü, zeolit derişimi ve hazırlanan membranın son morfolojisine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir [Boom,1994; Jia,1991; Duval,1993; Süer,1994; Mahajan,2001; Zimmerman,1997; Kulprathipanja,2003].

Zeolit dolgulu polimer membranlarının yakın gelecekte gaz ayırma süreçlerinde kullanılma potansiyelleri yüksek görülmektedir. Ancak, iki faz arasındaki (polimer-zeolit) uyumsuzluk nedeniyle ara yüzey boşluklarının ortaya çıkması ve gaz ayırım performansının istenilen düzeye çıkarılamaması çözülmesi gerekli bir sorundur [Duval,1994; Mahajan,2002; Mahajan,2002; Mahajan,2000]. Polimer-zeolit arayüzey boşluklarını gidermek amacıyla yapılan çalışmalarda farklı yöntemler üzerinde durulmuştur;

1. zeolit yüzeyinin silan temelli kimyasallarla değiştirilerek polimerle uyumlu hale getirilmesi [Duval,1994; Hu,2006],
2. polimer-zeolit membranlarının polimerin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde buharlaştırma ve tavlama işlemleriyle hazırlanması [Duval,1994; Mahajan,2002],

3. polimer-zeolit membranı üretimi sırasında plastikleştirici madde katılarak polimerin camsı geçiş sıcaklığının düşürülmesi ve daha esnek bir yapının elde edilmesi [Mahajan, 2002],
4. polimer ve zeolit yüzeyiyle etkileşerek arayüzey boşluklarını doldurabilecek ve zeolitle polimeri birbiriyle uyumlu hale getirecek, düşük molekül kütleli organik moleküllerin (uyumlaştırıcıların) membran matrisine katılması [Yong, 2001].

Bu projede yukarıda konu edilen problemin çözümüne ilişkin bir yöntem olan, polimer ile zeolit arasındaki uyumsuzluğu giderecek düşük molekül kütleli organik bir molekülün kullanılması öngörülmüştür. Bu sayede, yüksek geçirgenlik ve seçiciliklere sahip zeolit dolgulu karışık matrisli polimerik gaz ayırım membranlarının hazırlanması hedeflenmiştir.

Zeolit dolgulu polimerik membranların hazırlanması için, matris polimer olarak camsı bir polimer olan polikarbonat (PC), dolgu maddesi olarak da zeolit 4A seçilmiştir. Yüksek gaz geçirgenliği ve makul seçicilikleri PC' in seçilmesinde dikkate alınan kriterler olmuştur. Zeolit 4A ise küçük gaz molekülleri ile benzer büyüklükteki gözenekleri ve adsorpsiyon özellikleri ile gaz ayırım membranlarında kullanımı uygun bir malzemedir.

Proje kapsamında mekanik dayanıklılığı olan seçici/geçirgen PC/zeolit 4A ve PC/p-nitroanilin (pNA)/zeolit 4A membranlar hazırlanmıştır. Zeolit 4A ve pNA' nin polimer yapı üzerindeki etkileri ve bu etkilerin sonucu olarak membranların gaz ayırım performansındaki değişimleri incelenmiştir. pNA ve zeolit 4A kristallerinin polimer yapısı üzerindeki etkisi fark taramalı kalorimetre (DSC) ile, membran morfolojisi üzerindeki etkileri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Tek gaz geçirgenlik ölçümleriyle zeolit 4A ve pNA' nin membranın gaz ayırım performansı ve yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile polimer, pNA ve zeolit 4A arasındaki olası etkileşim hakkında bilgi edinilebilmiş ve bu etkileşimle membranların gaz ayırım performansı arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

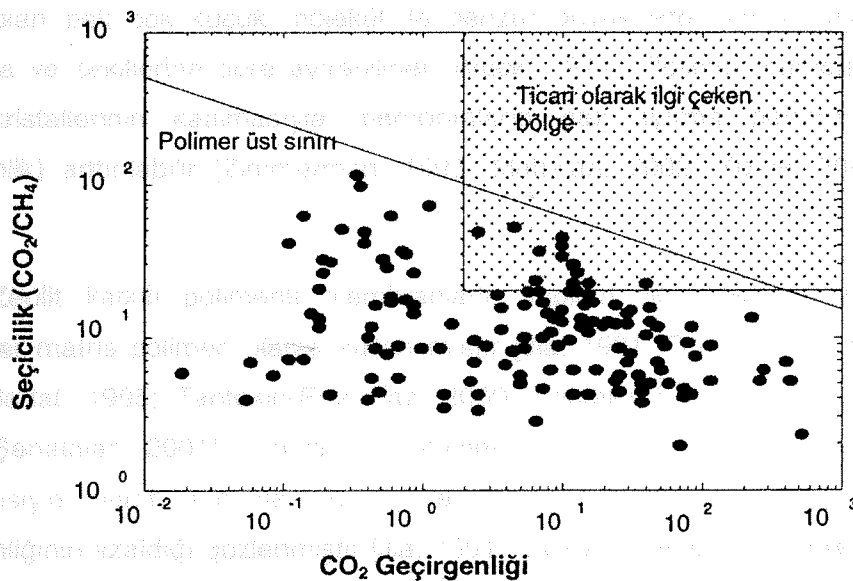
Tek gaz geçirgenlik ölçümleri ve diğer analizler ile en iyi ayırımı yapacağı öngörülen membranlar CO₂/CH₄ karışımlarının ayırımında denenerek bu membranların doğal gaz saflaştırılmasındaki performansları araştırılmıştır.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÖZETİ

Membran, genel olarak bazı bileşenlerin diğerlerine göre daha hızlı geçtiği, iki fazı ayıran seçici geçirgen bir malzeme olarak tanımlanabilir. Membran ayırma süreçleri, bir karışımdaki bir veya daha fazla bileşenin bir itici güç yardımıyla membranın bir yüzeyinden diğer yüzeyine taşınması ve böylece karışımdan ayrılması prensibine dayanır [Mulder, 1996]. Membran süreçleri düşük enerji tüketimleri, düşük maliyetleri ve basitlikleri nedeniyle gaz ve sıvı fazda gerçekleşen ayırma işlemleri için diğer yöntemlere göre (distilasyon, absorpsiyon ve adsorpsiyon) önemli avantajlara sahiptir [Baker, 2002; Mulder, 1996]. Bir membranın gaz ayırmada ticari olarak kullanılabilmesi için yüksek seçiciliğe ve yüksek geçirgenliğe sahip olması gereklidir. Yüksek seçicilik, yüksek ürün saflığı ve düşük işletme maliyeti, yüksek geçirgenlik ise membran alanını ve yatırım maliyetini düşürmeyi sağlar.

Polimerler gösterdikleri gaz ayırma performans özellikleri (geçirgenlik ve seçicilik) ve kullanım kolaylığı ile membran malzemesi olarak tercih edilmektedirler. Yapılan çalışmalar sonucunda birçok polimer membranın farklı gazlar için geçirgenlik ve seçicilik değerleri belirlenmiş ve bu değerler grafiğe geçirilerek, incelenen gaz çiftleri için üstten sınırlı ticari kazanım eğrileri (Robeson grafiği) oluşturulmuştur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Karbon dioksit/metan ayırımı için Robeson grafiği temsili gösterimi.

Yüksek geçirgenlik gösteren polimerik membranların düşük seçiciliklere, yüksek seçiciliklere sahip membranların ise düşük geçirgenlik değerlerine sahip oldukları gözlenmiştir. Araştırma çabalarının çoğu bu üst sınır doğrusunun üzerine çıkmayı hedeflemektedir. Robeson üst sınır doğrusunu genelde ancak camsı polimerler yakalayabilmekte, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip camsı polimerler gaz ayırma uygulamalarında kauçuksu polimerlerden daha yüksek ayırma performansı göstermektedirler [Robeson, 1999]. Bugüne dek üst sınır doğrusunun üzerine sadece karbon moleküler eleklerin ve zeolitlerin çıktığı bilinmektedir. Ancak bu malzemeler kullanılarak kusursuz, tek parça halinde ve geniş yüzey alanına sahip membranlar mevcut teknolojiyle henüz hazırlanamamaktadırlar. Üst sınırı aşabilecek performans özelliklerine sahip yeni polimerlerin bulunması ya da varolan/geliştirilen polimerlere katkı maddelerinin katılmasıyla gaz ayırma membranlarının performansının artırılacağı düşünülmektedir.

Literatürde bu amaca yönelik yapılan çalışmalar içinde değişik dolgu maddeleri içeren karışık yapılı kompozit membranlar önemli bir yer tutmaktadır. Dolgu maddelerinin mekanik özellikleri kendi başlarına membran malzemesi olarak kullanımlarını kısıtlamaktadır ancak gaz ayırımında gösterdikleri seçicilik ve geçirgenlik özellikleri ile membran yapısında istenilen malzemelerdir. Bu nedenle dolgu maddeleri ile kolay işlenebilir polimerik malzemelerden oluşacak karışık yapılı kompozit membranlar gündeme gelmiştir [Boom,1994; Jia,1991; Duval,1993; Süer,1994; Mahajan,2001; Zimmerman,1997; Kulprathipanja,2003]. Karışık yapılı kompozit polimerik membranlarda sürekli faz polimerdir, polimer matrisi içine dağılmış dolgu maddesi olarak da zeolit, aktif karbon ya da iletken polimer kullanılmaktadır.

Zeolitler kristal yapıda gözenekli malzemelerdir. Gözenek açıklıklarının endüstriyel önemi olan pek çok küçük molekül ile benzer büyüklükte olması sayesinde molekülleri boylarına ve şekillerine göre ayırabilirler [Breck, 1974]. Polimer membranların içine uygun zeolit kristallerinin katılmasıyla membranların gaz ayırma performansı (seçicilik ve geçirgenlik) artırılabilir [Zimmerman, 1997; Mahajan, 2002; Koros, 2000; Kulprathipanja, 1988].

Zeolit katkılı polimerik membranlarla yapılan ilk çalışmalarda genellikle elastik polimerler matris polimeri olarak kullanılmıştır [Jia, 1991; Duval, 1993; Boom, 1994; Süer, 1994; Battal, 1995; Tantekin-Ersolmaz, 2000; Tantekin-Ersolmaz, 2001; Mahajan, 2000; Erdem-Şenatalar, 2001]. Elastik bir polimer olan polidimetilsiloksana (PDMS) silikalitin eklenmesiyle membranın He, H₂, O₂ ve CO₂ geçirgenliğinin arttığı, N₂, CH₄ ve C₄H₁₀ geçirgenliğinin azaldığı gözlenmiştir [Jia, 1991]. Silikalit membranda moleküler elek özelliğini göstermiş, küçük gaz moleküllerinin membrandan geçişini hızlandırmış, büyük gaz

moleküllerinkini ise yavaşlatmıştır. PDMS'in O_2/N_2 seçiciliği ağırlıkça %70 silikalit katılmasıyla 2.1'den 2.9'a yükselmiştir. PDMS'a farklı dolgu maddelerinin (silikalit, zeolit 13X, KY, 5A ve aktif karbon) katılmasıyla elde edilen membranların gaz ayırım performansının incelendiği bir çalışmada ise, zeolit KY, 13X ve silikalitin yüksek geçirgenlik ve seçicilikler sağlayarak performansı arttırdığı, zeolitin 5A'nın performansı düşürdüğü ve aktif karbonun ise etkili bir dolgu maddesi olmadığı görülmüştür [Duval, 1993].

Elastik polimerlerden yapılan membranlara zeolit eklenmesi membranların gaz ayırımında gösterdiği seçiciliği arttırmakla beraber, saf camsı polimerlerden yapılan membranların gösterdiği seçicilik değerlerine göre düşüktür. Örneğin, camsı bir polimer olan poliimidin O_2/N_2 seçiciliği 7.2'dir [Zimmerman, 1997 ; Koros, 2000]. Yine camsı polimerler olan polikarbonat ve polietersülfonun O_2/N_2 seçicilikleri ise 4.7 ve 3.7'dir [Süer, 1994 ; Gülşen, 2001; Hacıoğlu, 2003]. Bu değerler elastik polimer-zeolit membranların gösterdiği O_2/N_2 seçiciliğinden oldukça yüksektir. Camsı polimerlerden yapılmış membranların seçiciliğini daha da arttırmak için karışık yapılı kompozit membran çalışmaları çoğunlukla camsı polimerler kullanılarak sürdürülmüştür [Süer, 1994; Battal, 1995; Gülşen, 2001; Koros, 2002; Hacıoğlu, 2003; Chung, 2003; Moore, 2004; Vu, 2003].

Tablo 2.1' de bazı camsı polimer-zeolit karışık matrisli gaz ayırım membranlarının O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri için gaz ayırım performansları gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, membran matrisinde zeolit miktarı arttıkça, membranın seçiciliği artmakta geçirgenliği ise azalmaktadır. Yüksek zeolit yüklemelerinde ise (ağırlıkça %50 gibi), geçirgenliklerdeki artışa rağmen seçiciliklerde azalma gözlenebilmektedir. Zeolit ve polimer tipi ve zeolit derişimine bağlı olarak karışık matrisli membranların morfolojisi değişmekte, ve bu son morfolojide membranın gaz ayırım performansında etkili olmaktadır.

Çizelge 2.1. Gas separation performance of zeolite filled glassy polymer mixed matrix membranes.

Polimer ^a	Zeolit		Geçirgenlik (Barrer) ^b			Seçicilik		Kay.
	tip	yükleme %(w/w)	N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	
PES	13X	0.0	0.14	0.52	2.6	3.71	-	[Süer, 1994]
		16.6	0.088	0.33	1.8	3.75	-	
		33.3	0.097	0.37	2.7	3.81	-	
		50.0	0.12	0.50	5.2	4.17	-	
	4A	16.6	0.12	0.47	2.3	3.92	-	
		33.3	0.097	0.41	2.0	4.23	-	
50.0		0.25	1.10	10.7	4.40	-		
PES	AgA	0.0	-	-	2.7	-	32.0	[Li, 2007]
		20.0	-	-	1.6	-	39.0	
		30.0	-	-	1.4	-	48.0	
		50.0	-	-	1.0	-	60.0	
PEI	silicalite-1	0.0	-	-	1.5	-	61.0	[Duval, 1994]
		50.0	-	-	14.6	-	34.0	
PVAc	4A	0.0	0.080	0.50	-	5.90	-	[Mahajan 2000]
		15.0 (vol%)	0.060	0.45	-	7.30	-	
PI (Matrimid)	4A	0.0	0.18	1.32	-	7.20	-	[Mahajan 2002]
		20.0 (vol%)	0.56	4.00	-	7.20	-	
PI (Ultem)	4A	0.0	0.049	0.38	-	7.80	-	[Mahajan 2002]
		15.0	0.039	0.38	-	9.70	-	
		35.0	0.022	0.28	-	12.9	-	

^a PES: polyethersulfone, CA: cellulose acetate, PEI: polyetherimide, PVAc: poly(vinylacetate),

PI: polyimide, PMMA: poly(methyl methacrylate).

^b 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm/cm²s cmHg.

Grubumuzda yürütülen bir çalışmada zeolit 4A ya da zeolit 13X içeren polietersülfon (camsı polimer) membranlar hazırlanmıştır [Süer, 1994]. Yapıya zeolit eklenmesiyle membranların gaz geçirgenlik ve seçiciliklerinin özellikle yüksek zeolit konsantrasyonlarında (ağırlıkça % 42-50) arttığı gözlenmiştir. SEM incelemeleri, polimere zeolit katılması sonucu membran morfolojisinin değiştiğini, polimer ve zeolit arasında arayüzey boşluklarının oluştuğunu göstermiştir. Bu boşluklu yapının polimer ve zeolit arasındaki kısmi uyumsuzluk nedeniyle olabileceği ileri sürülmüştür. Bu ise polimer zinciriyle zeolit kristalleri arasındaki zayıf etkileşimin bir sonucu olarak açıklanmıştır. Polimer zinciri ve zeolit kristalleri arasında oluşan arayüzey boşluklarının birleşmesi, ayrımı yapılan moleküller için zeolit kristalleri çevresinden yan-geçiş « by-pass » yapabilecekleri alternatif bir yol oluşturabilir. Bu da zeolitin membran içindeki işlevini yitirmesine ve membranın seçiciliğinin azalmasına neden

olabilmektedir. Camsı polimer-zeolit arayüzey boşluklarını gidermek amacıyla yapılan çalışmalarda farklı yöntemler üzerinde durulmuştur.

Grubumuzda yapılan bir çalışmada, zeolit yerine, polimer ile uyumlu olabileceği düşünülen ve iletken bir polimer olan polipirolün dolgu maddesi olarak polikarbonat membran matrisine katılması üzerinde durulmuştur [Gülşen, 2001 ; Hacıoğlu, 2003]. SEM incelemelerinde polipirol ve polikarbonatın uyumlu bir yapı oluşturduğu gözlenmiş, gaz geçirgenlik ölçümlerinde ise polipirol dolgulu polikarbonat membranların saf polikarbonat membranlara kıyasla daha yüksek seçicilik değerleri gösterdiği görülmüştür.

Duval ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise zeolit ile polimer arasındaki uyumsuzluğu gidermek amaçlı iki farklı yöntem ileri sürülmüştür [Duval, 1994]. İlk yöntemde zeolit yüzeyi silan temelli kimyasallarla (aminopropilsilan) değiştirilerek polimerle daha uyumlu bir hale getirilmiştir. İkinci yöntemde ise membranların hazırlanmasında kullanılan çözücü polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde buharlaştırılmıştır. Her iki yöntemde de SEM incelemeleri sonucu polimer-zeolit arasındaki uyumluluğun arttığı gözlenmekle birlikte, membranların gaz ayırım performanslarında bir gelişme olmadığı hatta seçiciliklerinin azaldığı bile gözlenmiştir. Örneğin, polieterimide ağırlıkça %50 yüzeyi silanla modifiye edilmiş silikalit katılmasıyla elde edilen membranın CO_2/CH_4 seçiciliği 61' den 34' e düşmüştür.

Mahajan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, polimer-zeolit arası etkileşimi arttırmak amaçlı farklı bir yöntem üzerinde durulmuştur [Mahajan, 2000]. Bu yöntemde, membran matrisine plastikleştirici madde katılarak polimerin camsı geçiş sıcaklığı düşürülmeye çalışılmış ve daha esnek polimer matrisine sahip membranlar elde edilmiştir. Membran dökümü sırasında daha esnek bir yapının elde edilmesi polimer ile zeolit arası uyumsuzluğu azaltmıştır. Plastikleştirici madde olarak dibütilfitalat (DBP), 4-hidroksibenzofenon (HBP) kullanılmıştır. Ağırlıkça 25/75 plastikleştirici/polimer oranında zeolit 4A içeren membranlar hazırlanmıştır. Membranlara DBP katılmasıyla O_2/N_2 seçiciliğini 7.2' den 6.6' ya, HBP katılması ise 6.4' e düşmüştür. Diğer taraftan membranların O_2 geçirgenliği DBP katılmasıyla 1.32 Barrer' den 1.50 Barrer' e yükselmiş, HBP katılmasıyla ise 0.55 Barrer' a düşmüştür.

Camsı polimer-zeolit arayüzey boşluklarını gidermek amaçlı yapılan çalışmalarda istenilen düzeyde yüksek performansa sahip membranların elde edilememiş olması, bu konu üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Zeolit yüzeyinin silan temelli kimyasallarla değiştirilmesi, membran hazırlama işleminin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde gerçekleştirilmesi ve plastikleştirici madde katılmasıyla dahi polimer-zeolit arayüzeyinde oluşan boşlukların

tamamen engellenemediği ve gaz ayırım performanslarında istenilen seviyelere ulaşamadığı düşünülmektedir.

Polimer-zeolit arayüzey boşluklarını gidermek amaçlı yapılan bir diğer çalışmada ise uyumlaştırıcı madde kullanımı üzerinde durulmuştur [Yong, 2001]. Uyumlaştırıcılar, polimer ve zeolitle kimyasal bağ kurarak polimer-zeolit arası etkileşimi arttıracakları düşünülen maddelerdir. Yong ve arkadaşları amin temelli düşük molekül ağırlıklı bir molekül olan 2,4,6-triaminoprimidin'i (TAP) uyumlaştırıcı olarak kullanmıştır. Hem zeolit yüzeyiyle hem de polimer zinciriyle hidrojen bağı kurabilen bu molekül sayesinde membrandaki arayüzey boşlukları giderilmeye çalışılmıştır. Zeolit 4A dolgulu (ağırlıkça %43) poliimid membranlarının O_2/N_2 ve CO_2/N_2 seçicilikleri 4.2 ve 20.6 iken TAP eklenmesiyle (ağırlıkça %21) 18.2 ve 102'ye yükselmiş, N_2 geçirgenlikleri ise 0.455 Barrer'den 0.00181 Barrer'a düşmüştür. Seçicilikteki artışa rağmen, geçirgenliğin çok düşük olması istenmeyen bir durumdur. Literatürde tek olan bu çalışmada uyumlaştırıcı olarak önerilen madde, TAP, membran matrisine ağırlıkça % 20 düzeylerinde eklenmiş, uyumlaştırıcı görevinden ziyade membranın bütününe yayılan bir temel bileşeni gibi davranmıştır.

Polimer membranların gaz ayırım performansını arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar içinde düşük molekül kütleli organik moleküllerin (DMKOM) camsı polimer matrisine eklenmesiyle oluşan camsı polimer-DMKOM karışım membranları da önemli bir yer tutmaktadır [Maeda, 1987 ; Larocca, 2003 ; Ruiz-Trevino, 1998, Ruiz-Trevino, 1997]. Bu moleküllerin kullanılan polimer matrisi ile karışabilir, « miscible », ve etkileşebilir olması gerekmektedir. Yapılarında polar atomlar, rigid ve düzlemsel gruplar içeren uzun alifatik ve aromatik bazlı organik moleküller genellikle bu amaçla kullanılmaktadır [Ruiz-Trevino, 1997]. Bu moleküllerin camsı polimer membranlara yüksek derişimlerde (ağırlıkça % 10-30) eklenmesiyle membranların gaz geçirgenlikleri azalmakta, seçicilik değerleri ise artmaktadır. Düşük molekül kütleli organik moleküllerin membran performansını bu yönde etkilemesi literatürde antiplastizasyon etkisi olarak açıklanmaktadır [Maeda, 1987 ; Larocca, 2003]. Antiplastizasyon, polimer matrisine düşük molekül kütleli organik moleküllerin eklenmesi sonucu polimer zincir hareketlerinin kısıtlanması ve polimer serbest hacminin « free volume » azalması sonucu membranın gaz geçirgenliklerinin azalmasıyla açıklanabilir.

Maeda ve Paul [Maeda, 1987] farklı tip ve derişimlerde düşük molekül kütleli organik molekülleri polisülfon (PSF) ve polifeniloksit (PPO) membran matrisine katarak antiplastizasyon etkisini araştırmıştır. DMKOM'ler olarak 4,4-diklorodifenilsülfon, N-fenil-2-naftilamin, trikresilfosfat ve farklı tiplerde sebakat molekülleri kullanılmıştır. Bu maddelerin membran matrisindeki derişimleri ağırlıkça % 10-30 arasında değiştirilmiştir. Elde edilen

PSF/DMKOM ve PPO/DMKOM karışım membranlarının He, CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenlik değerlerinde saf PSF ve PPO membranlarına kıyasla azalma, He/CH₄, He/CO₂ ve CO₂/CH₄ seçicilik değerlerinde ise artma gözlenmiştir. Ayrıca hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklıkları da ölçülmüş ve membranlara düşük molekül kütleli organik maddelerin ilavesinin camsı geçiş sıcaklığını oldukça düşürdüğü gözlenmiştir. Örneğin, PSF için ağırlıkça %30 DMKOM ilavesi camsı geçiş sıcaklığını 185°C' den 50°C' ye düşürmüştür.

Ruiz-Trevino ve Paul [Ruiz-Trevino, 1998, Ruiz-Trevino, 1997] tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise farklı tipteki naftalin, bisfenol ve fuloren bazlı organik moleküllerin bisfenol A polisülfon membranların gaz ayırım performansına etkisi incelenmiştir. Bu moleküllerin membran matrisine ağırlıkça %10-30 aralığında ilavesiyle PSF membranların geçirgenlikleri azalmış, seçicilikleri ise artmıştır. Yapılarında hidroksil- grupları ve polar atomlar bulunduran bu moleküllerin PSF ile etkileşerek serbest hacmi, « free volume », düşürdüğü ve bunun sonucu olarak da gaz geçirgenliklerinin azaldığı öne sürülmüştür. Ayrıca PSF membranların camsı geçiş sıcaklığındaki azalma katılan organik moleküllerin ve polimerin miktarına bağlanarak, camsı geçiş sıcaklığı ve antiplastizasyon etkisi arasında bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Buna göre camsı geçiş sıcaklığında en az düşüşe neden olan organik molekülün en çok antiplastizasyon etkisi gösterdiği saptanmıştır.

Grubumuzda da birden fazla fonksiyonel gruba sahip düşük molekül kütleli organik moleküllerin polimer matrisiyle (polikarbonat) etkileşimi ve polimer/DMKOM membranlarının gaz ayırım performansı incelenmiştir [Şen, 2006]. Amin-, nitro-, hidroksil- fonksiyonel gruplarını içeren farklı organik moleküller, literatürdeki uygulamasına kıyasla çok düşük derişimlerde (ağırlıkça % 1-5 arası) membran yapısına katıldığı halde, polikarbonat membranın geçirgenliğini azaltmış, seçiciliğini ise arttırmıştır. Membranların DSC, SEM ve FTIR ile analizleriyle polimer ve uyumlaştırıcı madde arasındaki etkileşimin varlığı ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda polimer-zeolit ve polimer-DMKOM-zeolit membranlarının hazırlanması ve elde edilecek membranların karakterize edilmesi planlanmıştır. Bu proje ile düşük molekül kütleli organik uyumlaştırıcıların katılmasıyla polimer-uyumlaştırıcı-zeolit gaz ayırım membranları üretilmiş ve bu membranların gaz ayırımındaki potansiyelleri belirlenmiştir.

DENEYSEL YÖNTEMLER**3.1. Zeolit 4A kristallerinin hazırlanması**

Zeolit dolgulı PC membranların hazırlanmasında ticari zeolit 4A (Acros, 214805000) ve laboratuvarımızda sentezlenen zeolit 4A kullanılmıştır.

Mikron boyuttaki zeolit 4A kristalleri bileşimi $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.7 \text{ SiO}_2 : 2.5 \text{ Na}_2\text{O} : 150 \text{ H}_2\text{O}$ olan berrak karışımdan 80°C ve 24 saatte teflon kaplarda sentezlenmiştir [Kalıpçılar, 2003]. Sentez için kullanılan malzemeler sodyum silikat çözeltisi (Merck, 105621.2520), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Merck, 238K16740791), NaOH (Merck, 106462) ve saf sudur.

Sentez karışımı ayrı ayrı hazırlanan sodyum silikat ve sodyum alüminat çözeltilerinin karıştırılmasıyla elde edilmiştir. Sodyum silikat çözeltisi, cam suyu ve deiyonize suyun karıştırılmasından elde edilmiştir. Sodyum alüminat çözeltisi ise alüminyumhidroksitin sodyum hidroksit çözeltisine katılmasıyla elde edilmiştir. Sodyum alüminat çözeltisi 1-2 saat süreyle ısıtılarak berrak bir karışım hazırlanmıştır. Daha sonra alüminat çözeltisi silikat çözeltisine eklenerek karıştırma işlemi bir gün boyunca devam etmiştir. Sentez çözeltisi zeolit tozu eldesi için teflon otoklavlara dökülmüş ve sentez 80°C ' de 26 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sentez çözeltisi pH < 8 oluncaya kadar saf suyla yıkanarak ürün elde edilmiştir. Elde edilen ürün 80°C ' de 24 saat süreyle kurutulmuş ve zeolit kristalleri seramik havanda dövülerek toz haline getirilmiştir.

Kristal fazın tayini Philips 1840 X-ışını kırınım ölçerinde Ni filtreli $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak yapılmıştır. Üretilen tozlar $5-40^\circ 2\theta$ Bragg açısı aralığında taranmıştır.

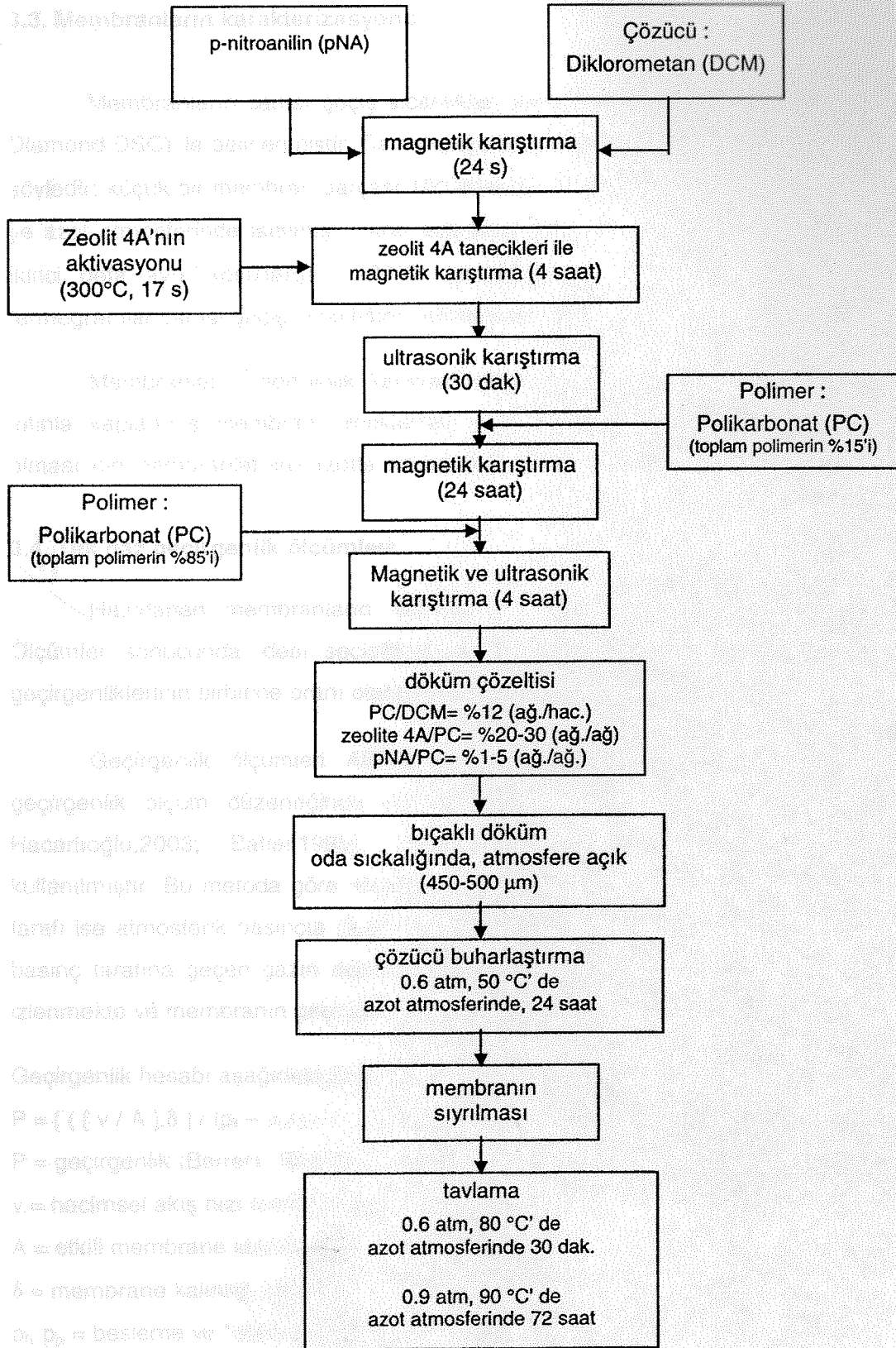
3.2. Membranların hazırlanması

PC-zeolit 4A membranları çözücü-buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Yöntemin temel süreçleri şunlardır: i) döküm çözeltisinin hazırlanması, ii) filmin dökülmesi ve çözücünün buharlaştırılması, iii) membranın tavllanması.

Membranların sentezinde polimer matrisi olarak polibisfenol-A-karbonat (PC, Acros 178315000) kullanılmıştır. Çözücü olarak diklorometan (DCM, Labscan 1593), düşük molekül kütleli organik molekül olarak da *p*-nitroanilin (pNA, Aldrich 18531-0) kullanılmıştır.

Zeolit 4A dolgulu karışık matrisli polikarbonat membranların hazırlanma yöntemi Şekil 3.1' de akış şeması halinde gösterilmiştir. Membranların hazırlanmasında çözücü olarak diklorometan (DCM) kullanılmıştır. Öncelikle *p*-nitroanilin (pNA) DCM içinde çözülmüştür. Bu çözeltiye zeolit 4A eklenmiş ve ultrasonik karıştırma ile homojen bir karışım elde edilmiştir. Zeolit 4A kullanılmadan önce 300°C' de 17 saat tutularak içindeki nem uzaklaştırılmıştır. Az miktarda PC, zeolit 4A/pNA çözeltisine eklenerek hem karışımın akma özelliği ayarlanmış hem de zeolit kristallerinin PC ile önceden homojen olarak kaplanması hedeflenmiştir. Yaklaşık 24 saatlik karıştırma işleminden sonra polimerin geri kalan kısmı eklenmiş ve tekrar uzun süreli ultrasonik karıştırma işlemleri uygulanmıştır. Döküm çözeltisinde PC derişimi % 12 (ağırlık/hacim)' de sabit tutulurken, zeolit 4A/PC oranı % 20-40 (ağırlık/ağırlık) arasında, pNA/PC oranı da % 1-5 (ağırlık/ağırlık) arasında değiştirilmiştir. Hazırlanan karışımlar otomatik film aplikatörü kullanılarak 450-500 µm kalınlığında cam yüzeye yayılmıştır.

Çözücü vakum altında, 0.6 atm., 50°C' de 24 saat süreyle buharlaştırıldıktan sonra membran camdan kendiliğinden sıyrılmıştır. Elde edilen ince film önce vakum altında sonrada atmosferik basınçta 80-90°C' de tavlansarak membranlar hazırlanmıştır. Kalınlıkları 45-80 µm arasında değişen membranlar elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Zeolit dolgulu karışık matrisli polikarbonat membranların hazırlanma metodolojisi.

3.3. Membranların karakterizasyonu

Membranların camsı geçiş sıcaklıkları fark taramalı kalorimetre (DSC, Perkin Elmer Diamond DSC) ile belirlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde uygulanan yöntem şöyledir; küçük bir membran parçası 10°C/dakika'lık ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 200°C'ye azot atmosferinde ısıtılmış, tekrar oda sıcaklığına kendiliğinden soğuması beklenmiş ve ikinci defa aynı koşullarda 200°C'ye ısıtılmıştır. İkinci tarama sonucu elde edilen termogramlar camsı geçiş sıcaklığını belirlemede kullanılmıştır.

Membranların morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) altınla kaplanmış membran örnekleriyle yapılmıştır. Kesit yüzeylerinin düzgün ve temiz olması için membranlar sıvı azotta bekletildikten sonra kırılmıştır.

3.4. Tek gaz geçirgenlik ölçümleri

Hazırlanan membranların N₂, H₂, O₂, CH₄ ve CO₂ geçirgenlikleri ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. İdeal seçicilik iki gazın tek gaz geçirgenliklerinin birbirine oranı olarak tanımlanmaktadır.

Geçirgenlik ölçümleri ASTM D-1435-82'ye uygun olarak hazırlanan tek gaz geçirgenlik ölçüm düzeneğinde oda sıcaklığında yapılmıştır (Şekil 3.2) [Gulsen,2001; Hacıoğlu,2003; Battal,1995]. Ölçümlerde sabit hacim-değişken basınç metodu kullanılmıştır. Bu metoda göre membranın bir tarafı 3.7 bar'da gaz ile doldurulmakta diğer tarafı ise atmosferik basınçta (0.91 bar) tutulmaktadır. Yüksek basınç tarafından atmosferik basınç tarafına geçen gazın sabit hacimde neden olduğu basınç artışı bir basınç ölçer ile izlenmekte ve membranın geçirgenliği hesaplanmaktadır.

Geçirgenlik hesabı aşağıdaki gibidir;

$$P = [(v / A) . \delta] / (p_i - p_p)$$

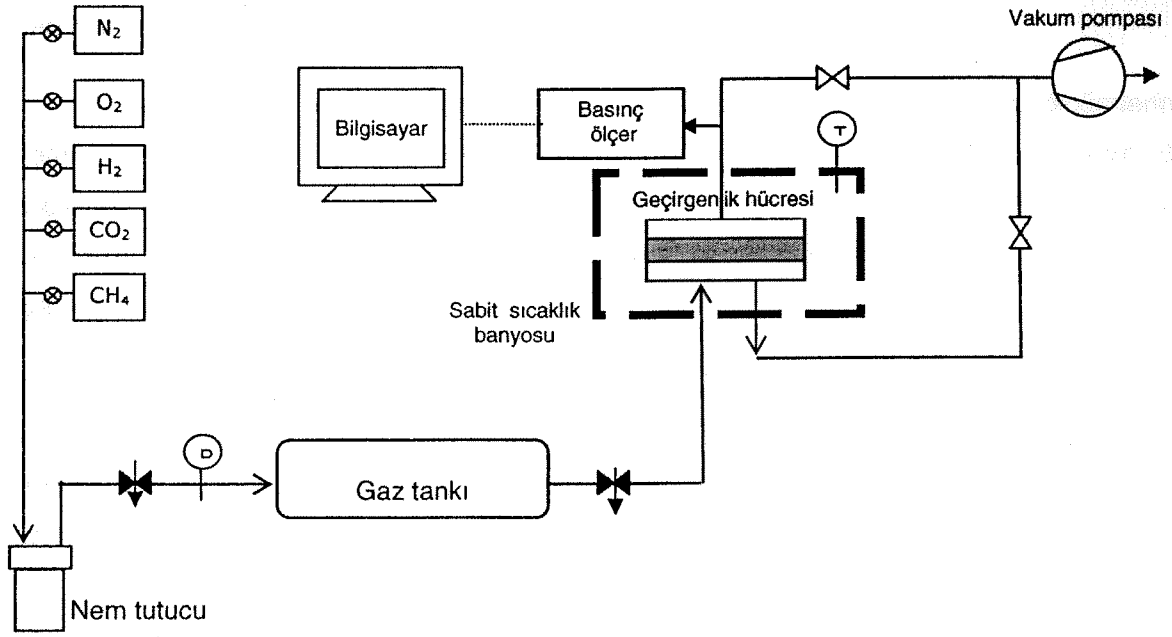
$$P = \text{geçirgenlik (Barrer)}, 1 \text{Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{STP.cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s.cmHg}$$

$$v = \text{hacimsel akış hızı (cm}^3/\text{s)}$$

$$A = \text{etkili membrane alanı (cm}^2\text{)}$$

$$\delta = \text{membrane kalınlığı (cm)}$$

$$p_i, p_p = \text{besleme ve "permeate" tarafındaki basınçlar (cmHg)}.$$



Şekil 3.2. Tek gaz geçirgenlik ölçüm düzeneği.

Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini kontrol etmek için her gaz membrandan en az iki kez geçirilmiş ve her geçirgenlik ölçümü öncesi membran en az iki saat vakumda tutularak temizlenmiştir. Geliştirilen membran hazırlama yönteminin tekrarlanabilirliğini denetlemek için de aynı içerik ve kompozisyonda aynı koşullarda hazırlanan membranlar gaz geçirgenlik düzeneğinde test edilmiştir.

3.5. Gaz karışımlarının ayrımı

Hazırlanan membranların tek gaz geçirgenlik ölçümlerinin yanı sıra CO₂/CH₄ çift gaz karışımları için ayırma performansları da test edilmiştir. Bu bölümde deneysel değişken olarak sadece besleme gaz karışımının kompozisyonu denenmektedir. Ölçümler tek gaz geçirgenlik düzeneğine benzer bir düzenekte sabit hacim-değişken basınç metoduna uygun olarak yapılmaktadır. Çift gaz karışımlarının ayrılması için kurulan sistem Şekil 3.3' de gösterilmiştir. Ancak bu düzenekte "permeate" tarafı başlangıçta vakum altındadır. Sistemin toplam sızdırma hızı 3.8×10^{-8} atm/dak olarak ölçülmüştür.

Membran hücresi, Millipore filtre tutucusu olup (Millipore no. XX45 047 00), paslanmaz çelikten yapılmıştır. Hücre 6 vida ile sıkıştırılmakta, sızdırmazlık iki "Viton O-ring" ile sağlanmaktadır. "Permeate" tarafındaki basınç artışı MKS Baratron basınç ölçeri ile izlenmektedir. Basınç ölçer 0-100 Torr aralığında % 0.001 duyarlılıkla vakum ölçebilmektedir.

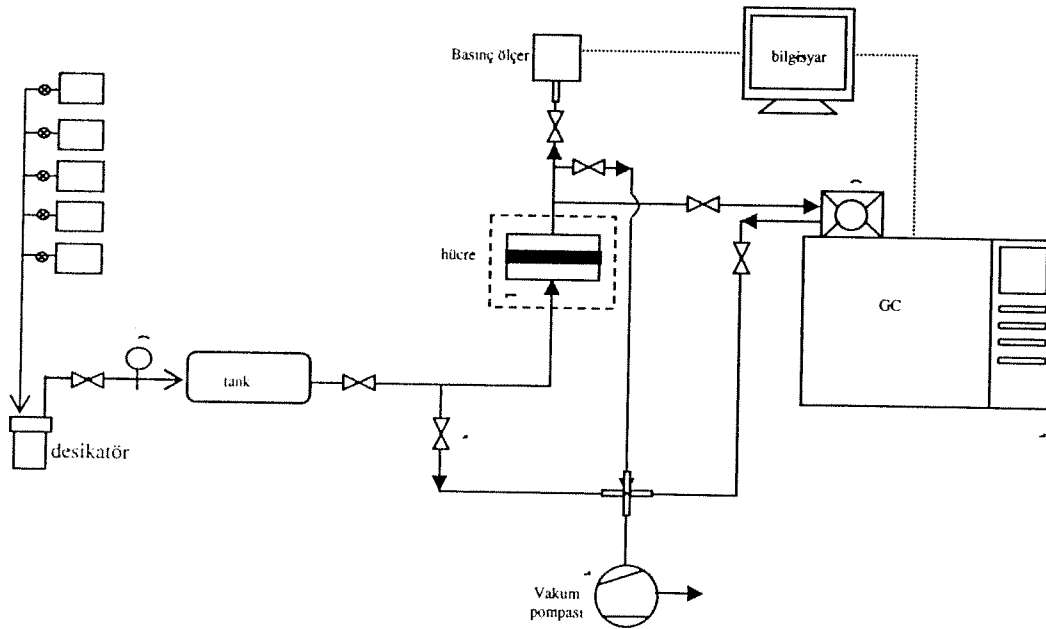
Sistemi istenilen vakumda tutmak için Edwards E2M5 model vakum pompası kullanılmaktadır. 2 mTorr düzeyinde vakuma ulaşılabilmektedir.

Çift gaz geçirgenlik ölçümlerinde “permeate” tarafındaki basınç artışı ölçümlerine ilaveten “permeate” ve besleme gaz karışımlarının kompozisyonu da ölçülmektedir. Bu amaçla düzeneğe “on-line” bağlı Varian CP-3800 model bir gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Analizler ısısal iletkenlik dedektörü ve Chromosorb 102 (80-100 mesh) kolonu ile yapılmaktadır.

Tüm deneyler oda sıcaklığında (20-22°C), 3 atm besleme basıncında gerçekleştirilmektedir. Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini kontrol etmek için her gaz karışımı membrandan iki kez geçirilmektedir. Her deney öncesi membranın besleme ve “permeate” kısımları 2.5 saat süreyle vakuma alınmaktadır.

Karışımların ayırımında seçicilik membranın besleme ve “permeate” tarafındaki gazların kompozisyonu kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\alpha(CO_2 / CH_4) = (x_{CO_2} / x_{CH_4})_{permeate} / (x_{CO_2} / x_{CH_4})_{besleme}$$



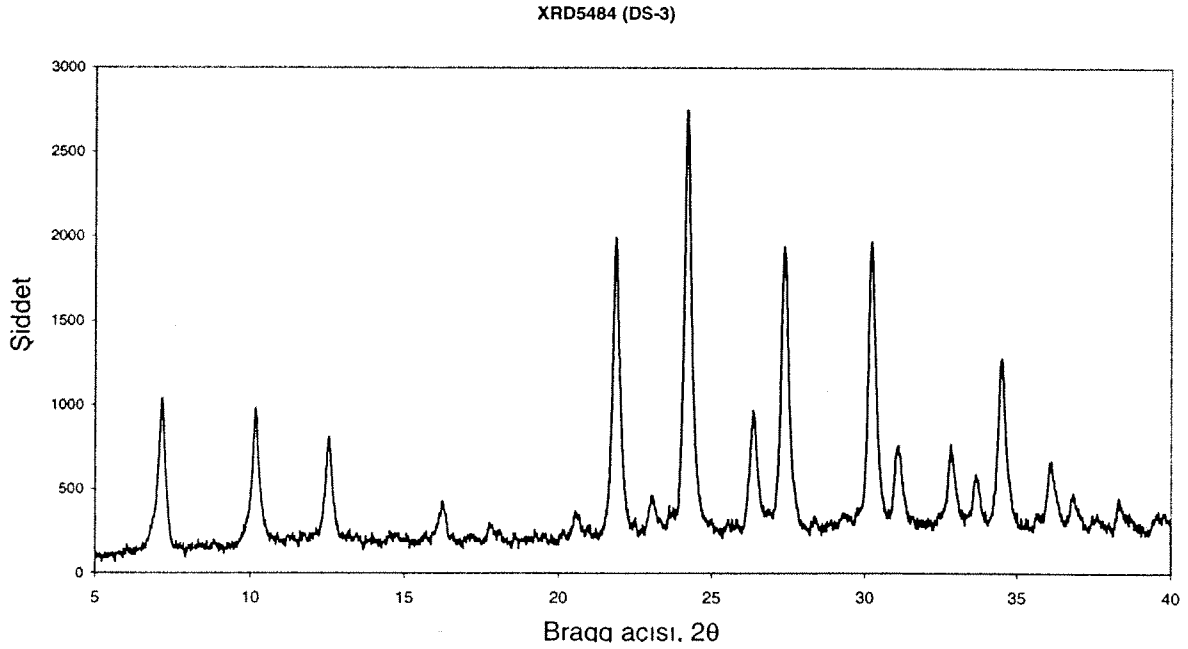
Şekil 3.3. Gaz karışımlarını ayırma sistemi.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Zeolite 4A sentezi

Ticari zeolit 4A kristallerinin ortalama tanecik boyutu 5 μm olmakla birlikte, çok büyük topaklar içermektedir (> 500 μm). Bu topaklanmalar kristallerin membran matrisinde homojen dağılımını engellemektedir. Bu nedenle tanecik boyu dağılımı daha tekdüze olan zeolite 4A sentezlenmiştir. Sentezlenen tozların X-ışını kırınım deseni oluşan kristallerin sadece zeolit 4A kristallerinden oluştuğunu göstermiştir (Şekil 4.1). Elde edilen kristaller 5 μm ' den daha küçüktür ve dar bir tanecik boyu dağılımı göstermektedir.



Şekil 4.1. Sentezlenen zeolit 4A kristallerinin X-ışını kırınım deseni.

4.2. Membranların hazırlanmasında kullanılan düşük molekül kütleli organik moleküllerin seçimi

Polikarbonat matrisi ve zeolit 4A ile en iyi etkileşimi verebilecek uygun düşük molekül kütleli organik moleküllerin seçiminde aşağıdaki kriterler göz önünde bulundurulmuştur [Şen, 2006]:

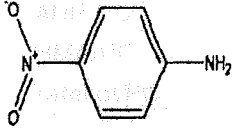
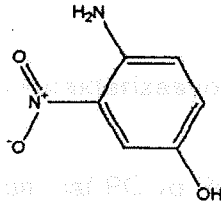
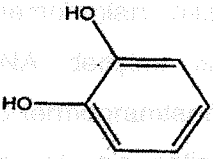
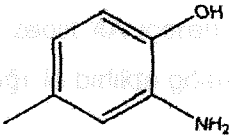
- a. Düşük moleküler ağırlıkta olması. Zeolit ve polimer yapı arasındaki mesafenin kısaltılarak membran içinde yeni boşlukların oluşmasını engellemek için gereklidir.
- b. En az iki işlevsel gruba sahip olması. Bu gruplardan birisi zeolit yüzeyi, diğeri polimer ile etkileşim içinde olacak ve zeolit ile polimer arasında kalabilecek boşlukları en aza indirgeyecektir. Zeolit yüzeyi ve polimerin farklı kimyasal özellikleri nedeniyle uyumlaştırıcı üzerinde farklı fonksiyonel grupların olması gerekebilir.
- c. Membranların hazırlanmasında kullanılacak çözücü içinde çözülebilmesi. Homojen membranların hazırlanabilmesi için polimerle uyumlaştırıcının tamamen karışması gereklidir.
- d. Yüksek erime noktasına sahip olmaları gereklidir. Hazırlanan membranların durağan bir yapıya sahip olmaları ve uyumlaştırıcının membrandan uzaklaşmaması için bu malzemeler yüksek erime noktasına sahip olmalıdır.

Bu kriterler doğrultusunda -amin, -hidroksil, -nitro işlevsel gruplarına sahip farklı organik moleküller belirlenmiştir (Çizelge 4.1). Bu malzemelerin PC membran performansına etkisini incelemek için membranlardaki uyumlaştırıcı/PC oranı %1 (ağırlık/ağırlık)' da sabit tutulmuştur. Farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan membranların azot geçirgenlik sonuçları Şekil 4.2' de, seçicilik değerleri ise Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.

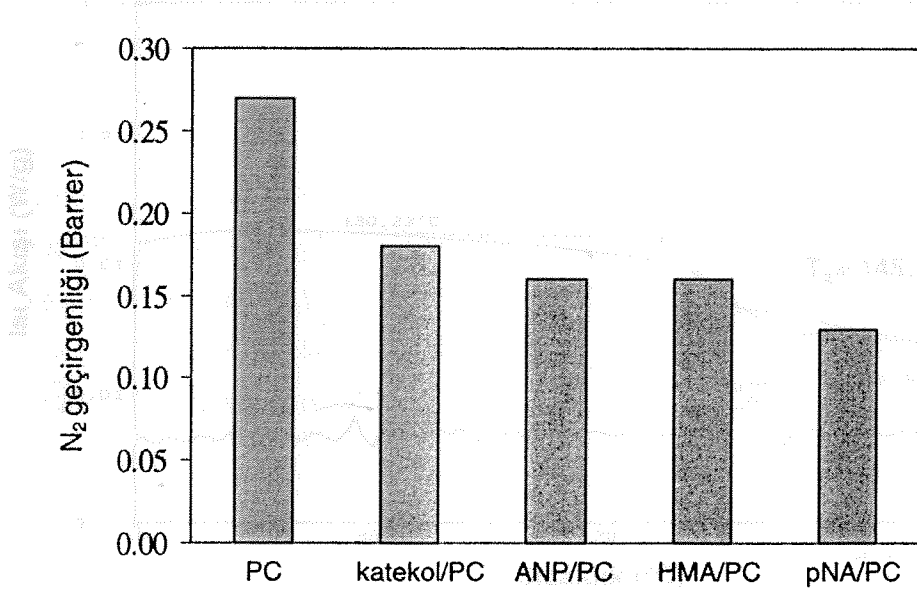
Uyumlaştırıcılardaki farklı fonksiyonel gruplara rağmen, hepsinin PC membran performansı üzerindeki etkisi benzerdir, azot geçirgenlikleri düşmüş seçicilikler ise artmıştır. Geçirgenliklerdeki azalma ve seçicilik değerlerindeki artış, katılan maddelerin PC membranda antiplastizasyon etkisi yarattığını göstermiştir [Şen, 2006]. Literatürde antiplastizasyon etkisi daha büyük organik moleküllerin daha yüksek derişimlerde, ağırlıkça % 10-30, polimer matrisine eklenmesiyle elde edilirken, bu çalışmada çok düşük derişim aralığında literatürdeki performans sonuçlarına oldukça yakın değerler elde edilmiştir [Ruiz-Trevino,1998; Ruiz-Trevino,1997; Maede,1987; Larocca,2003], bu da polimer yapı ile organik molekül arasındaki muhtemel etkileşimin bir sonucudur. Çalışmanın bu ilk aşamasında elde

edilen sonuçlarda, *p*-nitroanilin, projenin ilerleyen bölümlerinde membran formülasyonlarına eklenecek katkı maddesi olarak seçilmiştir.

Çizelge 4.1. Seçilen uyumlaştırıcıların kimyasal yapısı ve bazı fiziksel özellikleri.

Kısaltma & Kimyasal formül	Yapı	Molekül ağırlığı [Weast,1972]	Erime sıcaklığı (°C) [Weast,1972]	*DCM'deki çözünürlüğü [Şen,2006] (% ağırlık/hacim)
pNA C ₆ H ₆ N ₂ O ₂		138.1	148.5	2 w/v %
ANP C ₆ H ₆ N ₂ O ₃		154.1	154.0	0.25 w/v %
Catechol C ₆ H ₆ O ₂		110.1	105.0	3w/v %
HMA C ₇ H ₉ NO		123.1	137.0	1 w/v %

* DCM: diklorometan



Şekil 4.2. Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan PC membranların azot geçirgenliği (uyumlaştırıcı/PC= %1(ağırlık/ağırlık)).

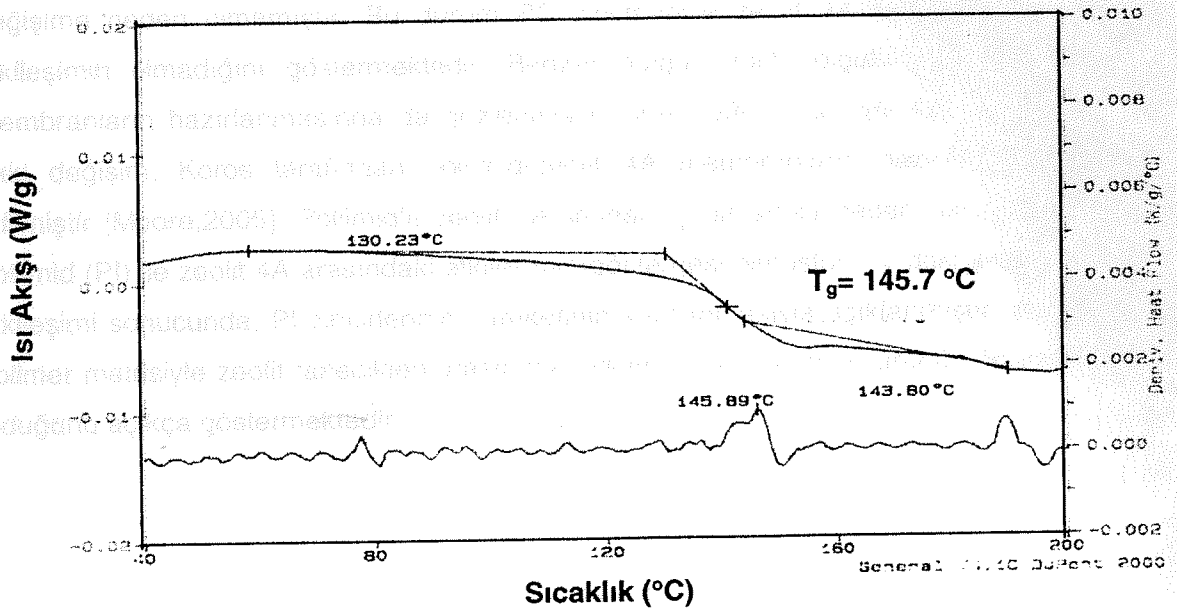
Çizelge 4.2. Farklı uyumlaştırıcılarla hazırlanan PC membranların seçicilik sonuçları (uyumlaştırıcı/PC= %1(ağırlık/ağırlık).

Membrane*	Selectivity		
	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
Saf PC	42.6	5.4	20.2
pNA/PC	82.8	9.3	36.8
ANP/PC	71.3	9.4	36.3
HMA/PC	75.0	8.8	38.1
catekol/PC	68.3	8.9	36.7

* ANP: 4-amino 3-nitro fenol, HMA: 2-hidroksi 5-metil anilin, pNA: p-nitroanilin.

4.3. Membranların karakterizasyon sonuçları

Bu çalışmada, saf PC ve PC/pNA membranları ile PC/zeolit 4A ve PC/pNA/zeolit 4A karışık matrisli membranları hazırlanmıştır. Membranlarda zeolit 4A derişimi % 5-30 (ağırlık/ağırlık), pNA derişimi ise % 1-5 (ağırlık/ağırlık) aralıklarında değiştirilmiştir. Membranların DSC termogramlarında tek bir camısı geçiş sıcaklığının (T_g) gözlenmiş olması tüm membranların tek bir polimer fazdan oluştuğunu göstermiştir. Şekil 4.3'te %20 (ağırlık/ağırlık)' da zeolit 4A içeren PC/zeolit 4A membranı için örnek bir DSC termogramı camısı geçiş sıcaklığı ile birlikte gösterilmiştir.



Şekil 4.3. PC/zeolit 4A (%20 ağırlık/ağırlık) membranının DSC termogramı.

Şekil 4.4a ve 4.4b' de membranlarda pNA ve zeolit 4A içeriğinin T_g ' ye etkisi gösterilmiştir. PC/pNA membranlarında artan pNA derişimi T_g ' nin azalmasına neden olmaktadır. T_g ' daki azalma pNA'nın PC matrisindeki antiplastizasyon etkisiyle açıklanmıştır [Şen, 2006]. pNA içeriğinin T_g üzerindeki etkisi Gordon-Taylor antiplastizasyon modeliyle uyumludur [Şen,2006; Ruiz-Trevino,1998; Larocca,2003]. Bu modelde, düşük molekül kütleli organik moleküllerin (DMKOM) eklenmesiyle elde edilen polimer-DMKOM membranlarının T_g 'ındaki değişim eklenen maddenin derişimine bağlanmıştır;

$$T_g = \frac{w_a T_{ga} + K w_p T_{gp}}{w_a + K w_p}$$

Bu eşitlikte,

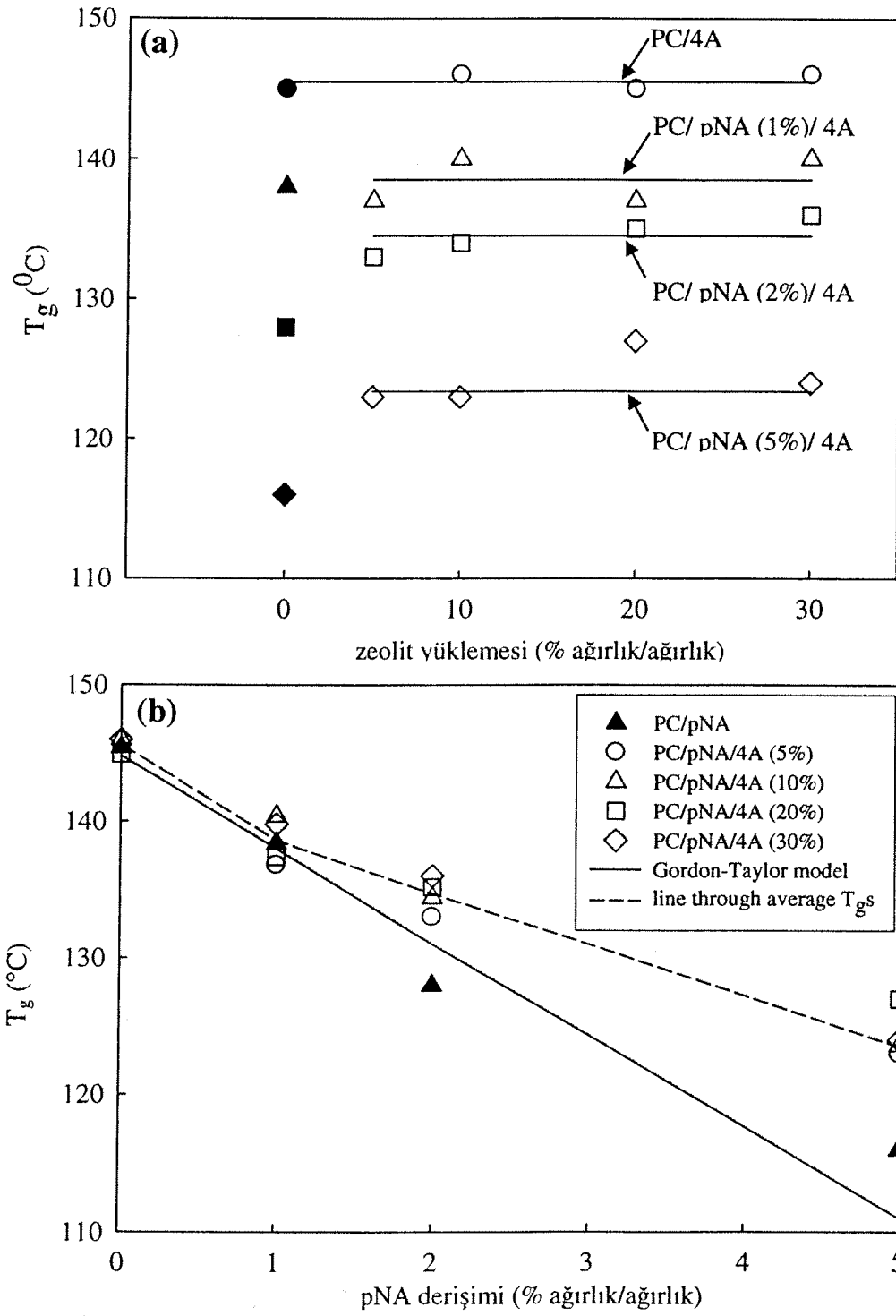
T_g , T_{ga} , T_{gp} : membranın, katkı maddesinin ve polimerin camsı geçiş sıcaklığını,

w_a , w_p : katkı maddesi ve polimerin membrandaki derişimlerini,

K: polimer türü, katkı maddesi türü ve polimer-katkı maddesi etkileşimine bağlı bir parametreyi göstermektedir.

PC membranın T_g 'sinin çok az bir pNA ilavesiyle (% 1-5 ağırlık/ağırlık) değişmiş olması dikkate değerdir. Literatürde katkı maddelerinin polimer membranların camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki benzer etkisi ancak yüksek derişimlerde katkı maddesi ilavesiyle (% 10-30 ağırlık/ağırlık) sağlanabilmektedir [Ruiz-Trevino,1998; Ruiz-Trevino,1997; Maeda,1987; Larocca,2003].

pNA içermediğinde zeolit 4A derişiminin artırılması PC membranın T_g ' ında bir değişime neden olmamıştır. Bu durum PC zincirleriyle zeolit 4A tanecikleri arasında bir etkileşimin olmadığını göstermektedir. Benzer bulgu zeolit dolgulu polietersülfon (PES) membranların hazırlanmasında da gözlenmiştir [Süer,1994]. Tümüyle farklı bir gözlem, T_g ' daki değişim, Koros tarafından poliimid-zeolit 4A membranların hazırlanmasında rapor edilmiştir [Moore,2005]. Poliimid'e zeolit 4A ilavesi T_g ' da artışa neden olmuştur, bu sonuç poliimid (PI) ile zeolit 4A arasındaki etkileşimin göstergesi olmuştur. T_g ' daki artış PI-zeolit 4A etkileşimi sonucunda, PI zincirlerinin hareketinin kısıtlanmasıyla açıklanmıştır. Bu gözlemler polimer matrisiyle zeolit tanecikleri arasındaki etkileşiminde polimer türünün önemli bir etken olduğunu açıkça göstermektedir.

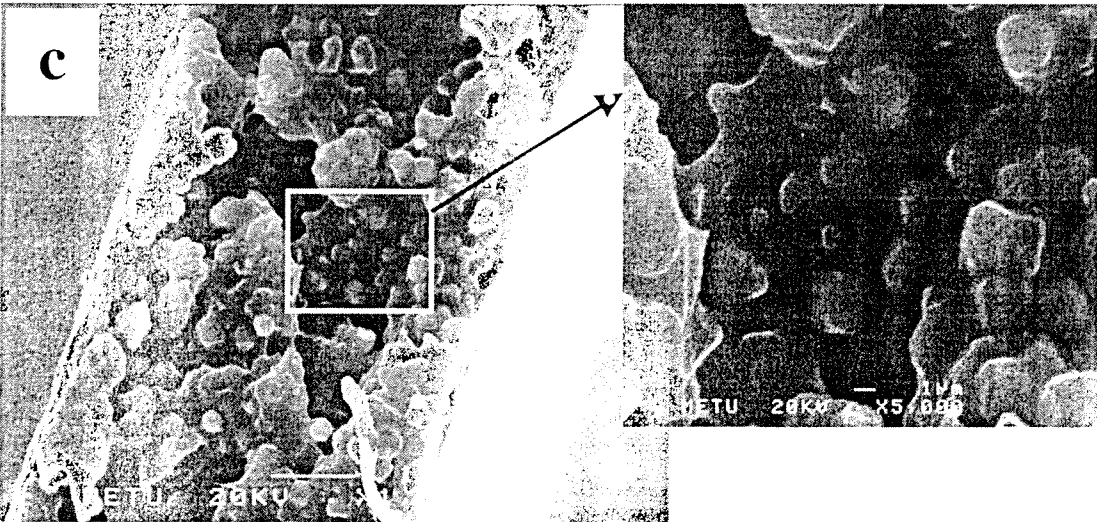
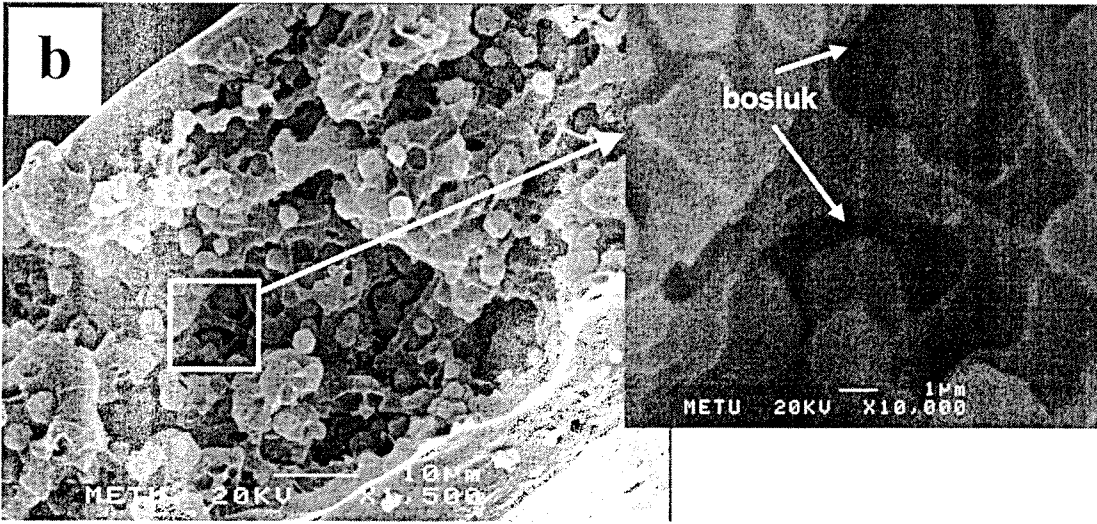
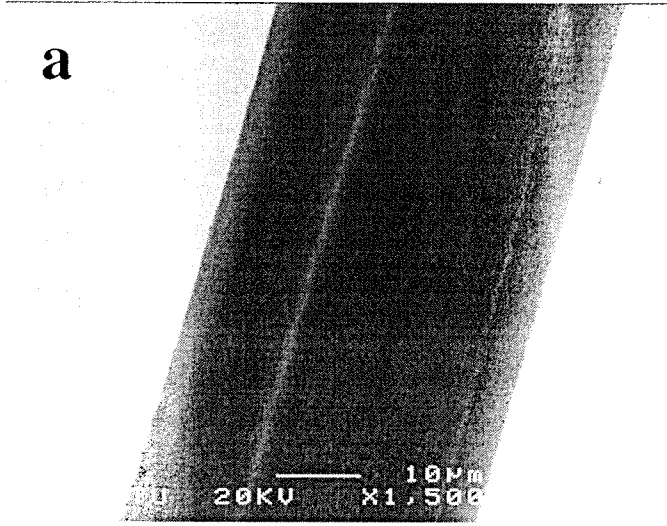


Şekil 4.4. pNA ve zeolit 4A derişiminin polikarbonat membranların camısı geçiş sıcaklığı üzerinde etkisi. İçi dolu semboller PC/pNA membranlarının camısı geçiş sıcaklığını göstermektedir.

PC/pNA/zeolit 4A karışık matrisli membranlarının T_g' ı PC/zeolit 4A membranlarının T_g' ına kıyasla daha düşük olmakla birlikte PC/pNA membranlarının T_g' ına kıyasla daha yüksektir. Bu durum, pNA varlığında zeolit 4A kristallerinin polikarbonat matrisiyle etkileşimi sonucunda polimer matrisinde gerçekleşen sertleşmeyle açıklanabilir. Membran matrisinde pNA'nın varlığı polikarbonat matrisi ile zeolit 4A kristallerinin etkileşmesine yol açmış PC/pNA membranların T_g' larına kıyasla daha yüksek T_g gözlenmesine neden olmuştur. pNA, PC-zeolit 4A etkileşimine yol açan işlevsel etkin bir rol üstlenmiştir. Polimer zincirleri ve 4A kristalleri arasındaki etkileşimin büyüklüğü (şiddeti) de T_g' nın PC/pNA membranlarının camsı geçiş sıcaklığına kıyasla farklılığına yansımaktadır. Şiddetli etkileşim PC/pNA/zeolit 4A membranlarının T_g' nın PC/pNA membranlarından çok fazla sapmasına neden olmaktadır [Qiao,2006; Yeh,2004]. Artan pNA derişimiyle, PC/pNA membranların T_g' sine kıyasla PC/pNA/zeolit 4A membranların T_g' sindeki artış da fazlalaşmakta, bu da polimer ile zeolit arasındaki etkileşimin kuvvetinin arttığıının bir göstergesi olarak düşünülmektedir. Zeolit 4A derişiminin belirli bir değerden sonra T_g' da değişime neden olmaması zeolit 4A' nın sınırlı bir miktarının polimer sertleşmesinde etkin olabildiğini, bu durumunda karışık matrisli membranların heterojen yapısının bir sonucu olduğunu söylemek olasıdır.

Hazırlanan membranların morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Saf PC, PC-pNA, PC-zeolit 4A ve PC-pNA-zeolit 4A membranlarından alınan kesitler SEM ile incelenerek zeolit kristallerinin PC matris içindeki dağılımı, zeolit-polimer arayüzey boşlukları ve pNA ilavesiyle bu boşlukların giderilip giderilemediği incelenmiştir.

Şekil 4.5a' da PC/pNA (2%) membranların SEM mikrofilmi gösterilmiştir. PC/pNA membranlarının saf PC membranları gibi yoğun, homojen bir yapıda olduğu açıkça görülmektedir. Buna karşın Şekil 4.5b' deki PC/zeolit 4A membranlarında gözenekli yapı belirgindir. Küçük küpçükler halinde gözlenen zeolit 4A kristalleri PC matrisinde homojen olarak topaklanmaya yol açmadan dağılmıştır. Benzer morfoloji ağırlıkça %5, %10 ve %20 zeolit 4A içeren membranlarda da gözlenmiştir. PC matrisine zeolit 4A ilavesi gözenekli bir yapı oluşmasına neden olmuştur. Bu tür bir yapının büyük bir olasılıkla daha az seçiciliğe yol açması mümkündür. PC' in camsı polimer yapısı zeolit 4A ile etkileşimini zayıflatmış, mikrofilmlerde gözlenen zeolit 4A kristalleri çevresinde boşlukların oluşmasına yol açmıştır. pNA ilavesi yapıyı değiştirerek gözeneksiz bir morfoloji oluşmasına, boşlukların azalmasına neden olmuştur.

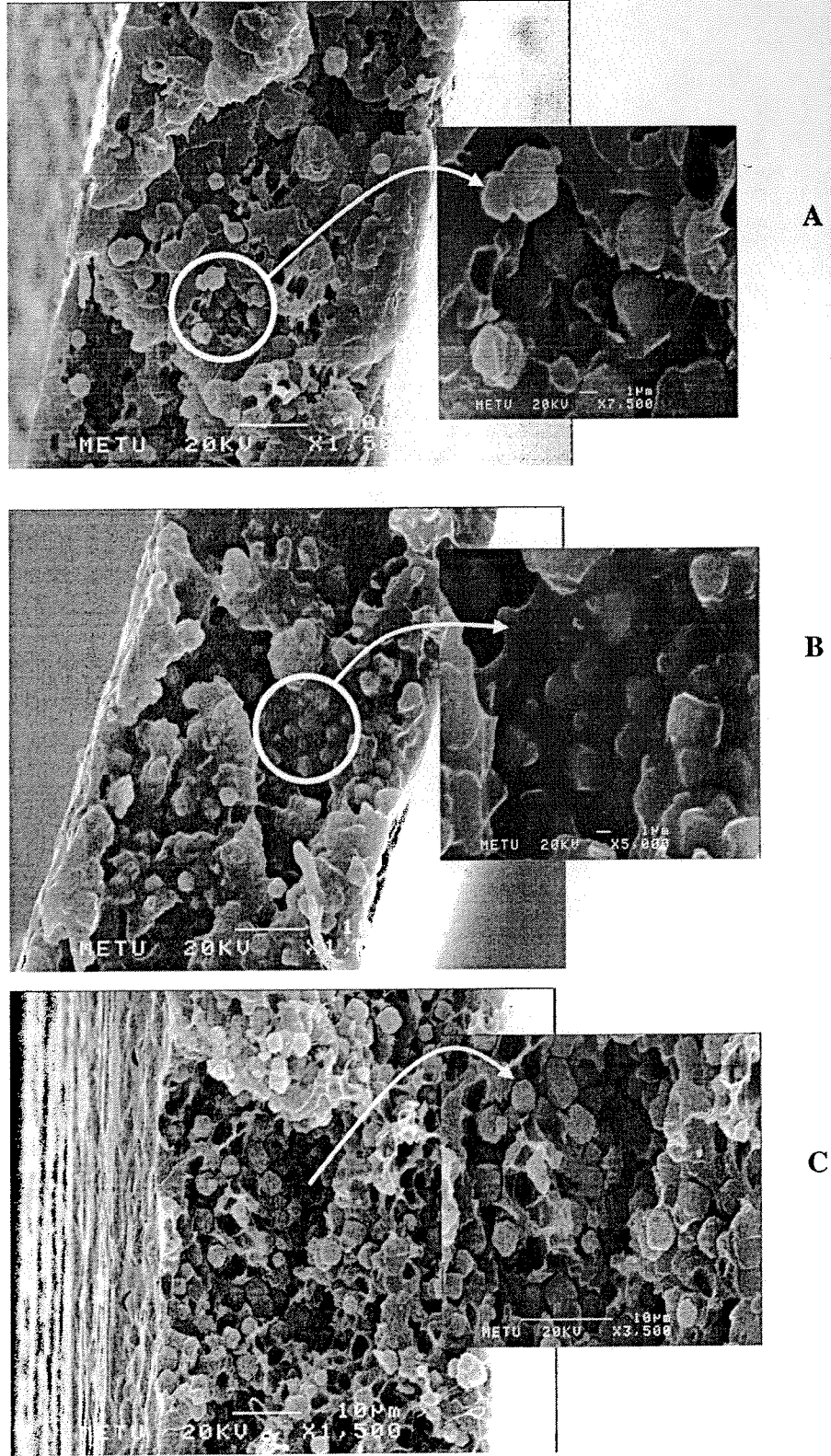


Şekil 4.5. Membranların kesit SEM mikrofilmleri (a) PC/pNA (2%); (b) PC/zeolit 4A (20%); (c) PC/pNA (2%)/zeolit 4A (20%).

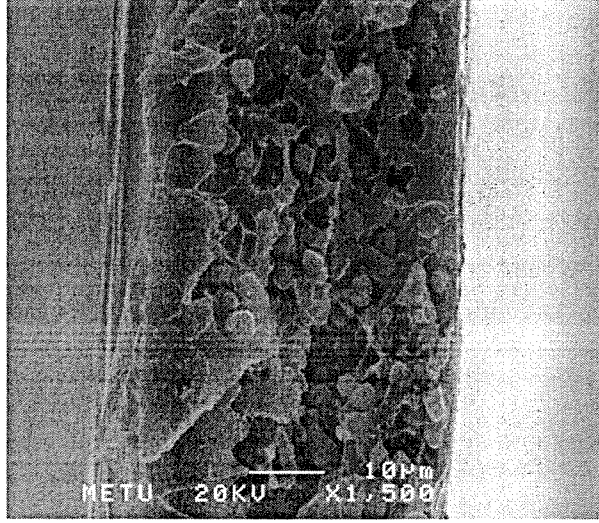
Şekil 4.6 ve 4.7'de sırasıyla %2 ve %5 pNA-polikarbonat-zeolit 4A membranların SEM resimleri verilmiştir. Membranların zeolit 4A içeriği %10 ile %30 arasındadır. Elektron mikroskop incelemesi için membranlar sıvı azot ile kırılğan hale getirilmektedir. Bu işlemin amacı membranın orijinal yapısına zarar vermeden kesit incelemesi yapabilmektir. Buna rağmen SEM resimlerinden membranların kırılma aşamasında bir miktar zarar gördüğü ve kırma işleminin çok düzgün yapılamadığı düşünülmektedir. Bu nedenle daha büyük büyütmelemler ile kırma işlemi sırasında daha az zarar görecekle küçük bir membran alanının incelenmesinin membran morfolojisinin belirlenmesinde daha yararlı olabilir.

Tarama elektron mikroskop (SEM) resimlerinden bütün membranların benzer bir morfolojiye sahip olduğı ve zeolit kristallerinin membran içinde oldukça homojen olarak dağıldığı görülmüştür. Membranların çoğunda zeolit 4A kristallerinin etrafında PC matris tarafından doldurulamamış bir boşluk görülmektedir. Bu boşluk %5 pNA ve %30 zeolit 4A içeren (Şekil 4.7c) membranda en belirgindir. Bu tip yapıların zeolit ve polimer yapı arasındaki kısmi uyumsuzluktan kaynaklandığı düşünülmektedir [Süer, 1994; Duval, 1994; Mahajan, 2000]. Polimer ve zeolit ile etkileşerek uyumlaştırıcı görevi üstlenebilecek işlevsel grupları çok, düşük moleküler ağırlıklı maddelerin membran formülasyonuna eklenmesiyle bu boşlukların giderilebileceğı veya azaltılabileceğı düşünülmektedir. Literatürde çeşitli silan bileşikleri uyumlaştırıcı görevini üstlenmek üzere membran formülasyonlarına katılmaktadır [Duval, 1994; Mahajan, 2002]. Bu çalışmada da yapı içine pNA eklenmesinin bu boşlukların miktarında bir miktar düşüşe neden olduğı düşünülmektedir. Örneğın %2 pNA ve %20 zeolit 4A içeren membranda (Şekil 4.6b) ara yüzey boşlukların tamamen ortadan kalktığı görülmektedir.

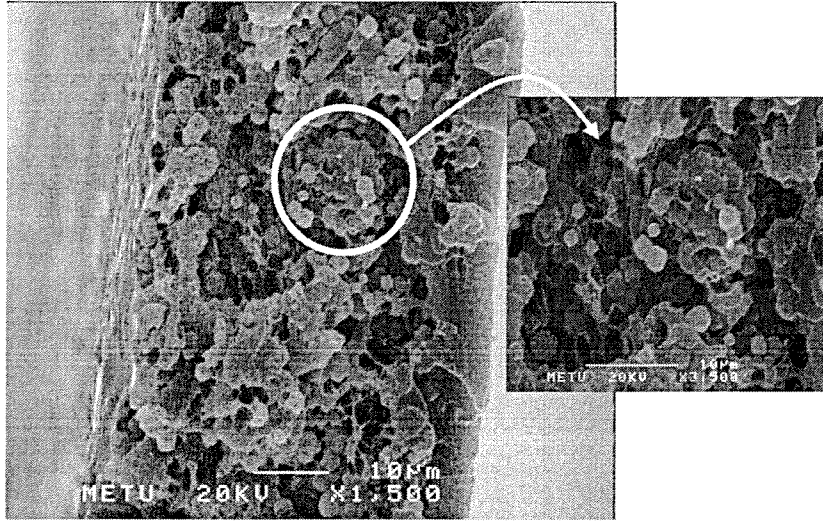
Şekil 4.8'de üretilen membranların yüzeylerinden çekilen SEM resimleri gösterilmiştir. Zeolit kristalleri büyük topaklar oluşturmamıştır. Resimlerden zeolit kristallerinin membran içinde oldukça homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir.



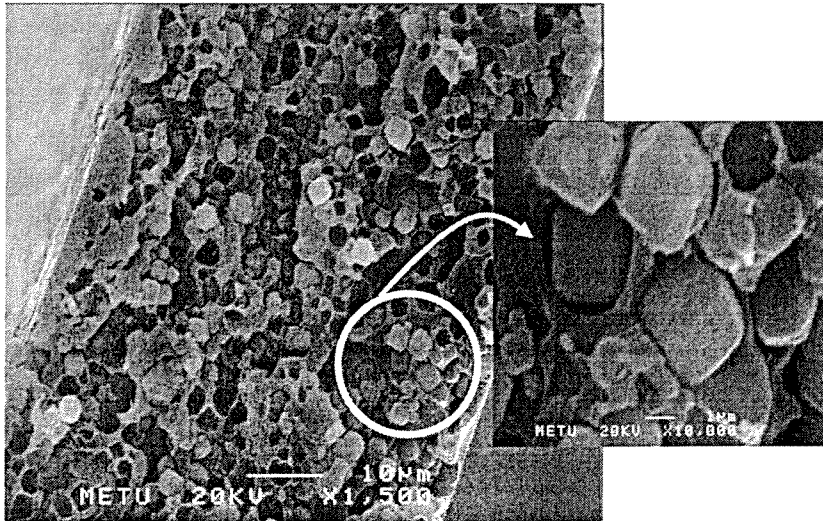
Şekil 4.6. PC-pNA-zeolit 4A membranların SEM ile çekilen kesit resimleri. Membran içindeki pNA miktarı %2, zeolit 4A miktarı (a) %10, (b) %20 ve (c) %30'dur.



A

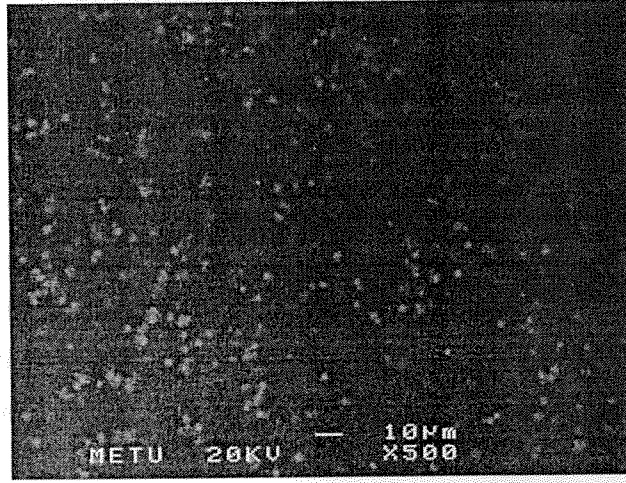


B

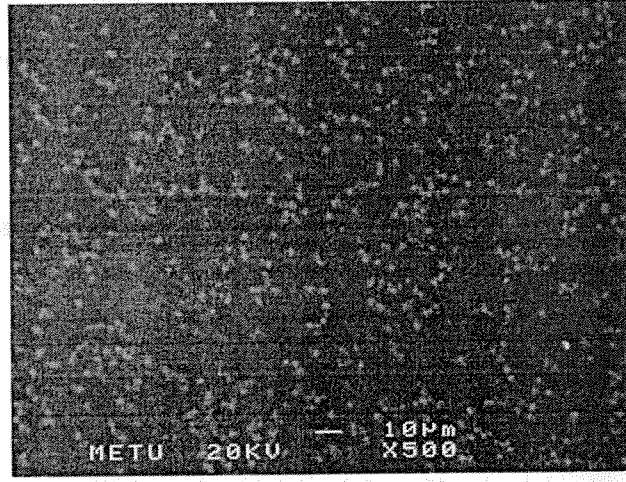


C

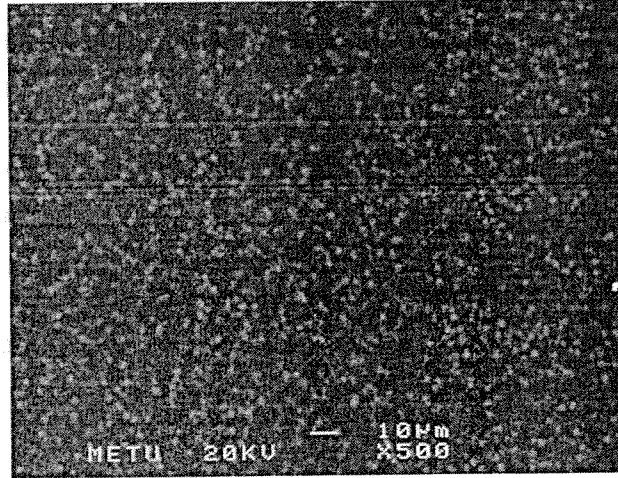
Şekil 4.7. PC-pNA-zeolit 4A membranların SEM ile çekilen kesit resimleri. Membran içindeki pNA miktarı %5, zeolit 4A miktarı (a) %10, (b) %20 ve (c) %30'dur.



A



B



C

Şekil 4.8. PC-pNA-zeolit 4A membranların SEM ile çekilen yüzey resimleri. Membran içindeki pNA miktarı %5, zeolit 4A miktarı (a) %10, (b) %20 ve (c) %30'dur.

4.4. Membranların tek gaz geçirgenlik sonuçları

Membran hazırlama metodolojisinde ve membranların geçirgenlik ölçümlerinde özellikle heterojen yapıdaki membranlar için yöntemlerin yinelenebilirliği özel bir önem içerir. Yinelenebilirlik, yöntemlerin işlemlerdeki küçük farklılıklardan etkilenmezliğini göstermesi açısından önemlidir. Bu çalışmada, her membran formülasyonu için 4 membranın tek gaz geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır, ikisi aynı filmde ikisinde aynı içerik ve kompozisyonda hazırlanan farklı bir döküm çözeltisinden kesilip tek gaz geçirgenlik ölçümlerinde denenmiştir. Her membranın her gaz için en az iki kez geçirgenliği ölçülmüştür. Bağıl standart sapma tipik yavaş bir gaz olan CH₄ için %7.5, hızlı gaz H₂ için %3.4 olarak bulunmuştur. Bulunan değerler membran literatüründe rapor edilenlerle benzer düzeydedir. Geliştirilen membran hazırlama yönteminin ve tek gaz geçirgenlik ölçüm aparatının tekrarlanabilir sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

4.4.1. PC/pNA blend membranları

Şen ve arkadaşları daha önceki PC/pNA blend membran çalışmalarında, yüksek performanslı PC/pNA membranı hazırlamak için %7 (ağırlık/hacim)' lik PC derişiminin en uygun membran hazırlama formülasyonu olduğunu saptamıştır. Bu çalışmada, zeolit dolgulu membran hazırlamada döküm çözeltisinin daha yüksek viskozite gerektirmesi nedeniyle PC derişimi %12 (ağırlık/hacim)' e yükseltilmiştir. Bu membranların gaz geçirgenlik verileri Çizelge 4.3' de verilmiştir.

PC membrana pNA ilavesi geçirgenliklerin azalmasına, seçiciliklerin artmasına yol açmıştır. Bu sonuç, pNA'nın PC matrisinde antiplastizasyon etkisi göstermesinden kaynaklanmaktadır [Şen, 2006].

Çizelge 4.3. PC/pNA blend membranlarının farklı pNA derişimindeki geçirgenlik ve ideal seçicilikleri (25°C, 3.7 bar).

ağırlıkça % pNA	Geçirgenlik (Barrer)*					Seçicilik			
	N ₂	H ₂	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
0	0.267	15.3	0.374	1.81	8.8	57.2	33.0	40.9	23.6
1	0.147	10.0	0.104	1.31	4.2	68.0	28.4	96.2	40.1
2	0.128	9.3	0.077	1.00	4.0	72.5	31.3	120.5	51.9
5	0.079	7.2	0.073	0.85	3.9	91.1	49.4	98.6	53.4

* 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm/cm²s cmHg.

4.4.2. PC/zeolit 4A karışık matrisli membranları

Farklı tipte zeolit 4A kristalleri kullanılarak hazırlanan PC-zeolit 4A membranlarının tek gaz geçirgenlik sonuçları Çizelge 4.4' de verilmiştir.

Çizelge 4.4. PC-zeolit 4A membranlarının tek gaz geçirgenlik sonuçları (zeolit 4A/PC= %20 (ağırlık/ağırlık)).

Kullanılan zeolit	Membran hazırlama yöntemi	Geçirgenlik (Barrer)	
		N ₂	H ₂
Ticari zeolit 4A	Zeolitin olduğu gibi membran matrisine katılması	x	x
Ticari zeolit 4A	Zeolite sedimentasyon işlemi uygulandıktan sonra membran matrisine katılması	0.206	14.0
Sentezlenen zeolit 4A (mikron boyutlu)	Sentezlenen zeolitin olduğu gibi membran matrisine katılması	0.200	13.4

Ticari zeolit 4A kristallerinin olduğu gibi membran matrisine katılması sonucu elde edilen membranlar homojen olmayan bir görüntüye sahiptir. Bu membranlar geçirgenlik hücrelerine takılırken ve vakumda bekletilirken çatlaklar oluşmaktadır. Gaz kaçaklarına neden olan bu çatlaklar membranların geçirgenlik ölçümlerini engellemektedir. Bu nedenle, ticari zeolit 4A kristallerine önceden çözücü içerisinde sedimentasyon işlemi uygulanarak toprak halindeki büyük taneciklerin ayrılması sağlanmış, ve bu topraklanmaların membran matrisinde neden olduğu gaz kaçaklarına yol açan delik ve çatlakların oluşumu önlenmiştir. Sedimentasyon işlemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir; 1 gram zeolit 4A 15 ml'lik DCM içinde ultrasonik banyoda 40 dakika karıştırılmıştır. Karışım 10 dakika bekletilerek parçalanamayan topraklar çöktürülmüş ve çökeltinin üstündeki katı asıtlılar çözücünün 50°C' de buharlaştırılmasıyla geri kazanılmıştır.

Zeolitin polimer matrisi içinde homojen dağılımı sağlanmış ve mekanik dayanıklılığı olan membranlar hazırlanmıştır. Benzer şekilde zeolit 4A kristallerinin laboratuvarda sentezlenmesiyle de tanecik büyüklüklerinin homojenliği sağlanarak topraklanma önlenmiş, sağlam ve tekrarlanabilirliği yüksek membranlar hazırlanmıştır. Çizelge 4.4' den görüldüğü gibi sedimentasyon işlemi uygulanmış ticari zeolit 4A ve laboratuvar koşullarında sentezlenen zeolite 4A katılarak elde edilen PC-zeolit 4A membranların geçirgenlik sonuçları yakındır. Sentezlenerek hazırlanan zeolit 4A' nın PC matrisine katılmasıyla hazırlanan membranların tekrarlanabilirliği yüksek olduğu için proje bu tip zeolit 4A kristalleri kullanılarak devam ettirilmiştir.

PC/zeolit 4A membranlarında zeolit derişiminin membran performansına etkisi geniş bir aralıkta incelenmiştir. Membranların geçirgenlik ve seçicilik sonuçları Çizelge 4.5' de gösterilmiştir. % 30 (ağırlık/ağırlık) zeolit 4A derişimine dek mekanik dayanıklılığı yüksek, seçici-geçirgen PC/zeolit 4A karışık matrisli membranları hazırlanabilmiştir.

Çizelge 4.5. PC/zeolit 4A karışık matrisli membranlarının farklı zeolit 4A derişimlerindeki geçirgenlik ve ideal seçicilikleri (25°C, 3.7 bar).

ağırlıkça %zeolit 4A	Geçirgenlik (Barrer)					Seçicilik			
	N ₂	H ₂	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
0	0.267	15.3	0.374	1.81	8.8	57.2	33.0	40.9	23.6
5	0.249	14.1	0.266	1.77	8.4	56.6	33.7	53.0	31.6
10	0.211	13.6	0.250	1.79	8.2	64.5	38.9	54.4	32.8
20	0.202	13.4	0.240	1.77	7.8	66.3	38.6	55.8	32.5
30	0.179	13.1	0.186	1.55	7.0	73.2	39.1	70.4	37.6

* 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm/cm²s cmHg.

PC/zeolit 4A membranlarının tek gaz geçirgenlik değerleri saf PC membranlarından düşüktür. O₂ gazı dışında incelenen diğer tüm gazlar için PC matrisine zeolit 4A ilavesi gaz geçirgenliklerini düşürmektedir. O₂ gazının geçirgenliği ise % 30 (ağırlık/ağırlık) zeolit 4A miktarına kadar sabit kalmıştır. En belirgin geçirgenlik azalması CH₄ gazında gözlenmiştir, buna karşın H₂ gazının geçirgenliğindeki azalma en düşük düzeyde gerçekleşmiştir. Geçirgenlikler genel olarak artan zeolit derişimi ile azalmaktadır.

PC-zeolit 4A membranlarında zeolit/polimer oranı % 30 (ağırlık/ağırlık) değerinin üstüne çıkarılınca elde edilen membranların mekanik dayanıklılığı azalmakta ve geçirgenlik hücresi içinde yırtılmaktadır. Ağırlıkça % 35 zeolit 4A içeren membranlarda birkaç gaz ölçümünden sonra membran matrisi gevşeyerek dayanıklılığını yitirmektedir. Ağırlıkça % 40 zeolit 4A içeren membranlar ise geçirgenlik hücresine takılınca hemen yırtılmakta, test edilebilen membranlar hazırlanamamaktadır. Bu nedenle PC-zeolit 4A membranlarda en yüksek zeolit/polimer oranı % 30 olmuştur.

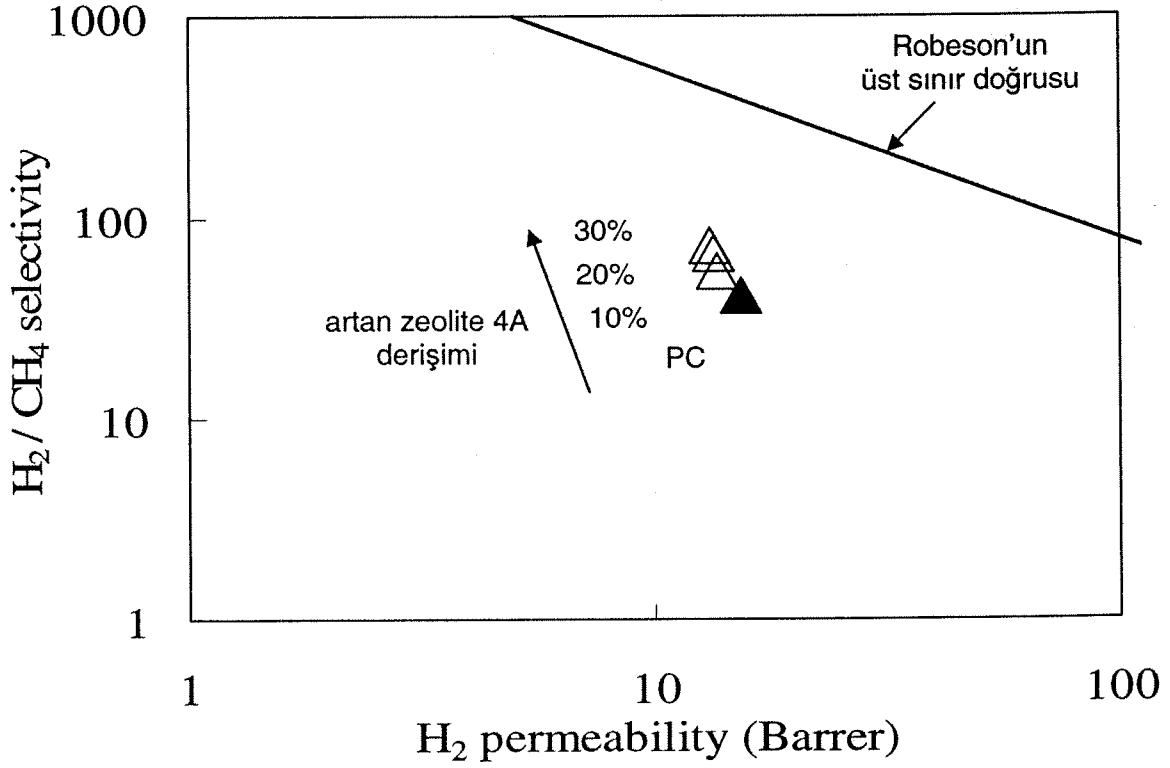
Seçiciliklerde, geçirgenliklerden farklı olarak zeolit 4A ilavesiyle artış gözlenmiştir. Bu artış, yavaş gazlara (N₂, CH₄) oranla hesaplanan seçicilik değerlerinde özellikle belirgindir (Çizelge 4.5). Zeolit dolgulu membranlarda seçicilik artışı literatürde birçok çalışmada belirtilmiştir [Süer, 1994; Mahajan, 2002; Li, 2005]. Bu çalışmalarda, zeolit dolgusu genellikle % 20-30 (ağırlık/ağırlık) arasında uygulanmıştır. Bizim çalışmamızda da % 30 (ağırlık/ağırlık)' da katılan zeolit 4A, PC membranlarında belirgin bir seçicilik artışına neden olmakla birlikte

düşük zeolit 4A derişimlerinde de (% 5-10 ağırlık/ağırlık) membranların seçiciliğinin arttığı gözlenmiştir.

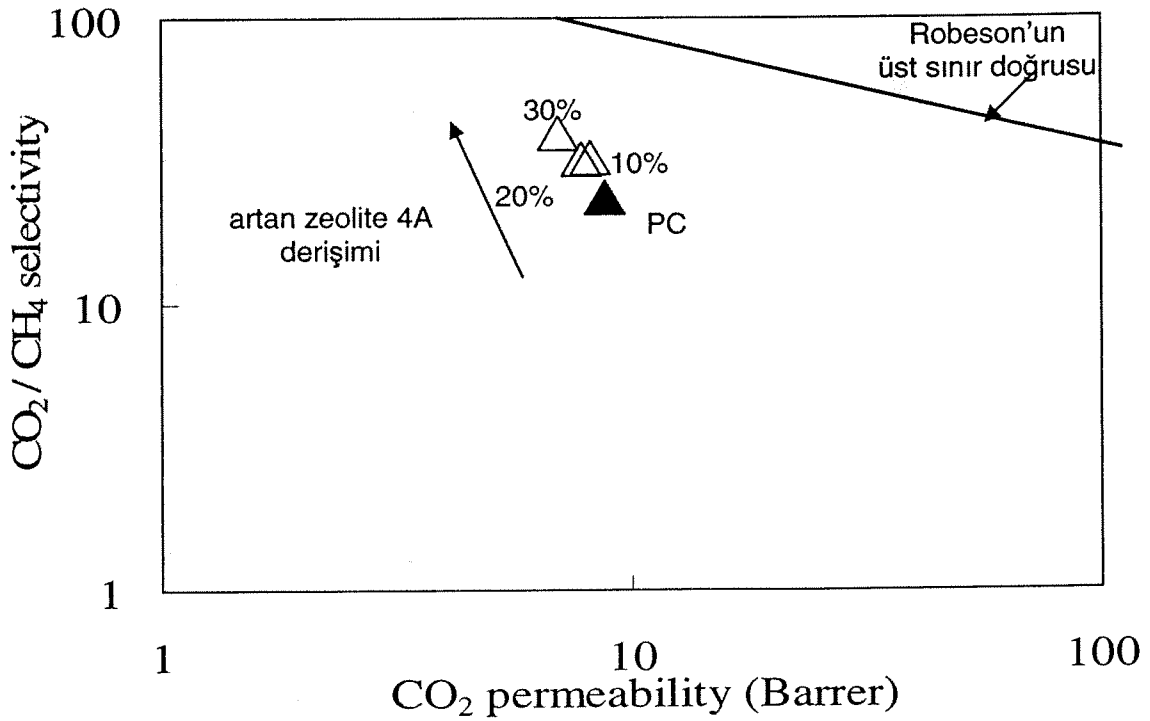
Polimer matrisine katılan zeolit miktarı karışık matrisli membranların hazırlanmasında önemli bir etkindir. Zeolitler, molekülleri şekil ve boyut özelliklerine göre ayırma özelliklerinin yanında membran morfolojisini değıştirmesiyle de membran seçiciliğini arttırmaktadır [Boom, 1994; Jia, 1991; Duval, 1993; Süer, 1994]. Ancak, zeolit ilavesi polimer yapısında sertleşmeye neden olabildiğinden membranların geçirgenliklerini azaltmaktadır [Moore, 2005; Li, 2005]. Ayrıca, polimer zincirlerinin zeolit gözenek açıklığında kısmi gözenek tıkanmasına yol açması [Li, 2005] ve gaz moleküllerinin diffüzyon yollarının uzaması [Süer,1994] polimer-zeolit karışık matrisli gaz ayırım membranlarının geçirgenliklerinin azalmasına yol açan diğere nedenlerdir.

PC/zeolit 4A karışık matrisli membranların gaz ayırım performansları (geçirgenlik ve seçicilik) Şekil 4.9' da H₂/CH₄ üst sınır çizgisine, Şekil 4.10' da da CO₂/CH₄ üst sınır çizgisine göre gösterilmiştir. Özellikle H₂/CH₄ çifti için seçicilik artışı dikkate değerdir. H₂' nin kinetik çapının CH₄' a kıyasla çok küçük olması nedeniyle H₂ zeolit taneciklerinin PC matrisinde geçirgenliği azaltıcı etkisinden CH₄' a kıyasla çok daha az etkilenmiştir. Bu nedenle, membranın performansı zeolit içeriğinin artışıyla üst sınır çizgisine yaklaşmaktadır.

PC/zeolit 4A karışık matrisli membranların performans değerleri Robeson' un H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ için üst sınır değerlerinin altında kalmakla birlikte, artan zeolit derişimlerdeki noktaları birleştiren doğrunun eğimi üst-sınır doğrusunun eğiminden daha büyük ve keskindir. Bu sonuç, karışık matrisli membranların ayırma potansiyellerinin saf polimer membranlara kıyasla daha yüksek olduğunun bir göstergesi olarak algılanabilir, ve bu membranların gaz ayırım performanslarının düşük moleköl kütleli organik maddelerin ilavesiyle daha da geliştirilebileceği bu aşamada ileri sürülebilir.



Şekil 4.9. PC/zeolit 4A membranlarının Robeson' un H₂/CH₄ gaz çifti için üst sınır grafiği üzerindeki performansı.



Şekil 4.10. PC/zeolit 4A membranlarının Robeson' un CO₂/CH₄ gaz çifti için üst sınır grafiği üzerindeki performansı.

4.4.3. PC/pNA/zeolit 4A karışık matrisli membranları

Karmaşık yapıya sahip membranların üretiminde önemli sorunlardan biriside tekrarlanabilirliktir. Bu nedenle çalışmadaki her membran en az iki kere üretilmiş ve her membranın gaz geçirgenlikleri iki kere ölçülmüştür. Tekrarlanabilirlik çalışmalarının bir örneği Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. PC-pNA(%5)-zeolite 4A(%30) membran ile yapılan tekrarlanabilirlik deneylerinin sonuçları.

Membran No:	Geçirgenlik Deneyi	Geçirgenlik (Barrer)				
		N ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂
1. Birinci döküm membran 1	1	0.109	7.9	0.72	0.068	3.13
	2	0.110	7.7	0.78	0.074	2.99
2. Birinci döküm membran 1	1	0.122	8.2	0.79	0.077	3.09
	2	0.111	8.2	0.87	0.082	3.22
3. İkinci döküm membran 1	1	0.116	8.4	0.82	0.068	3.42
	2	0.121	8.5	0.79	0.071	3.50
Ortalama		0.115	8.2	0.80	0.074	3.23
% görece standart sapma		5.2	3.4	6.2	7.5	6.1

Çizelge 4.6'da üç membrandan elde edilen gaz geçirgenlik sonuçları verilmiştir. Bu membranlar % 5 pNA ve % 30 zeolit 4A içermektedir. Bu membranlarda bir ve iki nolu membranlar aynı döküm çözeltisinden hazırlanmış olup elde edilen filmin iki değişik bölgesinden membran kesilmiştir. Üç nolu membran ise farklı bir döküm çözeltisinden üretilmiştir. Farklı gazların her membrandan geçiş hızları iki kere ölçülmüştür. Çizelge aynı zamanda ortalama geçirgenlik değerlerini ve % görece standart sapma değerlerini göstermektedir. Görece standart sapma değerleri % 3.4 ile %7.5 arasında değişim göstermektedir. Sapma geçirgenliği düşük olan büyük moleküllerde artmış, geçirgenliğin yüksek olduğu küçük moleküllerde azalmıştır.

Geçirgenlik ölçümleri arasındaki farkın küçüklüğü geçirgenlik ölçümlerinin tekrarlanabilirliğinin işaretidir. Aynı zamanda aynı dökümden elde edilen membranların benzer geçirgenliğe sahip olması döküm çözeltisinin ve üretilen filmin homojenliğinin işaretidir. Keza farklı zamanlarda farklı dökümlerden üretilen membranların geçirgenlik sonuçlarının yakınlığıda membran üretim yönteminin tekrarlanabilirliğini göstermektedir.

PC/pNA/zeolit 4A karışık matrisli membranların geçirgenlikleri Çizelge 4.7' de ve aynı sonuçlar Şekil 4.11'de gösterilmiştir. PC/pNA/zeolit 4A membranlarının geçirgenlik değerleri saf PC membranın geçirgenlik değerlerinden daha düşüktür. Belirli bir zeolit içeriğinde pNA

derişiminin arttırılması geçirgenliği azaltmaktadır. Benzer Şekilde, belirli bir pNA içeriğinde zeolit 4A derişiminin arttırılması geçirgenliği azaltmaktadır. Geirgenliklerdeki değişim gazların kinetik çapıyla ilintilidir. Geçirgenlikler en fazla CH₄' da, en az H₂' de azalmıştır.

Çizelge 4.7. PC/pNA/zeolite 4A karışık matrisli membranlarının farklı pNA ve zeolit 4A derişimindeki geçirgenlikleri (25°C, 3.7 bar). İncelenen gazların kinetik çapları çizelgede gösterilmiştir.

PC/ x% pNA/ y% 4A membranı		Geçirgenlik (Barrer)*				
		H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
x	y	0.289 nm	0.330 nm	0.346 nm	0.364 nm	0.380 nm
0	0	15.3	8.80	1.81	0.267	0.374
1	5	11.8	6.03	1.55	0.213	0.144
	10	10.3	4.89	1.33	0.198	0.111
	20	10.8	4.61	1.06	0.141	0.089
	30	8.7	3.64	0.81	0.139	0.081
2	5	10.6	5.17	1.35	0.164	0.129
	10	9.5	4.21	1.11	0.180	0.123
	20	10.5	3.97	1.09	0.144	0.078
	30	9.0	4.38	0.96	0.130	0.104
5	5	9.6	4.14	0.99	0.151	0.121
	10	8.6	3.82	0.94	0.145	0.116
	20	8.1	4.11	0.92	0.125	0.111
	30	8.2	3.23	0.80	0.115	0.074

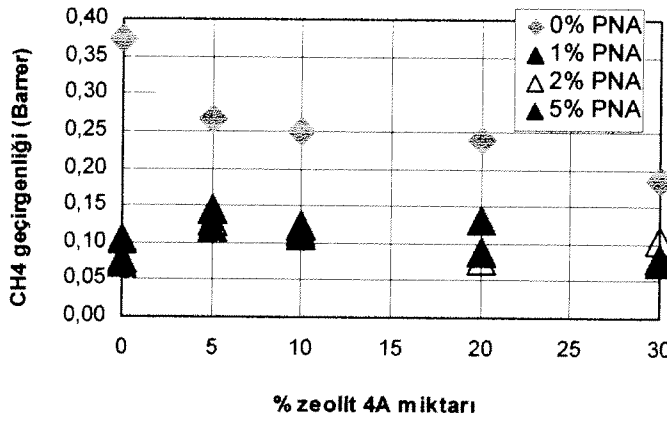
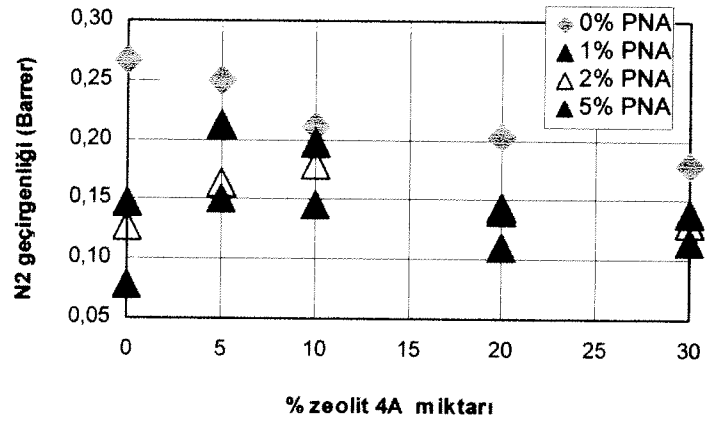
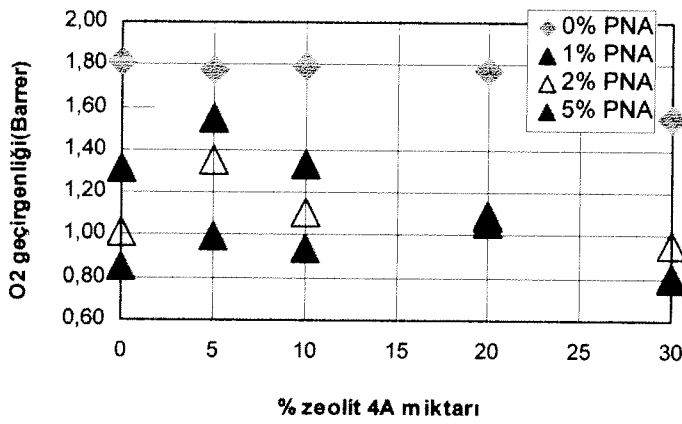
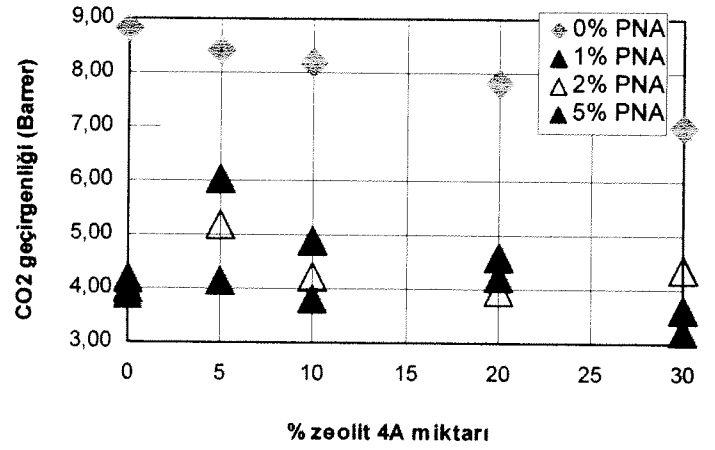
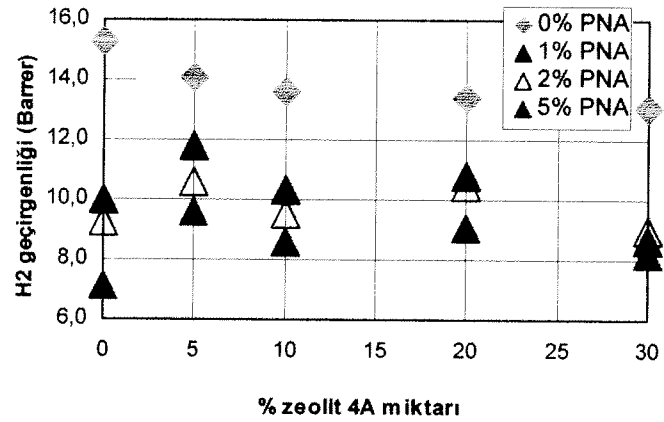
* 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm/cm²s cmHg.

Geçirgenlikleri llen H₂, N₂, CO₂, O₂ ve CH₄ hem ticari öneme sahip hem de kinetik çapları zeolit 4A'nın gözenek boyu ile mukayase edilebilir gazlardır. Membranlardan en hızlı geçen gaz hidrojen en yavaş geçen gaz ise azot olmuştur. Geçirgenlikler şu sırayla olmuştur H₂>CO₂>O₂>CH₄>N₂. Bu sıralamadan da görüleceği üzere geçirgenliği ölçülen gazın kinetik çapı arttıķa membrandan geçiş hızı azalmıştır, bu durum sadece N₂ için geçerli değildir. Azot CH₄'dan daha küçük olduğu halde daha yavaş geçmektedir. Ayrıca O₂ ve N₂'nin kinetik çapları birbirlerine çok yakın olmalarında rağmen O₂'nin geçiş hızı N₂'dan yaklaşık sekiz kat daha fazladır. Membranın hazırlanma koşullarına bağlı olarak sahip olduğu mikromorfolojiden başlayarak [Süer, 1994], polimer türüne, gaz karışımı bileşenlerinin

çözünürlük ve difüzyon farklılıklarına [Dhingra,1998], besleme basıncı [Ettouney,1997] ve bileşimine [Battal,1995; Ettouney,1997], ideal olmayan gaz karışımı davranışlarına [Chern,1984] (gazların fugasite katsayıları) kadar değişik etkenlerin gaz ayırma performanslarını etkilediği çeşitli çalışmalarda ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışmada da geçirgenlik değerlerinin gazların molekül büyüklüğünün yanısıra gazın membran içindeki çözünürlüğü etkili olmuştur.

Membran içindeki pNA miktarı arttıkça geçirgenlik değerleri bütün gazlar için düşmektedir. pNA/PC membranların geçirgenlikleri saf PC membrana göre daha yüksektir. En büyük düşüş N₂ geçirgenliğinde görülmüştür. Azot geçirgenliği membran yapısına sadece % 1 oranında pNA eklenmesiyle bile 0.27 Barrer'den 0.13 Barrer'e düşmüştür. Öte yandan, H₂ membran yapıya pNA eklenmesinden en az etkilenen gazdır, H₂ geçirgenliğindeki düşüş en az olanıdır. Gaz geçirgenliklerindeki değişimler gazların kinetik çapları ile paralellik göstermektedirler. pNA ve PC arasındaki etkileşim sonucu membran yapı daha sert hale gelmekte ve polimer zincirleri arasındaki serbest hacim azalmaktadır. Bunun sonucu olarak geçirgenliği ölçülen gazın kinetik çapı arttıkça geçirgenlik değerindeki düşüşte artmıştır.

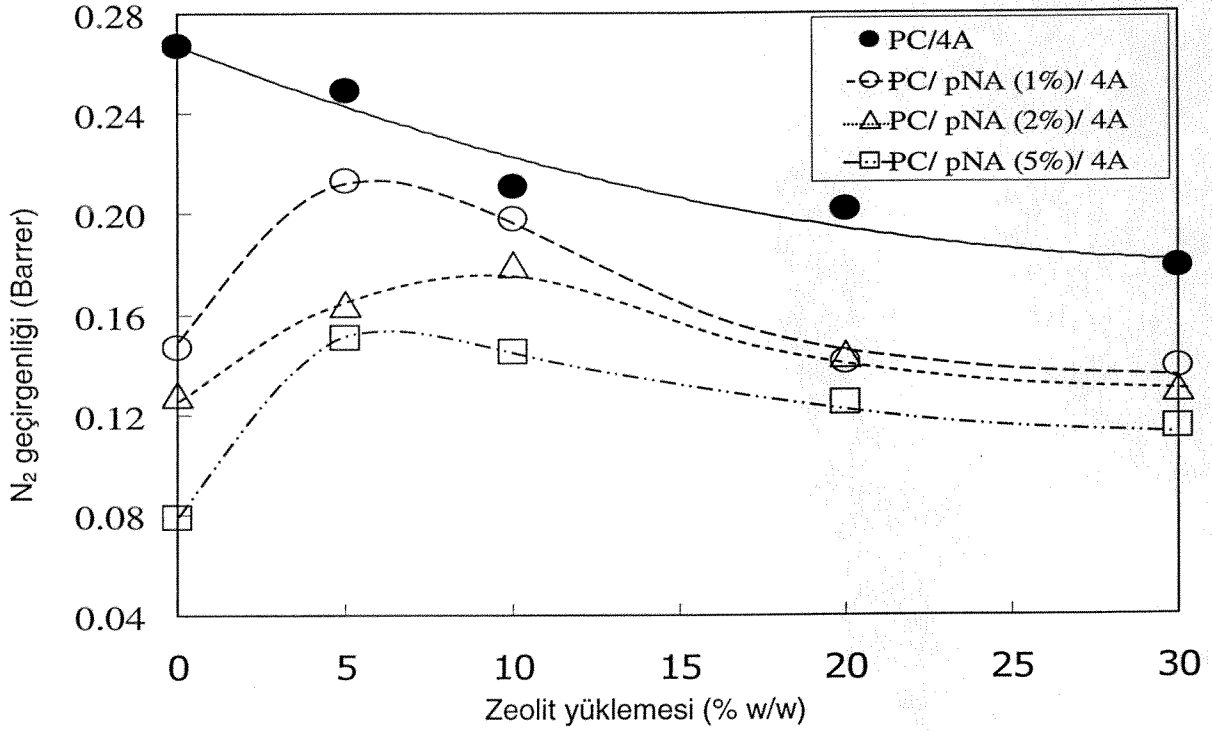
PC-pNA membranlara benzer şekilde PC-zeolit 4A membranlarda saf PC membrana kıyasla daha düşük geçirgenlik değerleri göstermektedir. Membran yapı içindeki zeolit miktarı arttıkça geçirgenlikte düşmektedir. Tarama elektron mikroskop resimlerinden PC-zeolit 4A membranların zeolit kristalleri etrafında büyük boşluklar içerdiği görülmüştür. Bu boşluklara rağmen geçirgenliklerin düşmesi boşlukların geçen gaz ile dolması ve bunun sonucunda membranın daha çabuk doymuşluğa ulaşması ve membran kalınlığı boyunca sürücü gücün azalması ile açıklanabilir. Polimer zincirinin bir ucunun zeolit 4A gözeneklerinin içine girmesi ve gözeneklerin tıkanmasına neden olmasıda geçirgenliğin düşmesinde etkenlerden biri olabilir.



Gaz	Kinetik çap(nm)
H ₂	0,289
CO ₂	0,330
O ₂	0,346
N ₂	0,364
CH ₄	0,380

Şekil 4.11. Üretilen membranların oda sıcaklığındaki gaz geçirgenlikleri.

Şekil 4.12' de PC/zeolit 4A ve PC/pNA/zeolit 4A membranlarındaki N₂ geçirgenliği kıyaslanmıştır. PC/zeolit 4A membranlarında geçirgenlik zeolit içeriğinin artmasıyla sürekli bir azalma göstermektedir. Buna karşın PC/pNA/zeolit 4A membranlarında geçirgenlik % 5-10 (ağırlık/ağırlık) zeolit derişimlerinde bir maksimum göstermekte ardından azalmaktadır. Benzer davranış diğer gazlar için de gözlenmiştir. Düşük molekül kütleli fonksiyonel gruplara sahip olan pNA, polikarbonat matrisinde antiplastizasyon etkisi sağlamakta ve PC matrisinin karakteristiğini değiştirmektedir.



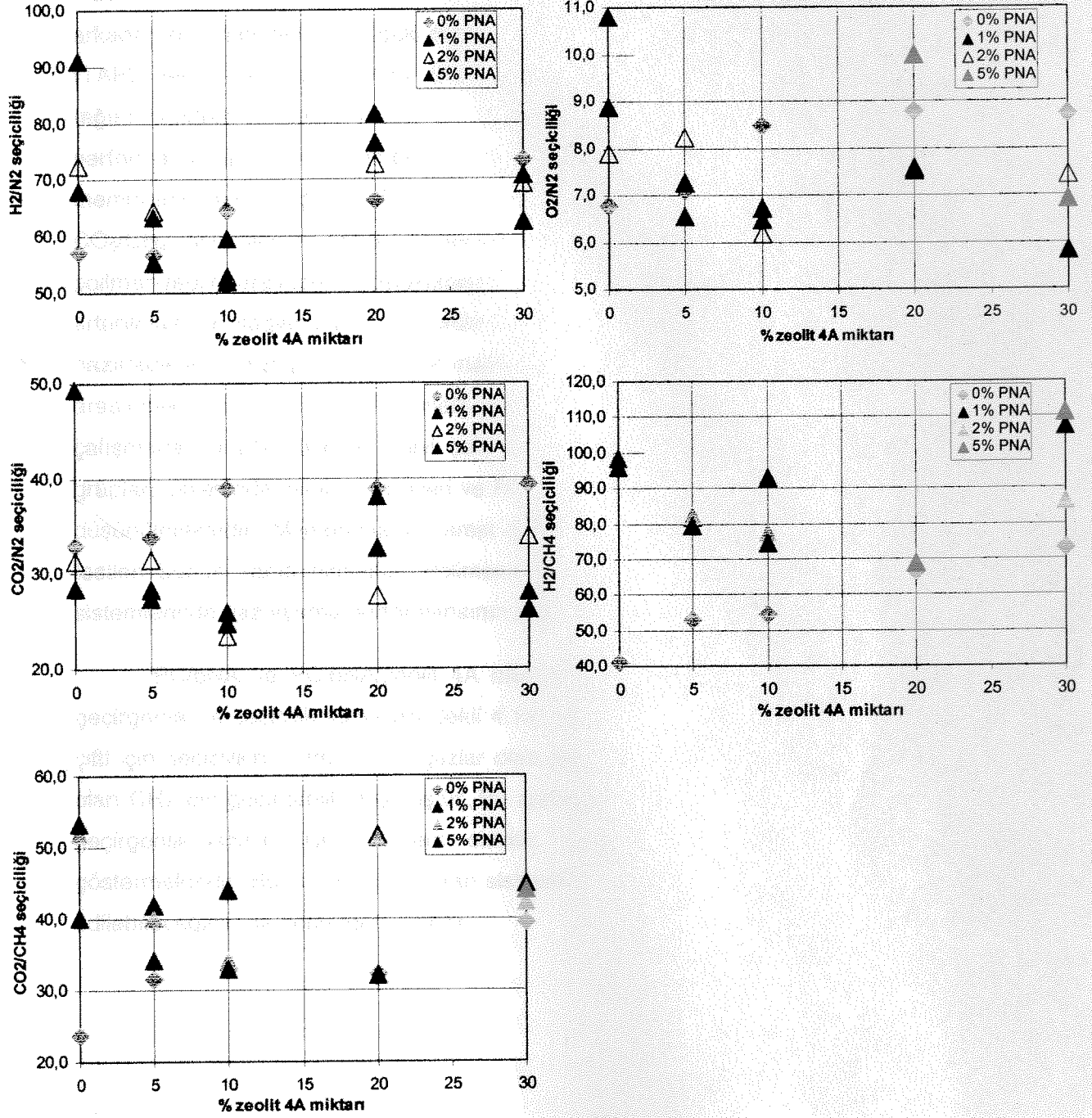
Şekil 4.12. Zeolit 4A yüklemesinin PC/zeolit 4A ve PC/pNA/zeolit 4A membranlarının N₂ geçirgenliği üzerindeki etkisi.

Çizelge 4.8' de ve Şekil 4.13'de PC/pNA/zeolit 4A karışık matrisli membranlarının endüstriyel önemi olan gaz çiftleri için seçicilikleri gösterilmiştir. Seçicilikler pNA ve zeolit 4A derişimi ile artmaktadır. Bu membranlarda seçicilikteki en etkin artış % 1-2 (ağırlık/ağırlık) pNA derişimi ile % 20 (ağırlık/ağırlık) zeolit derişiminde sağlanmıştır. Bu formülasyonda hazırlanan PC/pNA/zeolit 4A membranlarının H₂/CH₄ seçiciliği, 121.3, saf PC membrana kıyasla 3 kez, PC/zeolit 4A' ya kıyasla iki kez artmıştır. Aynı membranların N₂/CH₄ seçicilikleri ise 2.00' nin altındadır. Saf PC ve PC/zeolit 4A membranları N₂' a kıyasla CH₄' a seçiciyken, pNA varlığı olayı tersine çevirmekte ve membranlar N₂' a daha seçici hale gelmektedir.

Çizelge 4.8. PC/pNA/zeolite 4A karışık matrisli membranlarının farklı pNA ve zeolit 4A derişimlerdeki seçicilikleri (25°C, 3.7 bar).

PC/ x % pNA/ y % 4A membranı		Seçicilik				
		H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	N ₂ /CH ₄
x	y					
0	0	57.2	6.8	40.9	23.6	0.71
1	5	55.4	7.3	81.9	41.9	1.48
	10	52.0	6.7	92.8	44.1	1.78
	20	76.6	7.5	121.3	51.8	1.58
	30	62.6	5.8	107.4	44.9	1.72
2	5	64.6	8.2	82.2	40.1	1.27
	10	52.9	6.2	77.5	34.2	1.46
	20	72.8	7.6	135.0	51.3	1.85
	30	69.1	7.4	86.3	42.2	1.25
5	5	63.5	6.6	79.3	34.2	1.25
	10	59.5	6.5	74.4	32.9	1.25
	20	65.1	7.4	73.3	37.2	1.13
	30	70.8	6.9	111.3	44.0	1.55

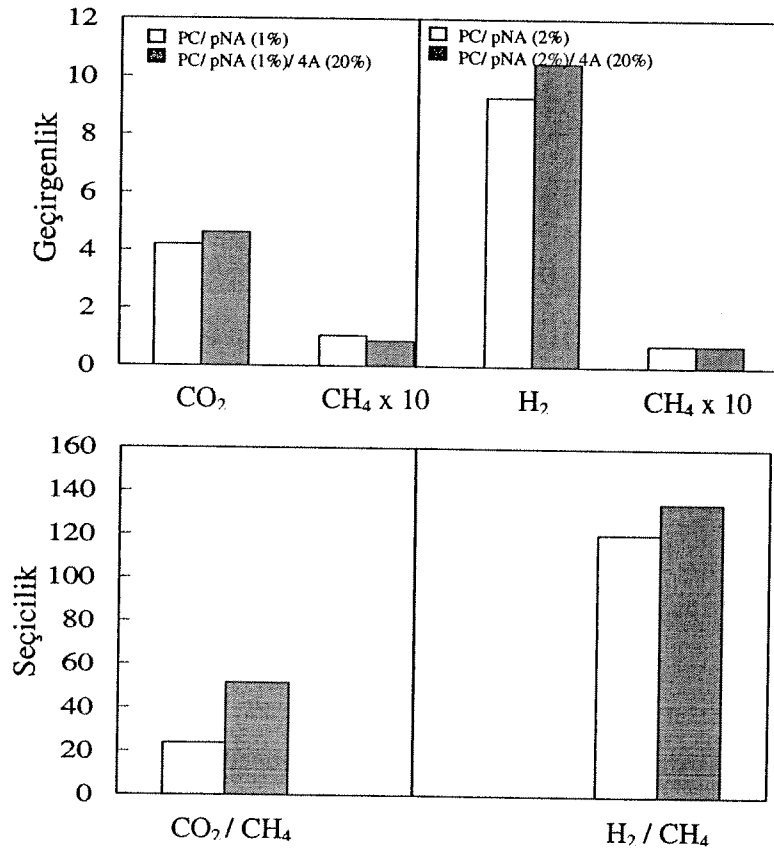
PC, PC/zeolit 4A ve PC/pNA/zeolit 4A membranlarının geçirgenlik ve seçicilik kıyaslamaları pNA' nin membran matrisindeki etkin işlevini ortaya koymaktadır. Zeolit 4A ve pNA birlikte kullanıldıklarında ayrı kullanımlarına kıyasla PC matrisinde daha farklı bir etki sağlamaktadır. PC/pNA/zeolit 4A membranlarının karmaşık molekül yapısı PC ve PC/zeolit 4A membranlarından çok farklı özelliğe sahip olmasına bunun sonucu olarak da gaz ayırma performanslarının tümüyle değişmesine yol açmaktadır.



Şekil 4.13. Üretilen membranların oda sıcaklığındaki ideal seçicilikleri.

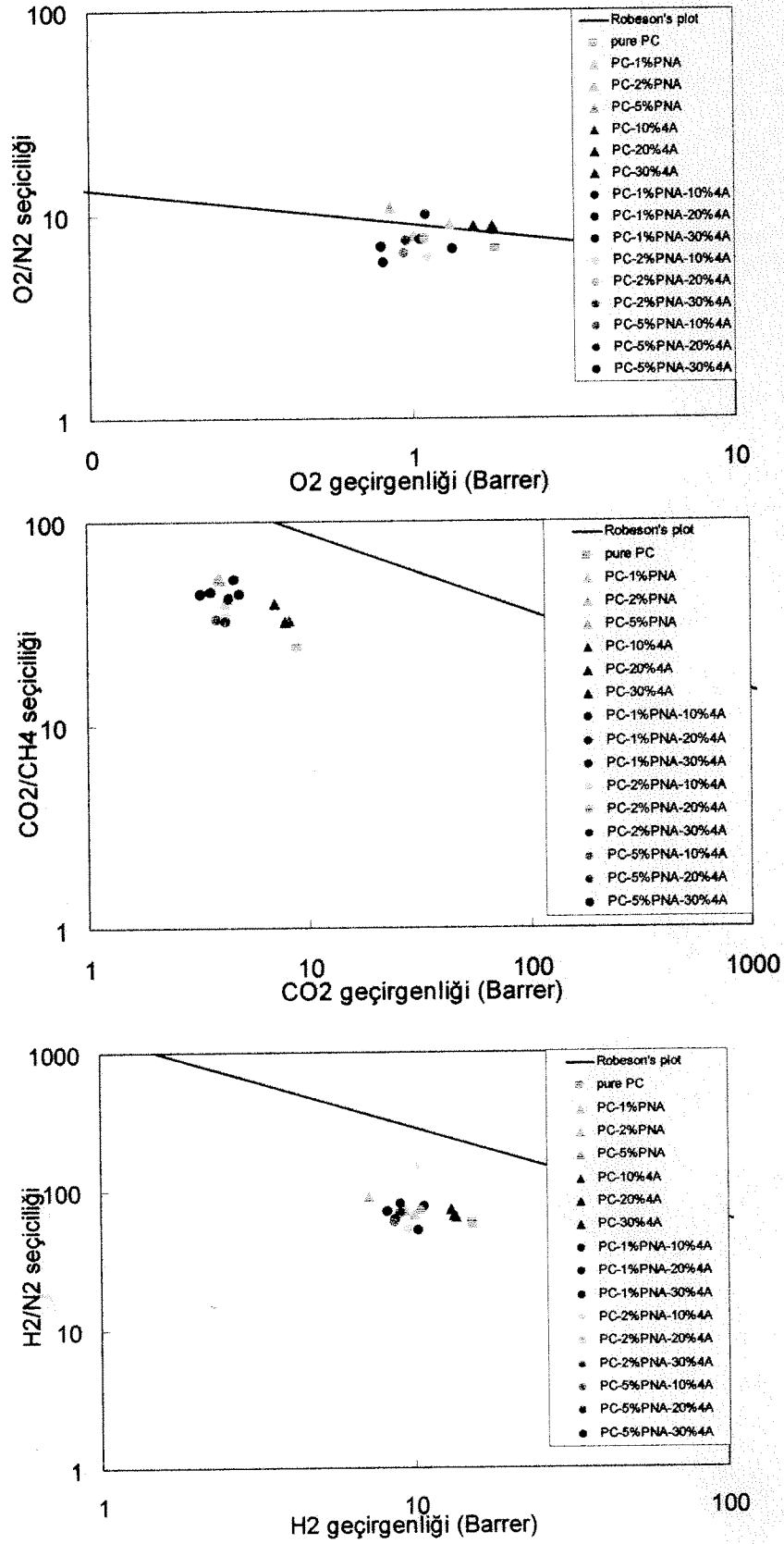
Literatürde düşük molekül kütleli organik maddelerin polimer matrisine katılmasıyla elde edilen sonuçlar PC/pNA/zeolit 4A membranların sonuçlarına benzerdir. Yong ve arkadaşları amin temelli düşük molekül ağırlıklı bir molekül olan 2,4,6-triaminoprimidin' i (TAP) zeolit 4A ve poliimid (PI) arasında uyumlaştırıcı olarak kullanmıştır. % 43 (ağırlık/ağırlık)' da zeolit 4A, % 21 (ağırlık/ağırlık)' da TAP içeren poliimid membranların performansı saf poliimid membranlarıkiyle kıyaslanmıştır. CO₂ ve CH₄' nın PI/TAP/zeolit 4A membranındaki geçirgenliğinin saf PI membranın geçirgenliğine kıyasla azaldığı buna karşın CO₂/CH₄ seçiciliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Membran performansındaki yükselmenin, polimer-zeolit arayüzey boşluklarının, polimer-zeolit arası tutunmanın TAP ilavesiyle artırılmasıyla sağlandığı ileri sürülmüştür. Benzer bir yorum Pechar ve Mahajan' ın hazırladıkları poliimid bazlı karışık matrisli membranlar için de yapılmıştır. Zeolit ve polimer arasındaki tutunmanın silan temelli maddeler kullanılarak güçlendirildiği belirtilmiştir. Bu çalışmada da pNA benzer işlevi çok az bir derişimle gerçekleştirmiştir. pNA'nın işlevsel grupları sayesinde zeolit tanecikleri ve PC zincirleri arasındaki etkileşimi bir şekilde arttırdığı düşünülmektedir. Membranların camsı geçiş sıcaklıklarındaki değişim ve gaz geçirgenlik testleri bunun kanıtı olmuştur. Polimer-zeolit arası etkileşimin artması bu üçlü membran sistemlerinde gaz ayırma performansının yükselmesine neden olmuştur.

PC/pNA ve PC/pNA/zeolit 4A membranlarının H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ gaz çiftleri için geçirgenlik ve seçicilik sonuçları Şekil 4.14' de gösterilmiştir. Zeolit 4A ilavesiyle her iki gaz çifti için seçicilikler artmış, hızlı gazlar olan H₂ ve CO₂ için geçirgenlikler artmış, yavaş gaz olan CH₄ için geçirgenlik düşmüştür. Bu sonuçlar, polimer membranlardaki seçicilik arttıkça geçirgenlik azalır ilişkisine ters olarak, hem seçicilik hem de geçirgenlikte artışı göstermektedir. Bu da üçlü membran sistemlerinde yüksek gaz ayırma performansının elde edilebileceğinin bir göstergesi olabilir.



Şekil 4.14. PC/pNA/zeolit 4A ve PC/pNA membranlarının geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin kıyaslanması.

Bu çalışma kapsamında üretilen membranların gaz ayırım performansları H_2/N_2 , O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 için hazırlanan Robeson eğrileri üzerinde gösterilmiştir (Şekil 4.15). Elde edilen seçicilik ve geçirgenlik sonuçlarına göre membranların gösterdiği performans H_2/N_2 ve CO_2/CH_4 üst sınır çizgilerine paraleldir. Bu da membran yapıya zeolit 4A ve pNA eklemenin H_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ideal seçiciliklerinde net bir etki göstermediğinin işaretidir. Öte yandan membranların gösterdiği performans O_2/N_2 üst sınır çizgisinin üzerindedir. Ancak özellikle zeolit içeren membranların sadece tek gaz geçirgenlik ölçümleri ile karakterizasyonu ve gaz ayırım performanslarının belirlenmesi yeterli olmayabilir. Gaz karışımlarının ayırımı sırasında ortamda bulunacak gazlardan birisinin zeolit kristalleri tarafından tercihli adsorpsiyonu membran performansını arttırabilir. Projenin son aşamasında da zeolit içeren membranların gaz karışımlarının ayırımında göstereceği performans incelenecektir.



Şekil 4.15. Üretilen membranların Robeson eğrilerine göre gaz ayırım performansları.

4.5. Membranların CO₂-CH₄ çift gaz karışımlarını ayırma performansı

Membranlarla gaz karışımlarının ayrılmasında gazların taşınım özelliklerinin doğru olarak bilinmesi, ayırma işleminin etkinliğini sağlaması yanında, besleme koşullarının belirlenmesinde de yararlı olacaktır. Genelde membranların gaz karışımları için gösterdikleri ayırma performansları, saf gazların membran geçirgenlikleri ölçülerek ve ideal seçicilik değerleri hesaplanarak belirlenmektedir. Ancak gaz karışımlarının, gaz bileşenlerinin membrandan geçişi sırasında birbirlerini etkilemeleri nedeniyle, saf gaz davranışından sapma gösterdikleri bilinmektedir.

Membranın hazırlanma koşullarına bağlı olarak sahip olduğu mikromorfolojiden başlayarak [Battal,1995], polimer türüne, gaz karışımı bileşenlerinin çözünürlük ve difüzyon farklılıklarına [Dhingra,1998], besleme basıncı [Ettouney,1997] ve bileşimine [Battal,1995; Ettouney,1997], ideal olmayan gaz karışımı davranışlarına [Chern,1984] (gazların fugasite katsayıları) kadar değişik etkenlerin gaz ayırma performanslarını etkilediği çeşitli çalışmalarda ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca gazların membrandan düşük akış hızlarında geçişinin konsantrasyon polarizasyonuna neden olması [Dhingra,1998; Wu,2006], özellikle de karbon dioksitin polimer membran matrisine plastizasyon etkisinde bulunması saf gaz davranışına dayandırılarak hesaplanan performans değerlerinde yanılığlara yol açmaktadır [Jordan,1987].

Son yıllarda çevre dostu temiz enerji üretimine verilen önemin artması sonucu doğal gaz tüketimi hem Türkiye'de hem de dünyada büyük artış göstermiştir. Dünyadaki yıllık doğal gaz üretimi yaklaşık 150 milyar m³ civarındadır. Doğal gazın saflaştırılması endüstriyel alanda çoklu gazların ayırımındaki önemli uygulamalardan biridir. Ham doğal gaz esas olarak metandan oluşmaktadır. Bununla birlikte önemli miktarlarda etan, bir miktar propan ve butan isomerleri ile az miktarda daha ağır hidrokarbonlar içermektedir. Doğal gaz karışımı içinde hidrokarbonların yanı sıra karbondioksit, azot ve hidrojen sülfür gibi istenmeyen safsızlıklar da bulunmaktadır. Tipik olarak doğal gazın kimyasal bileşimi metan (%70-90), değişen yüzdelerde etan, propan, bütan gibi daha ağır hidrokarbonlar (%0-20), karbon dioksit (%0-8), hidrojen sülfür (%0-5) ve azot (%0-5) olarak verilmektedir [www.naturalgas.org; www.igdas.com.tr].

Su ile birleştiğinde kuvvetli bir aşındırıcı olan karbondioksit boru hatlarına ve doğal gaz çevrim santrallerine vereceği zararlardan dolayı doğal gaz içerisinde istenmemektedir. Ayrıca doğal gazdaki metan yüzdesini düşürdüğü için yanma verimini de azaltmaktadır

[William,2005; Arruebo,2001]. Bu nedenle membranla karbondioksit-metan ayırımı son yıllarda üzerinde çokça çalışılan konulardan birisidir.

Karbondioksit-metan karışımlarının ayırımında selüloz asetat [Hughes,1995], polikarbonat [Jordan,1987], poliimid [Chern,1984], polietersülfon [Battal,1995] ve fosfozen [Peterson,1993] tipi polimerik membranlar denenmiştir. Camsı bir polimer olan poliimid membranlarda, saf metanın geçirgenliği 0.38 Barrer iken, karbon dioksitin besleme karışımındaki kompozisyonu arttıkça (%5-75), metan geçirgenliği 0.35 Barrer'den 0.23 Barrer'e düşmüştür [Dhingra,1998]. Bu durum, metanın polimer matrisindeki çözünürlüğünün azalmasından kaynaklanmaktadır. Girişim (coupling) etkisi olarak tanımlanan bu etkileşime göre karbon dioksitin metana kıyasla polimerde aşırı çözünürlüğü, metanda çözünürlük azalmasına neden olurken karbon dioksitin difüzyon hızını azaltmaktadır [Dhingra,1998]. Gözlenen geçirgenlik ve seçicilik değişiklikleri gazların birbirlerinin çözünürlük ve difüzyon yeteneklerini etkilemeleriyle bir başka ifade ile polimer yapı üzerinde değişikliklere sebep olmalarıyla açıklanmıştır.

Gaz karışımlarının ayrılmasına yönelik yapılan çalışmalar içinde zeolit katkılı polimerik membranlar da denenmiştir. İki farklı malzemenin matris oluşturduğu bu tip membranlarda gaz ayırım performansının daha da artırılacağı düşünülmektedir. Grubumuzda yürütülen bir çalışmada [Battal,1995] saf polietersülfon (PES) ve zeolit 4A içeren polietersülfon membranlar düşük besleme basınçlarında (3 bar), CO₂/CH₄, CO₂/Ar, H₂/CH₄ karışımlarının ayırımında kullanılmıştır. Saf polietersülfon membranda, farklı gaz bileşimleri membranın ayırım performansını etkilemezken, zeolit katkılı polimerik membranlarda, seçiciliğin gaz kompozisyonuna bağlı olduğu gözlenmiştir. Örneğin, ağırlıkça %40 zeolit 4A içeren PES membranlarda CO₂ besleme bileşimi arttıkça (%9-85) CO₂/CH₄ seçiciliği 35.0'den 15.3'e düşmüş, geçirgenlikler ise 0.17 Barrer'dan 2.23 Barrer'a yükselmiştir. Heterojen yapıdaki membran performanslarının gaz kompozisyonuna bağımlılığı, gaz-membran matrisi ve gaz-gaz-membran matrisi etkileşimlerinin önemi vurgulanmıştır.

Sonuç olarak, gaz karışımlarının polimerik membranlarla ayrılması üzerine yapılan çalışmalar henüz başlangıç aşamasındadır. Yüksek gaz ayırma performansına sahip polimerik membranların geliştirilmesi için tek gaz geçirgenlik ölçümlerinin yanısıra çoklu gaz geçirgenliklerinin de ölçülmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, projenin bu bölümünde hazırlanan saf PC, PC/pNA, PC/zeolit 4A, PC/pNA/zeolit 4A membranları içinde en iyi çalıştığı düşünülen ve en yüksek performansı gösteren membranların karbondioksit-metan ayırımında gösterdiği performanslar incelenmiştir. Bu sayede incelenen camsı polimer-zeolit

katkılı membranların doğal gaz ayırımına yönelik potansiyeli tespit edilmiştir. Proje hem membran literatürüne hem de temiz enerji üretimine yönelik katkılarda bulunmuştur.

4.5.1. Saf PC membranın CO₂-CH₄ çift gaz karışımlarını ayırma performansı

Besleme gazı kompozisyonunun saf PC membranların CO₂/CH₄ gaz karışımlarını ayırma performansına etkisi Çizelge 4.9 ve Şekil 4.16' da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi besleme gaz karışımında CO₂ konsantrasyonu arttıkça karışımın geçirgenliği artmıştır. Karbondioksit metana göre çok daha hızlı bir gaz olduğundan, hızlı gazın beslemedeki oranı arttıkça karışımın geçirgenlik akısında artmaktadır. Diğer taraftan gaz kompozisyonundaki değişiklikler seçicilik sonuçlarını çok fazla değiştirmemiştir. Karışımın seçicilik değerleri ideal seçicilik değerine oldukça yakındır (Şekil 4.16).

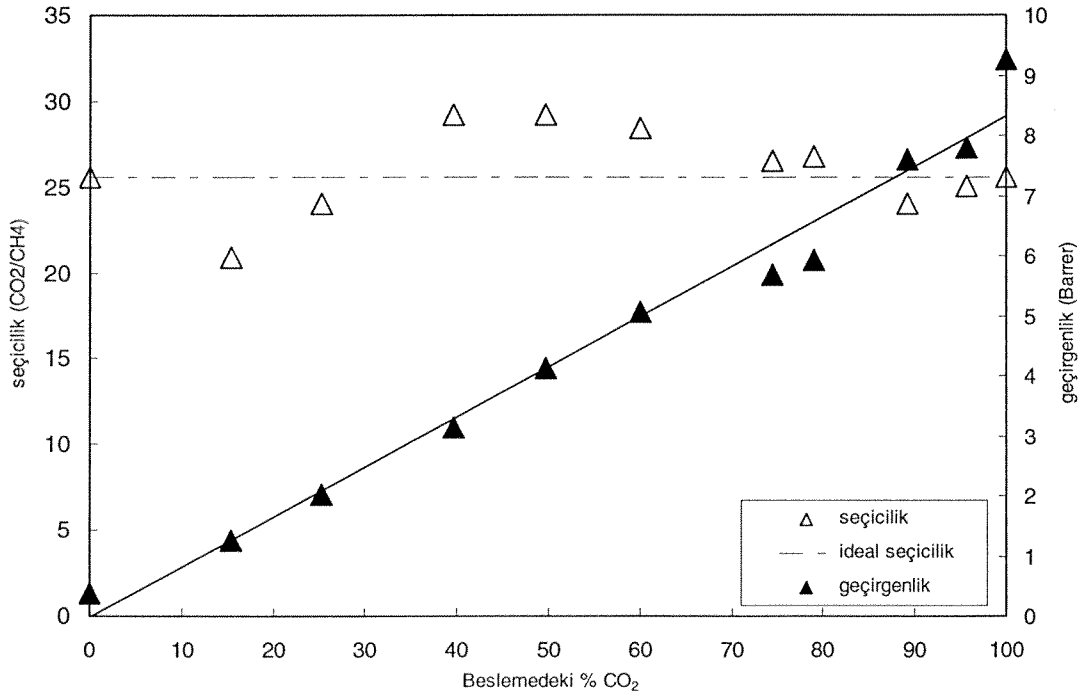
Çizelge 4.9. Saf PC membranlarda besleme gaz kompozisyonunun CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, $T= 22^\circ\text{C}$).

	Beslemedeki % CO ₂										
geçirgenlik	0	15.3	25.2	39.7	49.7	60.1	74.5	78.9	89.1	95.7	100
Geçirgenlik (Barrer)	0.360	1.26	2.02	3.13	4.12	5.07	5.68	5.93	7.61	7.81	9.26
Seçicilik (CO ₂ /CH ₄)	25.6	20.9	24	29.2	29.2	28.4	26.5	26.8	24.0	25.1	25.6

Sonuç olarak, saf PC membranlarda farklı gaz kompozisyonları membranın performansını etkilememiştir. Bu sonuç, daha önce saf polietersülfon membranlarla çift gaz karışımlarını ayırma çalışmalarında elde ettiğimiz sonuçlara benzerdir [Battal,1995]. Saf polietersülfon membranlarda da CO₂/CH₄, H₂/CH₄ ve CO₂/Ar gaz çiftleri için farklı gaz kompozisyonlarında membranın ayırma performansının değişmediği gözlenmiştir. Bu sonuç, saf polietersülfon membranlarda gaz-membran matrisi ve gaz-gaz-membran matrisi etkileşimlerinin gaz geçirgenlik mekanizmasını etkilemediği şeklinde yorumlanmıştır.

Geçirgenlik (Barrer)

Seçicilik (CO₂/CH₄)



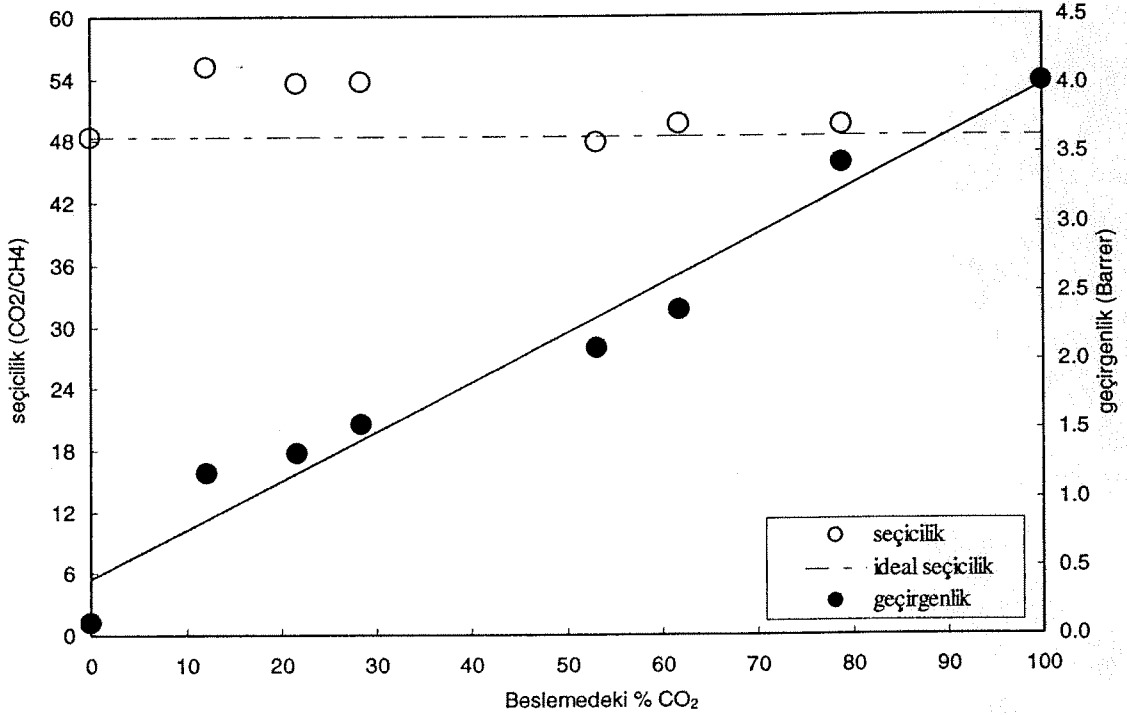
Şekil 4.16. Saf PC membranlarda besleme gaz kompozisyonunun CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, $T= 22^\circ\text{C}$).

4.5.2. PC/pNA membranlarının CO₂-CH₄ çift gaz karışımlarını ayırma performansı

PC/pNA membranlarda besleme gaz kompozisyonunun CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi Çizelge 4.10 ve Şekil 4.17' de gösterilmiştir. Çift gaz geçirgenlik deneyleri PC/pNA (2%) membranları için yapılmıştır. PC/pNA membranları saf PC membrana benzer trendler göstermiştir, besleme gazında CO₂ konsantrasyonu arttıkça karışımın geçirgenliği artmış, seçiciliği ise ideal seçicilik değerinde kalmıştır. pNA ilavesi PC membranın performansını arttırmıştır. PC membranın seçiciliği 25.6 iken ağırlıkça %2'lik pNA ilavesi PC membranın seçiciliğini 48.3'e yükseltmiştir.

Çizelge 4.10. PC/pNA (2%) membranında besleme gaz kompozisyonunun CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, $T= 22^\circ\text{C}$).

		Beslemedeki % CO ₂							
		0	12.1	21.5	28.3	53.2	61.8	78.9	100
Geçirgenlik	(Barrer)	0.083	1.18	1.33	1.54	2.09	2.37	3.43	4.01
Seçicilik	(CO ₂ /CH ₄)	48.3	55.1	53.5	53.6	47.7	49.6	49.4	48.3



Şekil 4.17. PC/pNA (2%) membranında besleme gaz kompozisyonunun CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, $T= 22^\circ C$).

Sonuç olarak, PC/pNA membranları gaz karışımlarının ayırımında saf camsı polimer membranlara benzer davranış göstermiştir. pNA ilavesiyle polimerin zincir karakteristiğinde değişiklikler olmuş ve PC gaz ayırım performansı yüksek farklı bir camsı polimer gibi davranmıştır.

4.5.3. PC/zeolit 4A membranlarının CO₂-CH₄ çift gaz karışımlarını ayırma performansı

Besleme gazı kompozisyonunun PC/zeolit 4A karışık matrisli membranların CO₂/CH₄ gaz karışımlarını ayırma performansına etkisi Çizelge 4.11(a-b) ve Şekil 4.18(a-b)' de PC/zeolit 4A (20%) ve PC/zeolit 4A (30%) karışık matrisli membranları için gösterilmiştir. Zeolit dolgulu PC membranlarda besleme gazında CO₂ konsantrasyonu arttıkça karışımın geçirgenliği saf PC ve PC/pNA membranlarına benzer şekilde artmakta, seçiciliği ise saf PC ve PC/pNA membranlarından farklı olarak azalmaktadır. PC/zeolit 4A membranlarında seçicilik besleme gazı kompozisyonuna bağlı bir davranış göstermiştir. PC/zeolit 4A (20%) membranlarda CO₂/CH₄ ideal seçicilik değeri 31.9 iken, %90 CO₂ içeren CO₂-CH₄ gaz karışımının ayırımında seçicilik 18.7'ye düşmüştür (%41.4'lük bir azalma). Benzer şekilde PC/zeolit 4A (30%) membranlarda CO₂/CH₄ ideal seçicilik değeri 36.5 iken, %90 CO₂ içeren CO₂-CH₄ gaz karışımının ayırımında seçicilik 17.5'e düşmüştür (%52.1'lik bir azalma). Membrandaki zeolit miktarı arttıkça seçicilikteki azalma daha belirgin ve keskin bir hale gelmiştir.

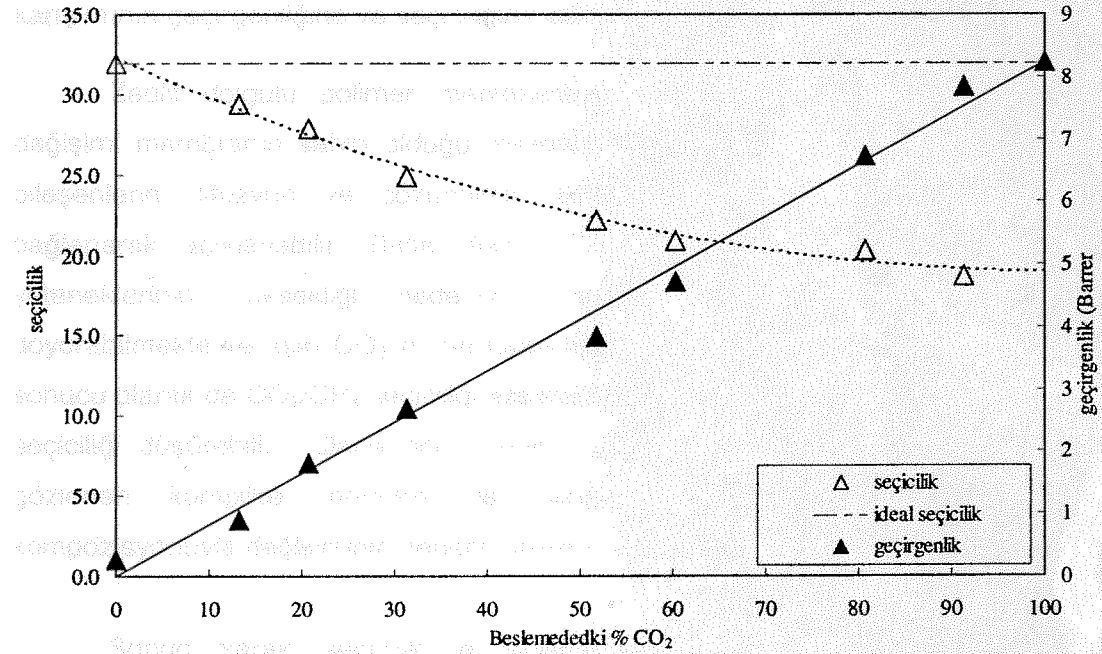
Çizelge 4.11a. PC/4A (20%) karışık matrisli membranlarda besleme gaz kompozisyonunun CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, T= 22°C).

	Beslemedeki % CO ₂								
	0	13.3	20.7	31.3	51.8	60.3	80.8	91.3	100
Geçirgenlik (Barrer)	0.258	0.90	1.81	2.69	3.84	4.72	6.72	7.84	8.24
Seçicilik (CO ₂ /CH ₄)	31.9	29.4	27.9	24.9	22.2	20.9	20.3	18.7	31.9

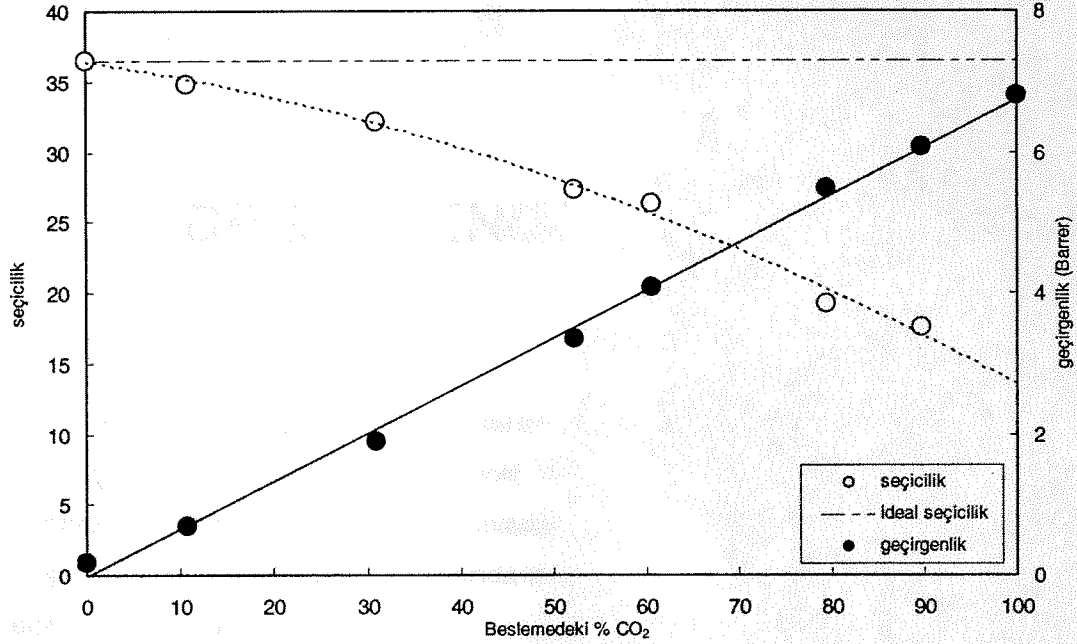
Çizelge 4.11b. PC/4A (30%) karışık matrisli membranlarda besleme gaz kompozisyonunun CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, T= 22°C).

	Beslemedeki % CO ₂							
	0	10.7	31	52.2	60.6	79.4	89.8	100
Geçirgenlik (Barrer)	0.187	0.69	1.89	3.34	4.07	5.47	6.07	6.80
Seçicilik (CO ₂ /CH ₄)	36.5	34.8	32.1	27.3	26.3	19.2	17.5	36.5

Şekil 4.18b PC/zeolit 4A (30%) membranında



Şekil 4.18a. PC/zeolit 4A (20%) membranında besleme gaz kompozisyonunun CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, T= 22°C).



Şekil 4.18b. PC/zeolit 4A (30%) membranında besleme gaz kompozisyonunun CO₂/CH₄ gaz karışımının geçirgenliğine ve seçiciliğine etkisi ($\Delta P= 3$ bar, $T= 22^\circ C$).

Zeolit dolgulu polimer membranlarda seçiciliğin besleme gaz kompozisyonuyla değişimi membranın sahip olduğu mikromorfolojiden başlayarak, gaz karışımını oluşturan bileşenlerin difüzyon ve çözünürlük farklılıklarına, gaz-membran matrisi etkileşimine bağlanarak açıklanabilir [Battal,1995]. CO₂ molekülleri membran matrisi ile etkileşim yeteneklerinin yüksekliği nedeniyle zeolitın etkin birleşim noktalarını kolaylıkla doyurabilmekte ve aşırı CO₂'in membran matrisinde tutunması engellenebilmektedir. Bunun sonucu olarak da CO₂/CH₄ seçiciliği azalmaktadır. Ayrıca CO₂'in CH₄'la gaz-gaz etkileşimi de seçiciliği düşürebilir. Daha önce zeolit dolgulu PC membranların SEM mikrofilmlerinde gözlenen komplike morfoloji de karışık matrisli membranlarda seçiciliğin gaz kompozisyonuyla değişiminin nedeni olarak düşünülebilir.

Sonuç olarak, seçicilik ve geçirgenliğin süreç koşullarına bağımlılığı membran sistemlerinin tasarımında gözönünde bulundurulmalıdır. Örneğin, yukarıdaki membran tiplerinde de görüldüğü gibi geçirgenlik ve seçiciliğin besleme gaz kompozisyonuna bağlı olarak değişimi membran ayırma "network" nün tasarımında kullanılmalıdır.

BÖLÜM 5

DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

PC matrisine katkı maddesi olarak düşük molekül kütleli organik bir molekül olan *p*-nitroanilin, dolgu maddesi olarak zeolit 4A kristalleri katılarak karışık matrisli gaz ayırım membranları hazırlanmıştır. Membranlarda zeolit 4A derişimi %5–30 (ağırlık/ağırlık), pNA derişimi %1–5 (ağırlık/ağırlık) aralığında değiştirilmiş ve mekanik dayanıklılığı yüksek seçici-geçirgen membranlar elde edilmiştir.

Membranların seçicilikleri sırasıyla : saf PC < PC/zeolit 4A < PC/pNA/zeolit 4A şeklinde artmış, geçirgenlikleri ise zeolit 4A ve pNA ilavesiyle azalmıştır. PC membranın gaz ayırım performansındaki değişikliklerin membran morfolojisinin zeolit 4A ve pNA ilavesiyle değişmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir.

Membranların DSC analiz sonuçları zeolit PC matrisini etkileyebilmesi için pNA' nın membran matrisinde gerekliliğini göstermiştir. pNA sert ve camsı bir polimer olan PC ile zeolit 4A tanecikleri arasında etkileşimi arttırıcı bir görev üstlenmiştir. İşlevsel gruplara sahip düşük molekül kütleli katkı maddelerinin zeolit dolgulu karışık matrisli membranlarda performans ve yapısal özellikleri değiştirici etkisi nedeniyle kullanılabileceği düşünölmüştür.

Membranlar CO₂/CH₄ çift gaz karışımlarının ayrılmasında da kullanılmış ve besleme gaz kompozisyonunun saf PC ve PC/pNA membranlarının seçiciliğine etki etmediği, PC/zeolit 4A karışık matrisli membranlarında ise etkili olduğu gözlenmiştir. PC/zeolit 4A membranlarında artan CO₂ besleme gazı kompozisyonuyla seçicilikte azalma gözlenmiştir. Diğer taraftan geçirgenlikler tüm membranlarda artan CO₂ besleme gazı kompozisyonuyla artmaktadır.

Kaynaklar

- Arruebo, M., Coronas, J., Menendez, M., Santamaria, J., Separation of Hydrocarbons from Natural Gas Using Silicalite Membranes, *Separation and Purification Technology*, 25, 275-282 (2001).
- Baker, R.W., Future directions of membrane gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1393-1402 (2002).
- Battal, T., Baç, N., Yılmaz, L., Effect of feed composition on the performance of polymer-zeolite mixed matrix gas separation membranes, *Sep. Sci. Tech.*, 30, 2365-2384 (1995).
- Boom, J.P., Bargeman, D., Strathmann, H., Zeolite filled membranes for gas separation and pervaporation, *Std. in Surf. Sci. Cat.*, 84, 1167-1174 (1994).
- Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves Structure, Chemistry, and Use*, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- Chern, R.T., Koros, W.J., Yui, B., Hopfenberg, H.B., Stannet, V.T., Selective permeation of CO₂ and CH₄ through Kapton polyimide: Effects of penetrant competition and gas phase nonideality, *J. of Polymer Sci.: Polymer Physics Edition*, 22, 1061-1084 (1984).
- Chung, T.S., Chan, S.S., Wang, R., Lu, Z., He, C., "Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C60 mixed matrix membranes", *J. of Membrane Sci.*, 211, 91-99 (2003).
- Dhingra, S.S., Marand, E., Mixed gas transport study through polymeric membranes, *J. Memb. Sci.*, 141, 45-63 (1998).
- Duval, J.M., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps, G., Smolders, C.A., Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents", *J. Membr. Sci.*, 80, 189-198 (1993).
- Duval, J.M., Kemperman, A.J.B., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps, G., Smolders, C.A., Preparation of zeolite filled glassy polymer membrane, *J.App.Poly.Sci.*, 54, 409-418 (1994).
- Erdem-Şenatalar, A., Tatlier, M., Tantekin-Ersolmaz, Ş.B., Estimation of the interphase thickness and permeability in polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 35, 154 (2001).
- Ettouney, H., Majeed, U., Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and composition, *J. Memb. Sci.*, 135, 251-257 (1997).

- Freeman, B.D., Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 32, 375-380 (1999).
- Gulsen, D., Hacıoğlu, P., Toppare, L., Yılmaz, L., Effect of preparation parameters on the performance of conductive composite gas separation membranes, *J. Membr. Sci.*, 182, 29-39 (2001).
- Hacıoğlu, P., Toppare, L., Yılmaz, L., Polycarbonate-polypyrrole mixed matrix gas separation membranes, *J. Membr. Sci.*, 225, 51-62 (2003).
- Hu, C.C., Liu, T.C., Lee, K.R., Ruaan, R.C., Lai, J.Y., Zeolite-filled PMMA composite membranes: influence of coupling agent addition on gas separation properties, *Desalination*, 193, 14-24 (2006).
- Hughes, R., Jiang, B.Q., The permeabilities of carbon dioxide, nitrous oxide and oxygen and their mixtures through silicone rubber and cellulose acetate membranes, *Gas Separation and Purification*, 9, 27-30 (1995).
- Jia, M., Peinemann, K.V., Behling, R.D. Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation, *J. Membr. Sci.*, 57, 289-296 (1991).
- Jordan, S.M., Koros, W.J., Fleming, G.K., The effects of CO₂ exposure on pure and mixed gas permeation behavior: Comparison of glassy polycarbonate and silicone rubber, *J. Membr. Sci.*, 30, 191-212 (1987).
- Kalıpçılar, H., Modification of morphology of zeolite A for use as phosphate replacement in detergents, MSc Thesis, METU, September 2003.
- Koros, W.J., Mahajan, R., Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?, *J. Membrane Sci.*, 175, 181-196 (2000).
- Koros, W.J., Gas separation membranes: Need for combined materials science and processing approaches, *Macromol. Symp.*, 188, 13-22 (2002).
- Kulprathipanja, S., Mixed matrix membrane development, *Ann.N.Y.Acad.Sci.*, 984, 362-369 (2003).
- Kulprathipanja, S., Neunzil, R.W., Li, N.N., "Separation of fluids by means of mixed matrix membranes", U.S. Patent No. 4740219 (1988).
- Larocca, N.M., Pessan, L.A., Effect of antiplasticization on the volumetric, gas sorption and transport properties of polyetherimide, *J. Membr. Sci.*, 218, 69-92 (2003).
- Li, Y., Chung, T., Cao, C., Kulprathipanja, S., The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite 4A mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, 260, 45-55 (2005).
- Li, Y., Chung, T.S., Kulprathipanja, S., Novel Ag⁺-zeolite/polymer mixed matrix membranes with a high CO₂/CH₄ selectivity, *AIChE Journal*, 53, 610-619 (2007)

- Maeda, Y., Paul, D.R., Effect of antiplasticization on selectivity and productivity of gas separation membranes, *J. Membr. Sci.*, 30, 1-9 (1987).
- Mahajan, R., Koros, W.J., Mixed matrix materials with glassy polymers. Part I, *Poly.Eng.Sci.*, 42, 1420-1431 (2002).
- Mahajan, R., Koros, W.J., Thundyil, M., Mixed matrix membranes: Important and challenging, *Membrane Technology*, 105, 6-8 (2001) .
- Mahajan, R., Koros, W.J., Mixed matrix materials with glassy polymers. Part II, *Poly.Eng.Sci.*, 42, 1432-1440 (2002).
- Mahajan, R., Burns, R., Schaeffer, M., Koros, W.J., Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials, *J.App.Poly.Sci.*, 86, 881-890 (2002).
- Mahajan, R., Koros, W.J., Factors controlling successful formation of mixed matrix gas separation materials, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 39, 2692-2695 (2000).
- Moore, T.T., Koros, W.J., Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes, *J. Molec. Struc.*, 739, 87-98 (2005).
- Moore, T.T., Mahajan, R., Vu, D.Q., Koros, W.J., Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases, *AIChE J.*, 50 (2), 311-321 (2004).
- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Second edition, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- Naylor, T.V., *Polymer Membranes-Materials, Structure and Separation Performance*, Rapra Review Reports, 8 (1996) pp: 21.
- Nunes, S.P., Peinemann, K.V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- Pechar, T.W., Tsapatsis, M., Marand, E., Davis, R., Preparation and characterization of a glassy fluorinated polyimide zeolite mixed matrix membrane, *Desalination*, 146, 3-9 (2002).
- Peterson, E.S., Stone, M.L., McCaffrey, R.R., Cummings, D.G., Mixed-gas separation properties of phosphazene polymer membranes, *Sep. Sci. and Tech.*, 28, 423-431(1993).
- Qiao, X., Chung, T.S., Rajagopalan, R., Zeolite filled P84 co-polyimide membranes for dehydration of isopropanol through pervaporation process, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 6816-6822 (2006).
- Robeson, L.M., Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J.Membr.Sci.*, 62, 165-185 (1991).
- Robeson L.M., *Polymer Membranes for Gas Separation*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 549-5523 (1999).
- Ruiz-Treviño, F.A., Paul, D.R., Gas permselectivity properties of high free volume polymers

- modified by a low molecular weight additive, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 403-415 (1998).
- Ruiz-Treviño, F.A., Paul, D.R., Modification of polysulfone gas separation membranes by additives, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1925-1941 (1997).
- Stern, S.A., Polymer for gas separations: The next decade, *J. Membr. Sci.*, 94, 1-65 (1994).
- Süer, M.G., Baç, N., Yılmaz, L., Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, 91, 77-86 (1994).
- Şen, D., Kalıpçılar, H., Yılmaz, L., Gas separation performance of polycarbonate membranes modified with multifunctional low molecular-weight additives, *Sep. Sci. Tech.*, 41, 1813-1818 (2006).
- Tantekin-Ersolmaz, Ş. B., Atalay-Oral, Ç., Tatlier M., Erdem-Şenatalar, A., Schoeman, B., Sterte, J., Effect of particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *J. Membrane Sci.*, 175, 285-288 (2000).
- Tantekin-Ersolmaz, S.B., Şenorkyan, L., Kalaonra, N., Tatlier, M., Erdem-Şenatalar, A., N-pentane/i-pentane separation by using zeolite-PDMS mixed matrix membranes", *J. Membrane Sci.*, 189, 59-67 (2001).
- Yeh, J., Liou, S., Lai, M., Chang, Y., Huang, C., Chen, V., Jaw, J., Tsai, T., Yu, Y. Comparative studies of the properties of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposite materials prepared by in situ emulsion polymerization and solution dispersion, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 1936 (2004).
- Yong, H.H., Park, H.C., Kang, Y.S., Wan, J., Kim, W.N., Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine, *J. Membr. Sci.*, 188, 151-161 (2001).
- Vu, D.Q., Koros, W.J., Miller, S.J., Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves. I. Preparation and experimental results, *J. Membrane Sci.*, 211, 311 (2003).
- Weast, R.C. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 53rd edition, The Chemical Rubber Company, Ohio, 1972.
- William, E., Liss, D., Rue, M., Natural Gas Composition and Quality, Gas Technology Institute, Natural Gas Quality Standards Workshop, February 17-18 (2005).
- Wu, F., Li, L., Xu, Z., Tan, S., Zhang, Z., Transport study of pure and mixed gases through PDMS membrane, *Chem. Eng. J.*, 117, 51-59 (2006).
- www.naturalgas.org/naturalgas/exploration.asp (20.04.2006)
- www2.igdast.com.tr (20.04.2006).
- Zimmerman, C.M., Singh, A., Koros, W.J., Tailoring mixed-matrix composite membranes for gas separation", *J. Membrane Sci.*, 137, 145-151 (1997).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 104T329
Proje Başlığı: Polimer-zeolit gaz ayırım membranlarının performansına uyumlaştırıcıların etkisinin incelenmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Proje yürütücüsü: Yrd.Doç.Dr. Halil Kalıpçılar Araştırmacılar: Prof. Dr. Levent Yılmaz Araş. Gör. Değer Şen
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/05/2005 – 01/07/2007
Öz (en çok 70 kelime) Zeolit dolgulu polimerik membranlar gaz ayırımında potansiyeli olan malzemelerdir. Ancak polimer matris ile zeolit yüzey arasındaki kısmi uyumsuzluk, zeolit ile polimer arasında boşlukların oluşmasına ve membran performansının düşmesine neden olabilmektedir. Bu projede, membran formulasyonu içine polimer ile zeolit arasında uyumlaştırıcı görevi üstlenecek organik moleküllerin eklenmesi yöntemi önerilmiştir. Membran yapımında zeolit olarak zeolit 4A, polimer olarak polikarbonat kullanılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı, birden fazla sayıda fonksiyonel grubu olan p-nitroanilin ise uyumlaştırıcı madde olarak membran yapısına eklenmiştir. Membran formulasyonuna zeolit 4A ve çok düşük derişimde pNA ilavesiyle gaz ayırım performansının arttığı gözlenmiştir.
Anahtar Kelimeler: Gaz ayırımı, karışık matrisli membran, polikarbonat, p-nitroanilin, zeolit 4A, camsı geçiş sıcaklığı.
Projeden Yapılan Yayınlar: <ul style="list-style-type: none">▪ D. Şen, H. Kalıpçılar, L. Yılmaz, "Development of Polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes", Journal of Membrane Science' da yayınlanmak üzere sunuldu.▪ D.Şen, H.Kalıpçılar, L.Yılmaz, "Gas separation performance of polycarbonate membranes modified with low molecular-weight additives", Separation Science and Technology 41 (2006) 1813-1828.▪ D. Şen, H. Kalıpçılar, L. Yılmaz, "Preparation and characterization of the polycarbonate based composite gas separation membranes", MRS Spring 2007 Meeting", San Francisco, CA, USA, April 9-13, 2007.▪ D.Şen, H.Kalıpçılar, L.Yılmaz, "Development of zeolite filled polycarbonate mixed matrix gas separation membranes," Desalination 200 (2006) 222-224 (presented at Euromembrane 2006, İtalya)▪ D.Şen, H.Kalıpçılar, L.Yılmaz, "Polikarbonat-zeolit karışık matrisli gaz ayırım membranlarının performansı ve karakterizasyonu," Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 5-8 Eylül 2006 Eskişehir.