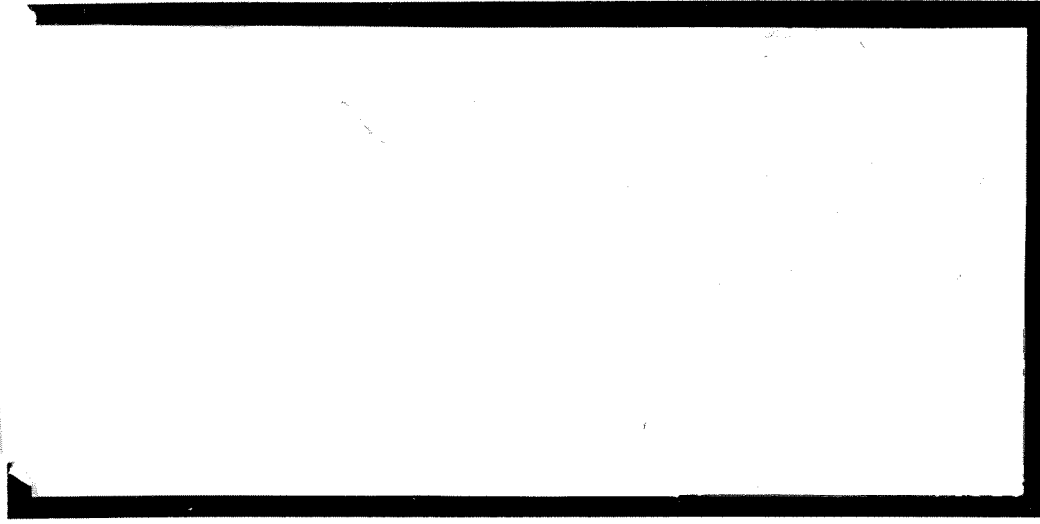


1999_72



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

**GAZ AYIRMA VE ARITMA İŞLEMLERİ İÇİN
ZEOLİT MEMBRANLARIN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Proje No. : TBAG-1532

**Ali ÇULFAZ
Ahmet T. URAL
Halil KALIPÇILAR**

**Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Bölümü**

**ANKARA
1998**

TEŞEKKÜR

Bu projeye sağladığı mali destek için TUBİTAK'a ve araştırmanın yurutulmesi sırasındaki katkılarında oturu TUBİTAK TBAG grubu çalışanlarına teŐekkuru ediyoruz.

Projeye sağladıkları kuramsal katkıları için ODTU Kimya Muehendisliği Boluimunden Prof Dr. Hayrettin Yucele ve Gazi Unıversitesi Kimya Muehendisliği Boluimunden Prof. Dr. Mujgan ulfaz'a teŐekkuru ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Teşekkür.....	i
İçindekiler.....	ii
Öz.....	vi
Abstract.....	vii
Şekiller Dizini.....	viii
Çizelgeler Dizini.....	x
I. GİRİŞ.....	1
1.1. Amaç ve Kapsam.....	1
1.2. Projenin Öneriye Uygunluğu.....	2
II. LİTERATÜR.....	3
2.1. Membranlarda Geçiş.....	5
2.1.1. Yoğun ve Gözenekli Membranlardan Gaz Geçışı.....	5
2.1.2. Membranlarda Kütle Aktarım Mekanizmaları.....	6
2.2. Membranlarla Gaz Ayırımı.....	8
2.3. Pervaporasyon.....	9
2.4. Membran Modülleri.....	12
2.5. Döngülü Sistemler.....	12

2.6. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler	12
2.6.1. Seramik Membranlar.....	13
2.6.1.1. Makro Gözenekli Desteğin Hazırlanması.....	15
2.6.1.2. Mezo Gözenekli Tabakanın Hazırlanması.....	15
2.6.1.3. Mikro Gözenekli Tabaka.....	16
2.7. Zeolitler ve Zeolit Membranlar	18
2.7.1. Zeolitlerin Özellikleri ve Kristal Yapıları.....	18
2.7.2. Zeolitlerin Aktivasyonu.....	21
2.7.3. Zeolit Membranlar.....	23
2.7.3.1. Zeolit Membranların Hazırlanması.....	23
2.7.3.2. Zeolit Membranların Gaz Ayırımı ve Pervaporasyon Süreçlerindeki Etkinlikleri.....	25
III. DENEYSEL	31
3.1. Membranların Hazırlanması	31
3.1.1. Zeolit A Membranları İçin Amorf Disklerin Hazırlanması.....	31
3.1.2. Kristallendirme.....	33
3.1.3. Zeolit A Disklerinin Ardışık Kristallenmeleri....	36
3.1.4. Zeolit X Membranların Hazırlanması.....	36
3.1.5. Zeolit X Disklerinin Ardışık Kristallenmeleri....	36
3.1.6. İyon Değişimi.....	37
3.1.7. Disklerin Aktivasyonu.....	38
3.2. Disklerin Karakterizasyonu	38
3.2.1. Kristal Tipi ve Saflığı.....	38

3.2.2.	Disklerin Mikro Biçimsel Yapılarının Belirlenmesi.....	38
3.2.3.	Disklerin Yüzey Alanları.....	38
3.3.	Disklerin Membran Etkinliklerinin Belirlenmesi...	39
3.3.1.	Gaz Geçişleri.....	39
3.3.2.	Pervaporasyon.....	41
IV.	BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	46
4.1.	Kristal Tipi ve Saflığı.....	46
4.2.	Disklerin Boyut ve Ağırlıkları.....	51
4.3.	Disklerin Mikro Biçimsel Yapısı.....	53
4.3.1.	Zeolite Dönüştürülmüş Disklerin Tarama Elektron Mikroskop Analizleri.....	53
4.3.2.	İlk Kristallenmede Kullanılan Bileşimin Biçimsel Yapıya Etkisi.....	55
4.3.3.	Kristallenme ile Disklerin Biçimsel Yapısının Değişimi.....	57
4.4.	Disklerin Yüzey Alanları.....	60
4.5.	Gaz Geçişleri	62
4.5.1.	Kristallenme Sayısı ile Geçirgenliğin Değişimi.....	62
4.5.2.	Kristallenmede Kullanılan Reaktif Karışımın İğne Deliklerinin Kapatılmasına Etkisi.....	64
4.5.3.	Diskin Membran Olarak Kullanılabilme Potansiyelinin Belirlenmesi İçin SEM Fotoğrafları İle Geçiş Hızlarının Birlikte Değerlendirilmesi.....	64

4.5.4.	Aktivasyonla Geçirgenliğin Değişimi.....	69
4.5.5.	Ca-A Disklerinin Gaz Geçirgenlikleri.....	71
4.5.6.	Zeolit X Disklerinin Gaz Geçirgenlikleri.....	74
4.6.	Aktivasyon Sırasında Çatlak Oluşmasının Olası Nedenleri.....	76
4.7.	Pervaporasyon.....	78
V.	SONUÇ.....	81
	Kaynaklar.....	83
	Ek 1.....	88
	Ek 2.....	90

ÖZ

Molekül eleme özelliğine sahip zeolitler gaz ayırım membranı olarak önemli kullanım potansiyeline sahiptirler. Bu projede önşekillendirilmiş 2 cm çapında ve 1 mm kalınlığında amorf sodyumalüminyum silikat diskler benzer boyutta saf zeolit A ve zeolit X disklerine dönüştürülmüşlerdir.

Hem zeolit A hem de zeolit X diskleri membran olarak kullanıma uygun asimetric bir yapıya sahiptirler. Gövdeleri kalın ve makro gözenekli iken yüzeylerinde yoğun olarak iç içe geçmiş zeolit kristallerinden oluşan ince bir kabuk bulunmaktadır. Kristallenme amacıyla kullanılan reaktif karışım içerisindeki su miktarı arttıkça kabuk oluşma eğilimi artmaktadır. Bu kabukta bulunan iğne delikleri ardışık kristallenmeler ile doldurulabilmekte ve hatasız diskler hazırlanabilmektedir.

Gaz ayırım membranı olarak kullanılmadan önce zeolit kristalleri içerisinde bulunan suyun çıkarılması için diskler aktive edilmelidirler. Aktivasyon, zeolit membran hazırlama sürecinin en kritik basamağıdır. Aktivasyon sırasında zeolit A kristallerinin küçülmelerinin, zeolit X kristallerinin ise genleşmelerinin doğurduğu mekanik gerilim kabukta mikro çatlakların oluşmasına neden olmaktadır.

Sodyum zeolit A ile karşılaştırıldıklarında daha yüksek ısı mekaniksel dayanıklılığa sahip olmalarına rağmen kalsiyum zeolit A ve zeolit X disklerden elde edilen en yüksek N_2/SF_6 seçicilik faktörleri sırasıyla 1.7 ve 6 dır. Bu düşük seçicilikler disklerde çatlak olduğunu kanıtlamaktadır.

Zeolit disklerde aktivasyon basamağında çatlakların oluşması bu disklerin aktive edilmeden kullanılabilecekleri bir süreçte daha etkili olabileceklerini göstermektedir. Pervaporasyon böylesi bir süreçtir. Zeolit A membranların su/izopropil alkol seçicilikleri 22 civarında, akıları ise $2 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ dolayındadır. Bu sonuçlar hazırlanan zeolit disklerin pervaporasyon uygulamalarında daha etkin biçimde kullanılabileceklerini göstermektedir.

Anahtar Sözcükler: Saf zeolit membran, Zeolit A, Zeolit X, Ön şekillendirme
Gaz ayırımı, Pervaporasyon

ABSTRACT

Zeolites, which have molecular sieving property, exhibit important potential for use as gas separation membranes. In this study preshaped sodialuminosilicate disks of 2 cm in diameter and 1 mm in thickness were converted to pure zeolite A and zeolite X disks having similar dimensions.

Both zeolite A and zeolite X disks have an asymmetric structure suitable for membrane applications. Their body is thick and macroporous. At the surface there is a thin layer composed of highly intergrown zeolite crystals. The tendency of layer formation increases with the amount of the water in the reactive mixture that was used for hydrothermal conversion of disks. Pinholes in this layer can be filled by successive crystallization and pinhole free disks can be prepared.

Before use as gas separation membranes disks should be activated to remove water molecules from zeolite crystals. Activation is the most critical step of zeolite membrane preparation. The shrinkage of zeolite A and expansion of zeolite X crystals impose a mechanical stress that cause the formation of micro cracks in the thin layer.

Even though thermomechanical stability of calcium zeolite A and zeolite X is higher compared to that of sodium zeolite A, the largest N_2/SF_6 separation factors were 1.7 and 6 for calcium zeolite A and zeolite X, respectively. These low selectivities indicate the presence of microcracks.

The crack formation during activation step implies that the prepared zeolite disks can be more effective in a process that does not require an activation step. Pervaporation is such a process. The water/isopropanol separation factor of zeolite A membrane was around 22 while the total flux was $2 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$. These results show that the prepared zeolite disks can be used more effectively in pervaporation.

Key words: Pure zeolite membrane, Zeolite A, Zeolite X, Preshaped, Gas separation, Pervaporation

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. Tipik Bir Membran Sisteminin Şematik Gösterimi.....	4
Şekil 2. Membranlardaki Çeşitli Kütle Aktarım Mekanizmaları. (a) Kütlesel Aktarım, (b) Gözenekler İçerisinde Diffüzyon, (c) Gözeneklerden Kısıtlı Diffüzyon (moleküler elek), (d) Yoğun Membranlardan Çözünme-Diffüzyon Yoluyla Aktarım (Zolandz ve Fleming, 1992).....	7
Şekil 3. Tipik Bir Seramik Membranın Şematik Gösterimi.....	14
Şekil 4. (a) Zeolit A'nın (dörtlü çift halka) ve Zeolit X'in (altılı çift halka) İkincil Yapı Birimleri, (b) β Kafesi.....	19
Şekil 5. (a) Zeolit A ve (b) Zeolit X'in Hücre Yapıları.....	20
Şekil 6. Şekillendirme Amacıyla Kullanılan Kalıbın Şematik Gösterimi.....	34
Şekil 7. Kristallenme İçin Kullanılan Ekipmanın Şematik Gösterimi a-Disk ve Taşıyıcısı, b-Otoklav ve İçerikleri.....	35
Şekil 8. Tek Gaz Ölçümlerinde Kullanılan Düzenek.....	40
Şekil 9. Tek Gaz Ölçümlerinde Kullanılan Membran Modülü.....	42
Şekil 10. Pervaporasyon Süreçlerinde Kullanılan Membran Modülü.....	43
Şekil 11. Pervaporasyon Süreçlerinde Kullanılan Düzeneğin Şematik bir Gösterimi.....	44
Şekil 12. Zeolit A diskin (a) Yüzeyinin ve (b) Toz Haline Getirildikten Sonra Elde Edilen X-ışını Kırınım Desenleri.....	47
Şekil 13. Zeolit X diskin (a) Yüzeyinin ve (b) Toz Haline Getirildikten Sonra Elde Edilen X-ışını Kırınım Desenleri.....	48
Şekil 14. Kristallenme Süresiyle Katıdaki Kristal Yüzdesinin Değişimi.....	50
Şekil 15. Değişik Basınçlarda Şekillendirilmiş Disklerin (a) Hacim ve (b) Yoğunluklarının Kalsinasyon ve Kristallenme Sonucu Gösterdiği Değişimler.....	52

Şekil 16.	Zeolit A Diskinin a- Yüzey, b-Kesit, c- Yüzeyinin Altındaki İnce Tabakasının SEM Mikrofotoğrafları.....	54
Şekil 17.	Zeolit X Diskinin a- Yüzey, b-Kesit, c- Yüzeyinin Altındaki İnce Tabakasının SEM Mikrofotoğrafları.....	56
Şekil 18.	Reaktif Karışımın Zeolit A Disklerinin Morfolojileri Üzerine Etkisi. a- Orijinal Reaktif Karışım İçerisinde Kristallendirilmiş Olanlar, b- Karışımın Filtrasyonla Ayrılan Sıvı Kısmında Kristallendirilmiş Olanlar , c-Berrak Çözelti İçerisinde Kristallendirilmiş Olanlar.....	58
Şekil 19.	Kristallenme Sırasında Morfolojinin Değişimi. a- Kristallenmenin Başlangıcında, b- Kristallenmenin Ortalarında, c- Kristallenmenin Sonunda.....	59
Şekil 20.	Amorf Disklerin Kalsinasyon Öncesi ve Sonrası Azot Geçirgenlikleri.....	63
Şekil 21.	Kristallendirme Sayısının Artmasıyla Geçirgenliğin Değişimi.....	65
Şekil 22.	İkinci Kristallenme Sırasında Kullanılan Karışımın Disklerin Azot Geçirgenliklerine Etkisi.....	66
Şekil 23.	Zeolite Dönüştürülmüş Üç Diskin, a- Kabuk İçeren, Çatlaksız b- Kabuk İçeren, Çatlaklı, c- Kabuk İçermeyen, Makro Gözenekli Tarama Elektron Mikroskop Fotoğrafları.....	68
Şekil 24.	Zeolit A Disklerinin Aktivasyon Öncesi ve Sonrası Azot Gazı Geçirgenlikleri.....	70
Şekil 25.	Bir Zeolit Disk Gövdesinin Şematik Gösterimi.....	77
Şekil E1.	a- I., b- II., c- III. Tip Gaz Adsorpsiyon İzotermi.....	88
Şekil E2.	a- Karışım A1 den Hazırlanan Amorf Diskin, b- Karışım X1 den Hazırlanan Amorf Diskin, c- 80°C' ta Boşaltılmış Zeolit A Diskin, d- 80°C' ta Boşaltılmış Zeolit X Diskin, e- 150°C' ta Boşaltılmış Zeolit A Diskin, f- 150°C' ta Boşaltılmış Zeolit X Diskin Eş Sıcaklık Eğrileri.....	89
Şekil E3.	Ca-A Membranının Alt Kısımındaki Basıncın Çeşitli Gazlar İçin Zamanla Değişimi.....	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1. Ticari Membranlarda Beklenen Gaz Geçiş Hızı (mmol/ m ² s bar) ve Seçicilik Değerleri (Zolandz ve Fleming, 1992).....	10
Çizelge 2. Organiklerin Susuzlaştırılmaları Amacıyla Kullanılan Bazı Pervaporasyon Membranlarının Seçicilik ve Su Akısı Değerleri (Fleming ve Slater, 1992).....	11
Çizelge 3. Farklı Yollarla Hazırlanmış Zeolit Membranların Oda Sıcaklığındaki Gaz Geçirgenlikleri.....	26
Çizelge 4. Zeolit Membranların Pervaporasyon Yöntemi ile Alkol/Su ayırımındaki Etkinlikleri.....	30
Çizelge 5. Zeolit Disk Sentezinin Çeşitli Aşamalarında Kullanılan Karışımların Hazırlanması İçin Gereken Hammadde Miktarları (Ağırlık Yüzdesi).....	32
Çizelge 6. Amorf, Zeolit A ve Zeolit X Disklerinin Azot Adsorpsiyonu ile Belirlenen BET Yüzey Alanı, ve Gözenek Hacimleri.....	61
Çizelge 7. Değişik Sıcaklıklarda Aktive Edilmiş Ca-A Membranının N ₂ , H ₂ ve SF ₆ Geçiş Hızları (mmol/m ² sn. bar) ve İdeal Seçicilikleri.....	73
Çizelge 8. Değişik Sıcaklıklarda Aktive Edilmiş Zeolit X Membranının N ₂ , H ₂ ve SF ₆ Geçirgenlikleri ve İdeal Seçicilikleri.....	75
Çizelge 9. Pervaporasyon Sürecinin İşletme Şartları ve Kullanılan Disklerin Geçirgenlik ve Seçicilikleri.....	80

1. GİRİŞ

Gaz ayırımı kimya endüstrisinde önemli bir süreçtir. Gaz ayırımı klasik olarak düşük sıcaklıkta damıtma (cryogenics) ve basınç salınımlı adsorpsiyon yöntemleri ile yapılmaktadır. Son yıllarda, bu süreçlerin yanısıra membranlar da gaz ayırımında kullanılmaya başlanmıştır. Genellikle polimerik membranlar kullanılırlar. Fakat bunların ısı kararlılıklarının düşük olmaları inorganik membranların son yıllarda daha ayrıntılı olarak çalışılmalarını zorunlu kılmıştır. İnorganik membranlar gözenek boyutlarının etkin bir gaz ayırımı için yeterince küçük olmamaları nedeniyle birçok uygulamada henüz polimeriklerin yerini alamamışlardır.

Zeolitler molekül eleği özelliğine sahip aluminosilikat kristallerdir. Klasik yollarla mikron boyutunda hazırlanabilen bu kristaller membran alanında kullanım potansiyeline sahiptirler. Zeolit kristalleri seramik veya metal destekler üzerinde ince tabakalar şeklinde üretilmektedirler. Bu tabakaların kesintisiz üretilmesi ve ayırım sürecinde de çatlak oluşmamasının sağlanması durumunda zeolit membranların üretimi gerçekleştirilmiş olacaktır.

1.1. Amaç ve Kapsam

Membran, tezlendirici ve sezici olarak uygulama amacıyla zeolitlerin tabaka, film ve kaplama biçimlerinde hazırlanmaları araştırmaları son yıllar içinde hızla yaygınlaşmıştır. Polimerik membranlarla gaz ayırma ve arıtma işlemlerinde zeolit katkı membran kullanımı da zeolitlerin gaz ayırımındaki seçiciliğinden yararlanmayı amaçlamaktadır. Sürekli bir tabaka biçiminde hazırlanmış zeolit malzeme, gerçek bir molekül eleği niteliği ve molekül boyut ve biçimine göre gaz ayırma özelliği taşıyacaktır. Bu çalışmada klasik zeolit sentez tekniklerinin ince pellet biçiminde hazırlanmış amorf alüminyumsilikat kütleler için uyarlanmasıyla A, X ve Y türü zeolitlerin membran olarak kullanılabilir biçimlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Saf molekül eleği nitelikli malzeme üretimi, membran teknolojisiyle gaz ayırma ve arıtma süreçlerinin geliştirilmesinde önemli bir aşamadır.

Projenin kapsamı, gaz ayırma ve arıtma süreçlerinde membran olarak kullanılabilir nitelikte zeolit tabakaların hazırlanması ve karakterize edilmesidir. Zeolit katkı polimerik membranlar ve bir destek malzeme üzerinde büyütülmüş

zeolit film kaplamalar, membran teknolojisinin geliştirilmesinde etkin olarak kullanılan malzemelerdir. Bu proje kapsamında zeolite dönüşebilecek bileşime sahip ön şekillendirilmiş amorf katılardan, membran olarak kullanım potansiyeli olan saf zeolit A ve zeolit X disklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

1.2. Projenin Öneriye Uygunluğu

Projenin tümü içerisinde membran sentezinin %40, membran karakterizasyonunun %40 ve gaz geçirgenliği ve diffüzyon ölçümlerinin % 20 ağırlık taşıyacağı öngörülmüştür. Proje süresi içerisinde membran sentezi ve karakterizasyonu tamamlanmıştır. Sentez sonunda elde edilen disklerin zeolit gözenekleri dışında gözenek içermedikleri belirlenmiştir. Gaz ayırımı amacıyla kullanılacak zeolit diskler aktive edilmeden kullanılamazlar. Aktivasyon sırasında kristaller içerisinde bulunan su molekülleri çıkarılır. Hazırlanan zeolit disklerin aktivasyon sırasında çatladıkları belirlenmiştir. Oluşan bu çatlaklar disklerin seçiciliklerinin büyük oranda düşmesine neden olmuştur. Çatlak oluşumunun engellenmesi için aktivasyon işlemi farklı hızda ve sıcaklıklarda yapılmıştır. Buna karşın çatlak oluşması engellenememiştir. Bu nedenle membranlardan geçerli diffüzyon ölçümleri yapılamamıştır.

Hazırlanan zeolit A disklerin aktivasyon öncesinde çatlak veya iğne deliği içermedikleri bilinmektedir. Çatlaklar aktivasyon basamağında oluşmaktadır. Dolayısıyla hazırlanan zeolit diskler aktive edilmeden kullanılabilecekleri bir süreçte daha etkili olabilirler. Hazırlanan zeolit disklerin membran olarak değerlendirilebilecekleri alternatif bir süreç olarak pervaporasyon ile alkol su ayırımı seçilmiştir. Pervaporasyon sisteminde su bulunması nedeniyle kullanılan zeolit membranların aktive edilmelerine gerek yoktur. Yapılan ön deneylerde disklerin bu amaca yönelik bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

II. LİTERATÜR

Membran yarı geçirgen, seçici bir engeldir (Ho ve Sirkar, 1992). Besleme içerisinde bulunan bir ya da birkaç akışkan bu engelden diğerlerinden daha hızlı geçerler. Membran süreçlerindeki ayırım akışkanların bu seçici engelden geçiş hızlarının farklılığına dayanır. Membran ayırım süreci şematik olarak Şekil 1 de gösterilmektedir.

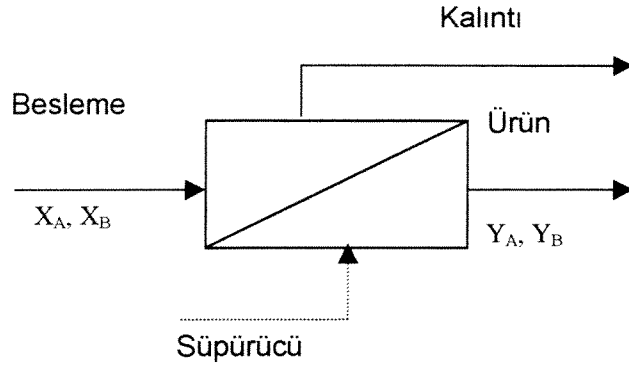
Beslemenin membrandan geçen bölümü ürün olarak tanımlanırken, geçmeyen bölümü kalıntı olarak tanımlanmaktadır. Bazı uygulamalarda ürünün membranın alt kısmından hızlı bir biçimde uzaklaştırılması amacıyla süpürücü de kullanılabilir. Akışkanların membran içerisinden geçiş hızı, molekülün boyu, şekli, yayınma (diffüzyon) hızı, elektriksel yükü, membran yüzeyindeki çözünürlüğü ve adsorplanma miktarı tarafından belirlenir. Dolayısıyla geçiş hızının belirlenmesinde akışkanın moleküler özelliklerinin yanı sıra membranın kimyasal ve fiziksel yapısı da önem taşır. Membranlar genellikle ince, gözeneksiz polimerik filmlerden hazırlanır. Bununla birlikte, membranlar gözenekli polimer, seramik, metal ve sıvı olabilirler.

Membranlar endüstriyel çapta 1950'lerden sonra kullanılmaya başlanmışlardır. Öne çıkan uygulamalar uranyum izotoplarının ayırımı, deniz suyundan içme suyu üretimi, hidrojen veya karbondioksitin zenginleştirilmesidir (Seader ve Henley, 1998).

Membranların halen kullanılmakta olan adsorpsiyon, damıtma gibi ayırım süreçlerine alternatif olmaları, yüksek geçiş hızı, deliksiz, uzun süre kullanılabilir ve birim hacimde geniş yüzey alanı sağlayan modüller biçiminde üretilebilmelerine bağlıdır.

Membranlar ayırım süreçlerinde göreceli olarak yeni kullanılmaya başlanmışlardır. Bununla birlikte ters geçişim (reverse osmosis), yarı geçirimsel arıtım (dialysis), elektriksel yarı geçirimsel arıtım (electrodialysis), mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, pervaporasyon ve gaz ayırımı alanlarında endüstriyel çapta kullanılmaktadırlar. Katı membranların yanı sıra sıvı membranlar da özellikle atıkların arıtımında kullanılmaktadırlar.

Membranlar az yer kaplamaları, kontrollerinin, kullanımlarının ve de bakımlarının kolay olması nedeniyle diğer ayırım süreçlerinden daha ekonomiktirler. Buna karşın membranlar büyük kapasite ve/veya yüksek saflık gerektiren süreçlerde verimli olamamaktadırlar.



Şekil 1. Tipik Bir Membran Sisteminin Şematik Gösterimi

Membran sisteminin kalbi membranın kendisidir. Bir membranda aranan özellikler yüksek seçicilik, yüksek geçiş hızı, kullanıldığı ortamda kimyasal ve mekanik dayanıklılık ve uzun süre kullanılabilirliktir. Membranların hazırlanmasında kullanılan malzemeler ve hazırlama süreçleri membranın etkinliğini belirleyen temel değişkenlerdir.

2.1. Membranlarda Geçiş

2.1.1. Yoğun ve Gözenekli Membranlardan Gaz Geçışı

Membranlarda geçirgenlik, birim kalınlıktaki bir membranın birim alanından birim basınç farkında birim zamanda geçen akışkan miktarı olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımın formül olarak yazılımı aşağıdaki gibidir:

$$P = \frac{Q l}{(P_1 - P_2) A t}$$

Formülde P geçirgenliği, Q geçen akışkan miktarını, l membran kalınlığını, P_1 ve P_2 membranın üst ve alt basınçlarını, A yüzey alanını ve t zamanı göstermektedir.

Geçirgenlik membran kalınlığını belirlemenin göreceli olarak kolay olduğu şartlarda kullanılırken, asimetric seramik membranlarda olduğu gibi kalınlığı belirlemenin zor olduğu durumlarda gaz geçişini tanımlamak amacıyla "gaz geçiş hızı (R)" olarak adlandırılan ikinci bir tanım kullanılmaktadır. Geçiş hızının formül olarak yazılımı aşağıdaki gibidir:

$$R = \frac{P}{l}$$

Formülde P geçirgenliği, l ise membran kalınlığını göstermektedir.

Membranlar yoğun veya gözenekli olabilirler. Polimerik membranların önemli bir bölümü ve metalik membranlar yoğun membranlardır. Bu tip membranlarda mikro düzeyde de olsa gözenek bulunmadığından gazlar membran içerisinde öncelikle çözünürler. Çözünmüş olan bu moleküller diffüzyon ile membran içerisinde ilerlerler. Camsı polimerlerde gazların diffüzyonu genellikle

kauçuk yapılı polimerlerde olduğundan daha yavaştır. Buna karşın camı polimerlerin seçicilikleri daha yüksektir. Metalik membranlardan gaz geçişi benzer bir mekanizma ile gerçekleşir. Gözeneksiz, yoğun bir yapıya sahip bu membranlar içerisinde gazlar diffüzyon ile ilerler. Buna en tipik örnek palladyum membranlar içerisinde hidrojenin diffüzyonudur. Bu membranların geçirgenlikleri düşüktür.

Mikro gözenekli membranlar birbirlerine bağlı gözenekler içerirler. Gözeneklerin çapı kullanım amacına bağlı olarak 5-20,000 nm arasında (Seader ve Henley, 1998) değişebilir. Gözenek çapları moleküllerin boyutları ile karşılaştırıldıklarında çok büyüktür. Özellikle küçük molekülü gazlar için gözenekli membranların geçirgenlikleri yüksek, seçicilikleri ise düşüktür.

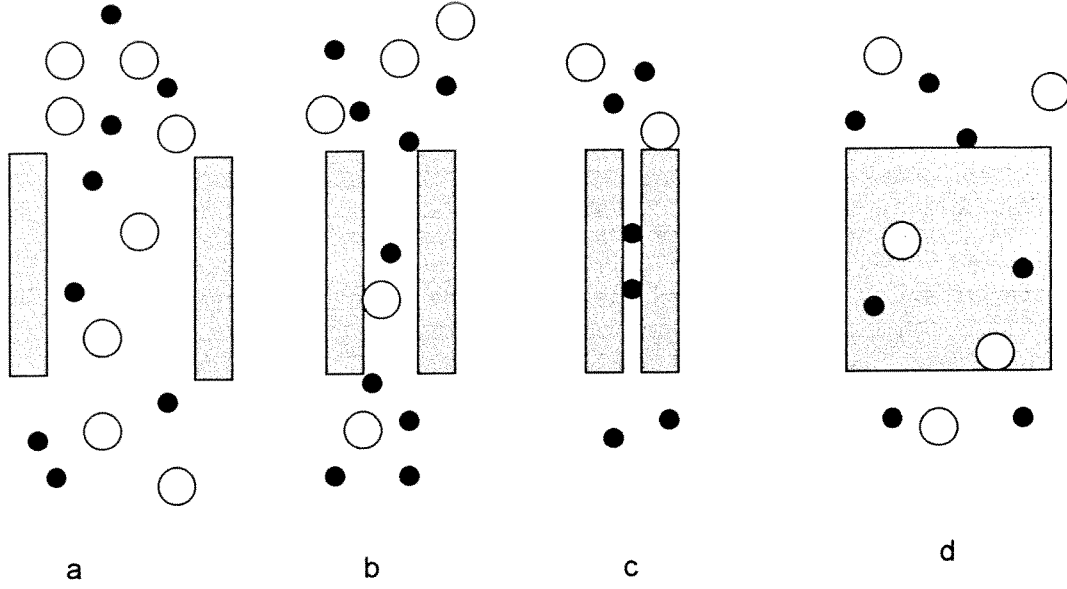
Membranlarda seçicilikle geçiş hızının birlikte yüksek olamayacağı gibi bir sonuç çıkmaktadır. Simetrik membranlar için bu sonuç kaçınılmazdır. Bu sorun asimetrik membranlarla kısmen aşılmıştır. Gözenekli, kalınca bir tabaka üzerinde seçici tabaka olarak adlandırılan 0.1-1 µm kalınlığında bir tabaka oluşturulmaktadır. Bu tabakanın ince olması nedeniyle geçiş hızındaki düşüş göreceli olarak azdır. Moleküllerin bu tabakadan geçiş hızları da birbirlerinden oldukça farklıysa, hem yüksek geçiş hızı hem de yüksek seçicilik elde edilmiş olur.

Asimetrik membranlarda karşılaşılan en önemli sorun seçici tabakada oluşan iğne delikleri veya çatlaklardır. Bu tür hataların varlığı membranın seçiciliğini düşürür. Tabakada varolan boşlukların doldurulması ile hatalar giderilmeye çalışılır.

2.1.2. Membranlarda Kütle Aktarım Mekanizmaları

Farklı gözenek boyutuna sahip membranların kütle aktarım mekanizmaları birbirlerinden farklıdır. Şekil 2 de (Zolandz ve Fleming 1992) değişik gözenek boyutuna sahip gözenekli membranlarla yoğun bir membran gösterilmektedir.

Şekil 2.a daki örnekte gözenek çapı çok geniş olduğundan aktarım kütlelel akış ile gerçekleşmektedir. Bu durumda akışkanın geçiş hızı Hagen-Pouseuille kuralı ile öngörülmektedir. Akışın itici gücü basınç farkıdır. Bu tür bir membranın seçiciliği çok düşüktür. Basınç farkı olmaması durumunda akış diffüzyon ile gerçekleşir. Bu durumda Fick kuralı ile gazların geçiş hızlarını öngörmek mümkündür. Yayınma katsayılarının birbirlerinden çok farklı olması durumunda kabul edilebilir bir ayırım gerçekleştirilebilmekle birlikte genel olarak membranların destek kısımları dışında kütlelel akışa izin verecek makro gözeneklere sahip olmaları istenmez.



Şekil 2. Membranlardaki Çeşitli Kütle Aktarım Mekanizmaları. (a) Kütlesel Aktarım, (b) Gözenekler İçerisinde Diffüzyon, (c) Gözeneklerden Kısıtlı Diffüzyon (Moleküler Elek), (c) Yoğun Membranlardan Çözünme-Diffüzyon Yoluyla Aktarım (Zolandz ve Fleming, 1992)

Şekil 2.b de gösterilen membranın gözenek çapı geçmekte olan moleküllerin ortalama serbest yollarından küçüktür. Genellikle gaz ayırımında karşılaşılan bu yayınma Knudsen yayını olarak adlandırılır. Bu sistemlerde ayırım oranı moleküllerin kütle ağırlıkları tarafından belirlenir. Dolayısıyla molekül ağırlıklarının çok farklı olmadığı durumlarda bu genişlikte gözeneklere sahip membranlarla etkin bir ayırım sağlamak mümkün değildir.

Şekil 2.c de gösterilen membran moleküler elek özelliği gösterecek boyutta gözeneklere sahiptir. İdeal olarak bu tür membranlar tam bir ayırım gerçekleştirebilirler. Membranın gözenek çapı ayırımı istenen moleküllerin birinden büyük diğerinden ise küçük olduğundan yalnızca küçük molekülün geçişine izin verilir. Moleküler elek özelliğine sahip zeolitler bu tür membranların hazırlanmasında potansiyel malzemeler olarak görülmüşlerdir. Raporun zeolit membranlar bölümünde bu konuda ayrıntılı bilgi verilmiştir.

Son olarak Şekil 2.d de gösterilen membran gözeneksiz, yoğun bir membrandır. Moleküller membranda öncelikle çözünürler ve sonra yayınımla ilerlerler. Dolayısıyla membranın seçiciliği gazların membran içerisindeki hem çözünme hem de yayınma hızları tarafından belirlenir. Polimerik membranların seçici tabakaları genellikle bu tür bir yapıya sahiptirler.

2.2. Membranlarla Gaz Ayırımı

Gazların membranlardan farklı hızda geçmeleri gaz ayırımının temelini oluşturur. Gaz ayırımında kullanılan düşük sıcaklıkta damıtma, basınç salınımlı adsorpsiyon gibi diğer yöntemlerde ayırım, iki faz (sıvı-gaz veya adsorplanmış-gaz) arasındaki termodinamik denge tarafından belirlenir (Zolandz ve Fleming, 1992). Membran ayırımında ise besleme, ürün ve kalıntı gaz fazındadır, ayırım sürecinde bir faz değişimi olmaz.

Yoğun membranlarda gazın geçiş hızı onun membran içerisindeki çözünürlüğü ile yayınma hızının çarpımına eşittir. Genellikle basit gazların çözünürlüğü molekül ağırlığı ile artar, çünkü büyük moleküller membran yüzeyinde daha hızlı yoğunlaşırlar. Buna karşın büyük moleküllerin yayınmaları yavaştır. Membranlarla birçok gazın ayırımı yapılabilmeyle birlikte endüstriyel boyutta H₂ ve CO₂ ayırımı yapılmaktadır. Hidrojenin yayınımlı karbondioksitin ise çözünürlüğü diğer gazlarinkinden belirgin olarak yüksektirler (Wankat, 1990).

Bir gaz ayırım membranının yüksek geçirgenlik yanında yüksek basınç farklarına dayanabilmesi, yüksek alan/hacim oranı verecek geometrilerde üretilmesi ve hatasız bir ayırıcı tabakaya sahip olması gerekmektedir. Diğer membran ayırım süreçlerinden farklı olarak ayırıcı tabakadaki küçük hatalar seçiciliğin büyük oranda düşmesine neden olur.

Bir membranın ticari olarak kullanılabilmesi için beklenen gaz geçiş hızı ve seçicilik değerleri Çizelge 1 de verilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi membranlar belirli bir kapasite aralığında ve saflaştırma oranında ekonomik olmaktadır. Bugün için gaz ayırım membranları 40000 - 5.5*10⁶ m³/gün kapasiteli, yüksek saflık gerektirmeyen sistemlerde kullanılmaktadır (Zolandz ve Fleming, 1992)

2.3. Pervaporasyon

Son dönemde kimya endüstrisinde pervaporasyon etkin bir ayırım süreci olarak görülmeye başlanmıştır. Ekonomik, verimli ve işletilmesinin kolay olması nedeniyle özellikle etanol, isopropanol ve etilenglikol gibi organiklerin susuzlaştırılmalarında kullanılmaktadır.

Pervaporasyonda beslemenin yalnızca membrandan geçen kısmı buharlaştığından enerji gereksinimi düşüktür. Sistem basit bir vakum pompası ile çalıştırılabilir ve ilk yatırım maliyeti göreceli olarak azdır.

Pervaporasyon diğer membran süreçlerinden beslemenin sıvı, ürünün ise buhar fazlarında olmaları nedeniyle ayrılır. Diğer membran süreçlerinde faz değişimi olmaz. Etanol susuzlaştırılması süreçlerinde ticari membranlar için beklenen geçiş hızı 1-10 kg/m² s arasında, seçicilik ise 150 ve üzerindedir. Pervaporasyonla % 0,1-10 (ağırlıkça) arasında su içeren organiklerin susuzlaştırılmaları ekonomiktir. Daha yüksek su içeren beslemeler için damıtma veya özütleme (extraction) ekonomik olurken, % 0.1'in altında su içeren beslemeler için adsorpsiyon daha ekonomik olmaktadır. Çizelge 2 de pervaporasyon ile susuzlaştırma süreçlerinde elde edilmiş bazı seçicilik ve su akısı değerleri verilmektedir.

Çizelge 1. Ticari Membranlarda Beklenen Gaz Geçiş Hızı (mmol/ m² s bar)
ve Seçicilik Değerleri (Zolandz ve Fleming, 1992)

Ayırım Süreci	Beklenen Değerler
Hidrojen Ayırımı	
Hidrojen geçiş hızı	10-170
Hidrojen/Metan seçiciliği	30-50
Karbondiyoksit ayırımı	
Karbondiyoksit geçiş hızı	3-7
Karbondiyoksit /Metan seçiciliği	5-30
Hava Ayırımı	
Oksijen geçiş hızı	2-85
Oksijen /Azot seçiciliği	3-7

Çizelge 2. Organiklerin Susuzlaştırılmaları Amacıyla Kullanılan Bazı Pervaporasyon Membranlarının Seçicilik ve Su Akısı Değerleri (Fleming ve Slater, 1992)

Organik	Beslemedeki Su Derişimi (% Ağırlıkça)	Seçicilik*	Su Akısı (kg/m ² s)
i-Butanol	8.4	1201	1.920
THF/Benzen	0.255	805	0.082
Ksilen	0.04	5799	0.025
Metanol	5.1	58	0.229
Metanol/BTK**	1.1	1823	0.258
PFP	4.2	22787	1.088
n-Butanol	14.1	142	4.220
Etanol/Benzen	1.41	929	0.107
MEK	4.0	3976	0.907

* Pervaporasyon sistemlerinde seçicilik şu formülle tanımlanır:

$$\alpha = \frac{(Y_A / Y_B)}{(X_A / X_B)} \quad Y_A, Y_B, A \text{ ve } B \text{ kimyasallarının ürünlerdeki } X_A, X_B \text{ ise beslemedeki kütle oranlarıdır}$$

** BTK: Benzen, toluen, ksilen

2.4. Membran Modülleri

Membranlar tabaka, tüp ve fiber olmak üzere üç temel geometride hazırlanmaktadır. Bu geometriler daha az hacim kaplayacak modüller haline getirilirler. Polimerik membran tabakaları bir tüpün çevresine üst üste sarılarak sarımlı membranlar olarak üretilebilirler. Tüp geometrisinde hazırlanmış membranlar monolitler halinde hazırlanırlar. Fiber membranlar ise bir uçlarından körlenerek demetler halinde kullanılırlar. Böylelikle küçük hacimler içerisinde büyük alanlar elde edilebilmektedir. Ticari olarak kullanılan bir metre uzunluğunda ve 20 cm. çapında bir modül bir milyondan fazla fiber içerebilir (Seader ve Henley, 1998).

Seramik membranlar genellikle monolit geometrisinde üretilmektedirler. Bu geometride sıkışık bir alana birçok tüp yerleştirilebildiği gibi, besleme akışının tüplere paralel olması nedeniyle membranın kullanımı sırasında ortaya çıkan tıkanma (fouling) sorunu da azalmaktadır.

2.5. Döngülü Sistemler

Membran modüllerinin seri veya paralel çalıştırıldığı, geri dönüşler içermeyen sistemler tek basamaklı membran sistemleridir. Bu sistemlerin ayırma kapasiteleri membranın seçiciliği tarafından belirlenir. Bir membran kümesinden daha yüksek düzeyde ayırım sağlanabilmesi için geri döngülü sistemler kullanılmalıdır. Bu sistemler tipik damıtma, özütleme vs. kolonlarına benzerler. Besleme genel olarak sistemin ortaya yakın bir modülüne girer. Membranlardan geçen kısım (ürün) zenginleştirme bölümüne giderken kalan, sıyırma (stripping) bölümüne gider. Döngülü sistemlerde ayırım, membranların özelliklerinin yanı sıra modüllerin sayıları ve geri döngü oranı ile belirlenir.

2.6. Membran Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler

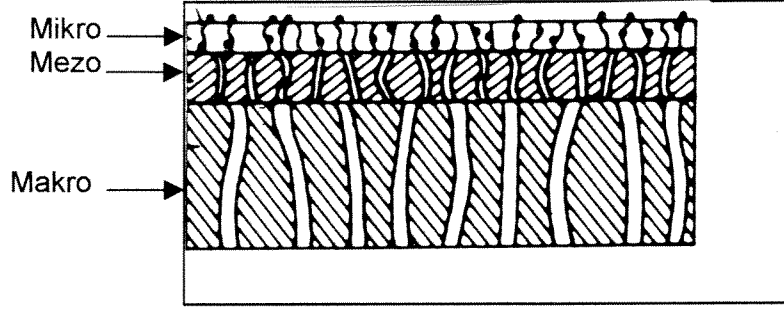
Membranların büyük bölümü doğal veya sentetik polimerlerden üretilmektedirler. Kullanılan doğal polimerler arasında kauçuk ve selüloz sayılabilir. 1930'lu yıllardan itibaren sentetik polimerler geliştirilmeye başlanmıştır.

Polimerik malzemelerin yanı sıra seramikler ve metaller de membran hazırlanmasında kullanılmaktadır. Seramik malzemelerin bu alanda kullanılmaya başlanmaları oldukça eskidir; 1940' lı yıllarda uranyum zenginleştirmesine yönelik olarak kullanılmışlardır. Polimerik membranların hızlı gelişimi inorganik malzemelerin membran hazırlanmasındaki kullanımlarını büyük oranda yavaşlatmıştır. Bugün inorganik membranlar polimeriklerin kullanılmadığı yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bundaki en önemli etken polimeriklerle karşılaştırıldıklarında inorganiklerin çok pahalı olmalarıdır. Seramik membranların bir metrekaresi 500-650 USD arasında değişirken polimerikler için bu rakam 25-65 USD arasındadır (Goldsmith,1988). Ayrıca seramik membranlarda ulaşılabilen en küçük gözenek çapı, gaz molekülleri gibi küçük kinetik çapa sahip moleküllerin etkin ayırımı için aşırı büyük kalmaktadır.

Bununla birlikte polimerik malzemelerin yüksek sıcaklıkta kullanılmaması seramik membranlar üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Zeolit membran hazırlama çalışmalarının çoğunda da seramikler destek olarak kullanılmaktadır. Ayrıca zeolit membran hazırlanması amacıyla bu çalışmada uygulanan yöntemin bir çok basamağı, seramik membran hazırlama yöntemleri ile benzerlikler göstermektedir. Bu nedenlerden dolayı seramik membranların yapıları ve hazırlanmalarında kullanılan teknikler raporun izleyen bölümünde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

2.6.1. Seramik Membranlar

Seramik membranlar genellikle destek, mezo gözenekli ara tabaka ve mikro gözenekli üst tabaka olmak üzere üç kattan oluşur. Tipik bir seramik membranın şematik gösterimi Şekil 3 de gösterilmektedir. IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre çapları 50 nm den büyük gözenekler makro, 2-50 nm arasında olanlar mezo ve 2 nm den küçük olanlar da mikro gözenekler olarak tanımlanmaktadır (Grosgeat vd., 1991). Makro gözenekli tabaka membranın fiziksel dayanıklılığını sağladığından kalındır. Membranın seçiciliğini etkilemeyen bu tabakanın yüksek geçirgenliğe sahip olması için makro gözenekli olması gerekir. Seramik membranlardaki ayırım en üstteki mikro gözenekli tabaka tarafından gerçekleştirilir. Bu tabaka olabildiğince ince ve deliksiz olmalıdır. Hazırlanması



Şekil 3. Tipik Bir Seramik Membranın Şematik Gösterimi

sırasında nanometre boyutunda tanecikler kullanılmaktadır. Bu iki tabaka arasında bulunan mezo gözenekli tabaka ise mikro gözenekli tabakanın hazırlanmasında kullanılan nanometre boyutundaki taneciklerin desteğin makro gözeneklerini doldurmasını, dolayısıyla membran geçirgenliğinin düşmesini engellemek amacıyla kullanılır.

2.6.1.1. Makro Gözenekli Desteğin Hazırlanması

Destek, membrana fiziksel dayanıklılık sağlamak amacıyla kullanılan bir tabakadır. Makro gözenekli bu tabaka membranın en kalın tabakasıdır. Genel olarak ekstrüzyon ve basınçla şekillendirme olarak iki yöntemle hazırlanır (Kingery, 1960). Ekstrüzyon genellikle tüp şeklinde ve çok kanallı geometrilerin hazırlanmasında kullanılır. Bu tip geometriler tıkanma (fouling) sorununu azalttığından sıvı ayırımında yaygın olarak kullanılırlar (Chan ve Browtein, 1991).

Düz, disk biçiminde destekler ise basınç altında şekillendirme ile hazırlanırlar. İdeal olarak boyut dağılımı dar ve düzgün gözenekler elde edilebilir. Bunun için taneciklerin tekdüze boyutta ve küresel olmaları ve de heksagonal geometride yerleşimleri gerekmektedir. Gerçek durumda ise tanecikler % 30-40 gözeneklilik (porosity) verecek şekilde karmaşık bir biçimde yerleşirler. Destek hazırlama kısmı seramik membran hazırlama sürecinin en iyi bilinen bölümüdür.

2.6.1.2. Mezo Gözenekli Tabakanın Hazırlanması

Gaz ayırımına yönelik membranlarda bu tabaka, mikro gözenekli üst tabakanın hazırlanması sırasında kullanılan küçük taneciklerin desteğin gözeneklerini doldurmalarını engellemek için oluşturulur. Mezo gözenekli tabakanın hazırlanmasında porselen sanayiinde yaygın olarak uygulanan daldırma (slip casting) yöntemi kullanılır (Uhlhorn vd., 1992 (1)). Bu yöntem destek üzerinde ince bir seramik tabaka oluşturulması temeline dayanır. Bu amaçla makro gözenekli destek özel bir bulamaç içerisine daldırılır. Kullanılan bulamaç seramik tozu, organik veya inorganik bağlayıcı, yağlayıcı ve sudan oluşur (Larbot vd., 1988). Daldırma sürecinde kullanılan seramik tozun tanecik boyutu destek için kullanılanlardan daha küçüktür. Kalınlığı 10-100 µm arasında değişen bu tabakanın

hazırlanmasında en kritik basamak kurutma basamağıdır. Tabakadaki çatlakların çoğı bu süreçte oluşur.

2.6.1.3. Mikro Gözenekli Tabaka

Ayrırmanın gerçekleştiğı bu tabaka membranın en önemli tabakasıdır. Membranın etkin bir ayırma sahip olabilmesi için bu tabakanın gözeneklerinin küçük, gözenek boyut dağılımının dar olması gerekir. Tabakanın gözenek boyu ve dağılımı bu tabakayı hazırlamak için kullanılan taneciklerin boyu ve boyut dağılımı tarafından belirlenir. Dolayısıyla mikro gözenekli bir tabaka benzer boyutta taneciklerle hazırlanabilir. Organik membranların mikro gözenekli yapısına benzer seramik yapılar hazırlanması amacıyla sol-jel olarak adlandırılan bir yöntem geliştirilmiştir (Klein ve Gallagher, 1992). Bu yöntemle nanometre boyutunda tanecikler hazırlanabilmekte, bu taneciklerle 10 nm den küçük gözeneklere sahip, mikron kalınlığında tabakalar hazırlanabilmektedir (Lin ve Burgraaf, 1991). Sol-jel tekniğı seramik membranların kütsel üretimine olanak sağlamıştır (Chan ve Brownstein, 1991).

Sol-jel yöntemi ile membran hazırlamada iki yol takip edilmektedir. Birinci yol kolloid süspansiyonlardan çöktürme temeline dayanır. Ana basamak organik tuzların veya sulu metal oksitlerin bir elektrolit yardımı ile peptitleştirilmeleridir. Peptitleştirme karışıma asit veya alkali eklenmesi ile yapılır. Sol olarak adlandırılan bu karışımın kararlılığı taneciklerin boyut ve derişimlerine, çözücünün dielektrik sabitine ve ortamın pH'sine bağlıdır. Parçacıkların zeta potansiyelleri ortam pH'sinin kuvvetli fonksiyonudur. Ortamın pH'si eşelektrik noktasına yakın ise sol kararlı olamaz ve yığışma (agglomeration) başlar.

Desteğın uyguladığı kapiler kuvvet sonucunda sol, destek gözeneklerine doğru hareket eder. Kolloid tanecikler çözücüden (genellikle çözücü sudur) daha yavaş hareket ettiklerinden gözenek ağızlarında birikmeye başlarlar (Aguado ve Grekorkiewitz, 1996). Bu tanecikler birbirleriyle bir ağı kurup jel oluşturuncaya dek hareketlidirler. Bu noktadan sonra tanecikler sabitleşir ve tabaka dışa doğru kalınlaşmaya başlar (Hyun ve Kang, 1994).

Mikro gözenekli bir tabakanın hazırlanabilmesi için yüzeyde oluşan jelin yoğun olması gereklidir. Jelin yoğun olması ise karışımın (sol) kararlı olmasına bağlıdır. Bu durumda tanecikler birbirlerini iterler ve yığışma engellenir. Tanecikler

en yoğun yapı oluşuncaya dek hareket ederler (Larbo vd., 1988). Kolloid çöktürme yolu ile en yaygın olarak alumina tabakalar hazırlanmaktadır (Galan vd., 1992).

Sol-jel yönteminde takip edilen ikinci yol moleküler birimlerin polimerleştirilmesine dayanır. Bu yolun ana basamakları alkoksitlerin hidrolizi ve kondensasyon polimerizasyonudur. Kolloid çöktürülmesi yöntemi ile en düşük üç nm çapında gözenekler elde edilirken, Sol-jel yöntemiyle daha küçük gözeneklere sahip tabakalar hazırlanabilmektedir (Uhlhorn vd., 1992 (1)). Moleküler birimler kolloid taneciklerinden daha küçük olduklarından, daha küçük gözenekler oluştururlar. Tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılarak hazırlanan silika tabakada gözenek çapı yaklaşık 0,5 nm olarak ölçülmüştür (de Vos ve Verweij, 1996). Diğer hazırlama yolunda olduğu gibi bu yolda da karışımın kararlılığı yoğun bir jelin eldesinde önemlidir.

Jelin yoğunluğunun yanı sıra, desteğin gözenek çapı, kurutma ve kalsinasyon süreçleri membran etkinliğini önemli ölçüde etkiler. Desteğin gözenek çapı çok büyük ise kolloid tanecikler bir tabaka oluşturamaz, desteğin gözeneklerini doldururlar (Hsieh vd., 1991). Bu da mikro gözenekli tabaka kalınlığının destek içerisinde aşırı artmasına ve membranın geçirgenliğinin büyük ölçüde düşmesine neden olur. Desteğin gözenek çapının kolloid taneciklerden yaklaşık on kat daha büyük olması önerilmiştir (Larbot vd., 1990).

Kurutma sırasında çatlamaların engellenmesi ve tekrarlanabilir özelliklerde membranların üretilmesi için genellikle sol içerisine polivinilalkol gibi organik malzemeler katılır (Larbot vd., 1988). Bunlar kurumayı yavaşlatıkları gibi tanecikler arasında köprüler de oluştururlar.

Sol-jel yöntemi ile herhangi bir destek kullanılmaksızın da ince tabakalar hazırlamak mümkündür. Fakat bu tabakalar membran olarak kullanılabilecek fiziksel dayanıklılığa sahip değildir (Yang vd., 1996; Klein ve Gallagher, 1988).

Sol-jel ile hazırlanan tabakaların gözenek çapı birçok gazın etkin bir ayrımı için yeterince küçük değildir. Böylesi bir durumda hem gözenek çapını küçültmek, hem de gözenek yüzeylerini bazı gazların diffüzyonunu hızlandıracak şekilde değiştirmek amacıyla gözeneklerin çeperleri çeşitli kimyasallarla kaplanır. Gözenek yüzeylerinin β -SiC ile kaplandığı gözenekli cam membranın He/SF₆ seçiciliğinin kaplanmamış membranlarla karşılaştırıldığında arttığı görülmüştür (Aguado ve Grekorkiewitz, 1996). Benzer başka bir çalışmada gözenekli cam içerisinde tepkimeye sokulan SiH₄ gazı ile gözenek cidarları SiO₂ ile kaplanmış, membranın

hem gözeneklerinin küçülmesi hem de yüzey yapısının değişmesi sonucunda hidrojen/azot seçiciliği büyük oranda artmıştır (Gavalas vd., 1989).

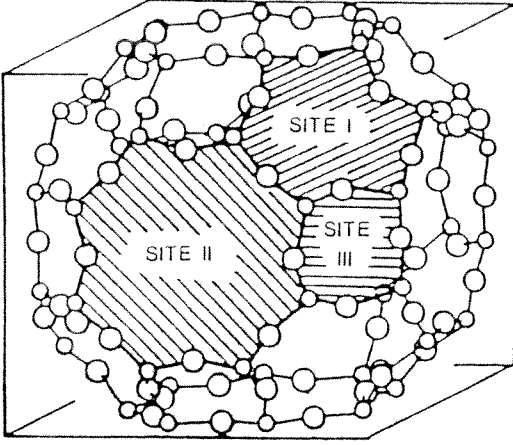
Membran seçiciliğini arttırmaya yönelik bu tür çalışmalarda gözenek tıkamak için kullanılacak malzeme ile destek malzemesinin birbirlerine uyumu önemlidir. Bu iki malzeme uyumlu olmadıklarında tıkama amacıyla kullanılan malzeme gözenekler içerisinde homojen olarak dağılmaz, büyük tanecikler (cluster) oluşturur. Yüzey değişiklikleri sonucunda geçirgenliğin büyük oranda düşerken seçicilikte önemli bir ilerleme sağlanmadığı durumlarda böylesi bir süreç söz konusudur (Grosgeat vd., 1991, Uhlhorn vd., 1992(3)).

2.7. Zeolitler ve Zeolit Membranlar

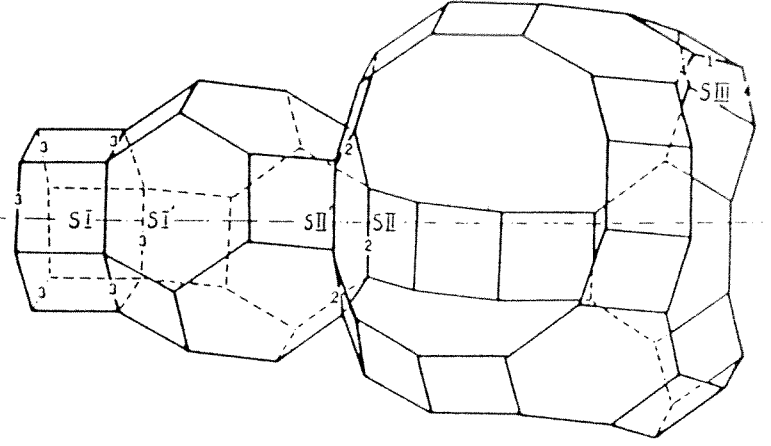
2.7.1. Zeolitlerin Özellikleri ve Kristal Yapıları

Zeolitler geniş bir mineral grubudur. Alkali ve/veya toprak alkali metalleri içeren aluminosilikatlardır. Molekül eleme özelliğine sahip olduklarından adsorban veya tezlendirici olarak kullanılmaktadırlar. Yüksek iyon değiştirme özelliklerinden dolayı da deterjan sanayinde büyük miktarlarda kullanılırlar.

Zeolitler AlO_4 ve SiO_4 tetrahedronlarının oluşturduğu üç boyutlu bir yapıdır. Oksijen atomları köşelerde bulunur ve iki tetrahedron tarafından paylaşılır (Barrer, 1982). Bu tetrahedronlar birincil yapı taşları olarak adlandırılırlar. Bunlardan oluşan dört ve altılı halkalar ikincil yapı birimleri olarak adlandırılırlar. Şeki 4.a da zeolit A ve zeolit X'in ikincil yapı birimleri olan dört ve altılı çift halkalar gösterilmektedir. İkincil yapı birimlerinin bir araya gelmeleri sonucunda ise Şekil 4.b de görülen β kafesleri oluşur. Zeolit A kristalleri β kafesleri ve dörtlü çift halkalardan oluşurlar. Şekil 5.a da zeolit A kristallerini oluşturan bir kafesin şematik gösterimi verilmiştir. β kafesleri ve dörtlü çift halkalar arasında kalan bölüm α kafesi olarak adlandırılır. Zeolit A'nın bir α kafesi içerisinde katyon yoğunluklarının farklı olduğu üç bölge bulunur. Bu bölgeler Şekil 5.a da belirtilmişlerdir. Na-A (sodyum katyonlarına sahip zeolit A) nın içerdiği 12 adet soyum iyonundan sekizi birinci kalan dördü ise ikinci bölgede bulunur. Zeolitlerin içerdiği katyonlar bütün olarak veya belli oranda diğer katyonlarla tersinir olarak değiştirilebilirler.

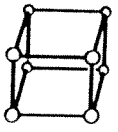


a

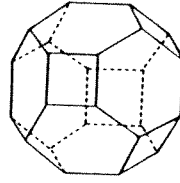
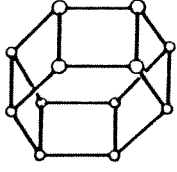


b

Şekil 4. (a) Zeolit A'nın (dörtlü çift halka) ve Zeolit X'in (altılı çift halka) İkincil Yapı Birimleri, (b) β Kafesi



a



β

b

Şekil 5. (a) Zeolit A ve (b) Zeolit X'in Hücre Yapıları

β kafeslerinin altılı çift halkalarla birleşerek oluşturdukları yapı zeolit X hücre yapısıdır. Şekil 5.b de gösterilen bu yapıda içeride kalan α kafesi 29 kenarı olan bir boşluktur. Zeolit A da Si/Al oranı 1 iken zeolit X te bu 1-1.5 arasında değişir. Daha yüksek Si/Al oranına sahip zeolit X topolojisindeki kristaller zeolit Y olarak adlandırılmaktadır. Zeolit X (veya Y) en geniş pencere çapına ve boşluk hacmine sahip zeolittir.

2.7.2. Zeolitlerin Aktivasyonu

Doğal zeolitlerin yanı sıra zeolitler yapay olarak ta üretilmektedir. Zeolit A ve X üretimi genellikle Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 ve H_2O sisteminde hazırlanan bir jelin 70-120°C gibi göreceli olarak düşük sıcaklıklarda kristalleştirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. MFI tipi zeolitlerin sentezinde bu malzemelerin yanı sıra organik şablon molekülleri de kullanılmaktadır. Bu tip zeolitlerin üretimi genellikle diğerlerinden biraz daha yüksek sıcaklıklarda (150-300°C) yapılmaktadır. Sentez sonunda sistemde bulunan Al_2O_3 ve SiO_2 bir önceki bölümde anlatıldığı gibi kristalin yapı taşlarını oluştururken, Na_2O , H_2O ve organik şablon molekülleri kristal içi boşluklarda bulunurlar. Katyonlar diğer katyonlarla değiştirilebilir. Kristalde bulunan su çok kuvvetli adsorplandığından ancak 200-300°C gibi yüksek sıcaklıklarda tamamen çıkarılabilir. Şablon molekülleri ise kristallerin pencere çaplarından daha büyük olduklarından ancak yüksek sıcaklıklarda (400-600°) parçalanarak kristallerden çıkabilirler. Su ve organik şablon moleküllerinin zeolit kristalleri içerisinden çıkarılmaları süreci zeolitlerin aktivasyonu olarak tanımlanmaktadır. Kristal boşluklarında bulunan su ve organik şablon molekülleri diğer moleküllerin zeolit kristalleri içerisine girmelerini engellediklerinden, zeolitlerin adsorban, tezlendirici veya membran olarak kullanılabilmesi, ancak bu moleküllerin kristallerden çıkarılması sonrasında olabilir. Bu nedenle zeolitlerin aktivasyonu, yani içerdikleri bu moleküllerin kristaller içerisinden çıkarılması membran hazırlama sürecinde önemli bir basamaktır.

Zeolit A kübik kristal yapıya sahip olup sulu zeolit A'nın birim hücre sabiti 24.61 Å, hücre hacmi ise 14905 Å³ tür. Şekil 5.a da gösterilen bölgelerdeki Si-O-Al açıları, I. bölgede 145.5°, II. bölgede 159.5° ve III. bölgede 144.1° dir (Szostak, 1992). Aktive edilerek kristalleri içerisindeki suyu çıkarılmış zeolitlerin birim hücre sabiti 24.555 Å a, birim hücre hacmi ise 14805.4 Å³ e düşmektedir (von Ballmoos,

1996). Bu değerlere göre zeolit A kristalleri aktivasyon sırasında hacimce %0.67 oranında bir küçülmeye uğramaktadırlar. Bu küçülme, kristal içerisinde bulunan bölgelerdeki açılırları farklı oranlarda etkilemektedir. Aktive olmuş bir zeolit A kristalinin Si-O-Al açısı I. bölgede 145.1°, II. de 165.6° ve III. de 145.5° dir. Özellikle II. bölgedeki açı önemli oranda artmaktadır.

Sulu zeolit X' in , birim hücre sabiti 25.028 Å, birim hücre hacmi ise 15675.5 Å³ olan kübik bir kristaldir. Tamamen doymuş bir zeolit X'in birim hücresi içerisinde 20 adet hareketli Na(H₂O)₆⁺ iyonu vardır (Zsostak, 1992). Zeolit aktive edildikçe bu sayı düşer. Aktive olmuş zeolit X kristalinin birim hücre sabiti 25.099 Å, birim hücre hacmi ise 15811.4 Å³ tür. Zeolit X, zeolit A'nın tersine aktivasyon sırasında genişlemektedir. Aktivasyon ile birim hücre hacmi % 0.85 oranında artmaktadır.

Zeolit kristalleri içerisinde su molekülleri katyonlar çevresinde toplanarak kümeler oluştururlar. Bu kümeler diğer moleküllerin kristal boşluklarına girmesini engeller. Zeolit içerdiği suyu kaybettikçe bu kümelerin sayısı azalır, diğer moleküllerin boşluklara girebilme olasılıkları artar. Kristallerin içerdiği su miktarının yanı sıra katyon tipi de zeolitin adsorplamasında etkilidir. Toplam adsorplayabileceği nemin yarısı oranında su içeren Na-A hemen hiç oksijen adsorplayamazken, aynı miktarda su içeren Ca-A'nın n-bütan adsorpsiyonu yarıya bile düşmemektedir (Breck, 1974).

Aktivasyon sırasında boyut değişimi yalnızca zeolit A ve X'e özgü bulgular değildir. Diğer zeolitler de benzer değişimleri göstermektedirler. Kristalleri içerisinde bulunan organik şablon moleküllerin bozunma sıcaklığına kadar ZSM-5 kristalleri bir genişleme gösterirken, bozunmanın başlaması ile birlikte büzüşmektedirler. Yeniden oda sıcaklığına döndürülmüş bu kristallerin net olarak büzöldükleri, kristal parametrelerinin küçüldüğü saptanmıştır (Geus ve van Bekkum, 1995). Ayrıca zeolit P gibi bazı fazlar 100°C'in altında kristal yapılarında değişimler gösterirler (Breck, 1974). Oluşan değişime bağlı olarak (kübik formdan tetragonal forma geçmek gibi) kristaller küçülüp büyüebilirler. Zeolit P de durum küçülme yönündedir (Dong ve Lin, 1998).

2.7.3. Zeolit Membranlar

2.7.3.1. Zeolit Membranların Hazırlanması

Zeolitler, önceki bölümde anlatılan kristal özelliklerinden dolayı kimya sanayiinde adsorban ve tezlendirici olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon kesikli bir süreçtir. Zeolit membranların üretimi ayırım sürecini sürekli kılacaktır. Isıl, kimyasal ve mekanik dayanıklılıklarının yanı sıra tek gözenek çapına sahip olmaları, bu gözenek çapının da iyon değişimi ile ayarlanabilmesi nedeniyle zeolitler membran hazırlanmasında önemli potansiyel malzemeler olarak görülmüşlerdir. Zeolitlerin su-severliği $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile önemli ölçüde değişir. Zeolit A, X gibi aluminaca zengin zeolitlerin kristal içi boşlukları su ile dolu iken, silikalitin gözeneklerinde hemen hemen hiç su molekülü bulunmaz. Ayrıca değişik $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip olabilen ZSM-5 gibi zeolit kristallerinin su severliği $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ile değişirken kristal yapılarında (pencere çapı, birim hücre sabiti vs.) belirgin bir farklılık oluşmaz. Bu özellik, zeolitlere farklı şartlarda kullanılabilme esnekliği sağlar. Birçok tepkimede zeolitler tezlendirici olarak kullanılırlar. Dolayısıyla ayırıcı membranların yanı sıra membranlı tepkime kaplarının (membrane reactors) hazırlanmasında da potansiyel malzemeler olarak görülmektedirler.

Ancak zeolitler bilinen yöntemlerle genellikle 1-10 μm boyutlarında toz olarak üretilmektedirler. Kristal büyütme çalışmalarıyla ulaşılabilen zeolit tek kristal boyutu en uygun şartlarda bile 1 mm nin altında kalmaktadır.

Zeolitlerin molekül eleği özelliğinden membran uygulamalarında yararlanmak amacıyla zeolit malzemeyi polimerik matris içersine yerleştirme çalışmaları yapılmıştır (Hennepe vd., 1993; Süer vd., 1994). Polimerik membranlarda zeolit katkısı kullanılarak MeOH/toluen ayırımında gerek geçirgenliğin gerekse seçiciliğin artırılması sağlanmıştır (Boom vd., 1984). Böylesi bir yöntemde beklenen, zeolit kristallerinin içinden geçebilen moleküllerin membrandan daha hızlı geçmeleridir. Zeolit katılmasıyla, membranların seçicilik ve geçirgenliklerinde bir iyileşme görülmesi, polimerin geçirgenliğinin zeolitinkinden düşük olmasına ve zeolit kristalleri ile polimerin birbirlerine çok iyi şekilde tutunmalarına bağlıdır. Ters durumda, polimerle kristaller arasında boşluklar kalmakta, gaz molekülleri de büyük oranda bu boşluklardan geçmektedirler. Polimerik malzeme ile zeolit arasında uyumsuzluk olmasa bile ana yapının polimer olması nedeniyle polimerik

membranlar için varolan ısı dayanaklılığın düşük olması sorunu, zeolit dolgu membranlarda da ortadan kalkmamaktadır.

Son yıllarda geliştirilen diğer bir yöntem de seramik destekler üzerinde zeolit tabakalar oluşturulması yöntemidir. Çatlak ya da iğne deliği içermeyen ince bir zeolit tabakasının bir destek malzeme üzerinde büyütülmesi sağlanabilirse, molekülleri boyut ve biçimlerine göre ayırabilecek bir membran malzemesi üretilmiş olacaktır (Yan vd., 1995 (1)). Membran hazırlanmasına yönelik olarak seçilen destekler genellikle alumina (Geus vd., 1992; Jia vd., 1994) ve paslanmaz çeliktir (Jansen, 1994; Sano vd., 1991). Bunların yanı sıra zeolit tabakaların silisyum (Jansen vd., 1993), çeşitli metaller (Mintova vd., 1996) ve polimer (Jansen, 1994; Sano vd., 1991) gibi farklı destekler üzerinde büyütülmesi çalışmaları yapılmıştır.

Bir destek tabakası üzerinde büyütülen zeolit filminin membran olarak kullanılabilmesi için herhangi bir çatlak veya iğne deliği içermemesi gerekmektedir (Sano vd., 1994(1); Matsukata vd., 1994). Bu nedenle oluşturulan zeolit tabakaların tek kristal özelliği taşıyacak biçimde sürekli olması önem taşımaktadır (Tsikoyiannis ve Haag, 1992). Tabakanın kesintisiz olmasını belirleyen en önemli değişkenler kullanılan destek ve tepkime şartlarıdır. Bazı durumlarda tek bir kaplama kesintisiz bir tabaka hazırlamak için yeterli olmamaktadır. Tabakada varolan iğne delikleri desteğin birkaç kez kaplanmasıyla ortadan kaldırılmaktadır (Dong ve Lin, 1998).

Oluşan zeolit tabakanın desteğe kuvvetle tutunduğu düşünülmektedir. Tabakaların aktivasyon sonrasında da desteğe yapışık kalmaları bu düşünceyi güçlendirmektedir (Jia vd., 1994). Destek ve oluşan tabakanın OH- grupları ile birbirlerine tutundukları belirtilmektedir (Jansen vd., 1994).

Molekül eleği özelliğine sahip bir zeolit membran hazırlanabilmesi için destek üzerinde zeolit kristallerinden kesintisiz bir tabaka oluşturulmalı, ve membran bu tabakada herhangi bir çatlak oluşturulmadan aktive edilmelidir. Zeolit membran hazırlanmasına yönelik çalışmalarda çoğunlukla MFI tipi zeolitler (Galan vd., 1992; Goldsmith, 1988) kullanılmıştır. Bu membranların geçirgenliğe sahip olabilmeleri için kristallendirme sonunda kristal içi boşluklarda kalmış olan organik moleküllerin aktivasyonla çıkarılmaları gerekmektedir. Sentezden hemen sonra test edilen membranlarda herhangi bir geçirgenlik görülmezken, aktivasyon sonunda membranların geçirgenlikleri zaman zaman çok yüksek, seçicilikleri ise çok düşüktür. Bu da aktivasyon sırasında çatlakların oluştuğunu göstermektedir. Oluşan çatlaklar zeolit membran hazırlanmasında karşılaşılan ve membranların etkinliğini düşüren önemli bir sorundur (Jia vd., 1993).

Aktivasyon sırasında oluşan çatlamların zeolit tabaka ile desteğin ısı genleşmelerinin farklı olması nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmüştür. Dolayısıyla sorunu gidermek için desteksiz zeolit tabakalar hazırlanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla zeolit tabakasının PTFE benzeri polimer destekler üzerinde büyütülmesi (Boom vd., 1994; Jia vd., 1994) çalışmaları yapılmıştır. Kristallenme sonrası, tabaka polimerden mekanik yollarla ayrılmaktadır. Fakat bu yöntemle elde edilen zeolit tabakaların membran olarak kullanılabilen fiziksel dayanıklılıkları olmamaktadır.

Destek ve ayırıcı tabakanın zeolitten oluşması ısı genleşme farklılığı nedeniyle oluşan çatlamları ortadan kaldıracaktır. Bu tür yapılar ise önşekillendirilmiş bir katının zeolite dönüştürülmesi ile hazırlanabilmektedir. Uzun yıllardır bilinmekle birlikte önşekillendirilmiş amorf bir katının zeolite dönüştürülmesi membran alanına uygulanmamış bir yöntemdir. Çeşitli geometrik biçimlerde önşekillendirilmiş metakaolinden zeolit A yapılar hazırlanmıştır (Breck, 1974). Adsorban ve tezlendirici amacıyla hazırlanan küçük kaolin küreler ve pelletler hidrotermal tepkime ile zeolite dönüştürülmüşlerdir (Basaldella vd., 1993; 1995). Basaldella vd.'nin karşılaştıkları en önemli sorun hazırlanan amorf küre veya pelletlerin ilk şekillerini kristallendirme boyunca koruyabilmeleri için makro gözeneklere sahip olmalarıdır. Küçük gözenekli küre veya pelletler kristallendirme sırasında dağılmaktadırlar.

2.7.3.2. Zeolit Membranların Gaz Ayırımı ve Pervaporasyon Süreçlerindeki Etkinlikleri

Zeolit membranların hazırlanmasında izlenen basamaklar ve kullanılan malzemeler oldukça benzer olmasına rağmen bu membranların rapor edilmiş gaz geçirgenlikleri arasında önemli farklılıklar vardır. Çizelge 3 te farklı zeolit membran hazırlama çalışmalarında kullanılan destekler, bunların üzerinde oluşturulan zeolit tabakaların tip ve kalınlıkları verilmektedir. Destek malzemesi olarak genellikle alumina kullanılmaktadır. Daha kısıtlı olmakla birlikte paslanmaz çelik destekler de kullanılmıştır. Bunlar dışında kil, seramik gibi desteklerin kullanımı oldukça azdır. Alumina ile zeolit tabakanın birbirlerine kuvvetli bir şekilde tutunabilmeleri (Jia vd., 1994) destek olarak genellikle alüminanın kullanılmasına neden olabilir.

Çizelge 3. Farklı Yollarla Hazırlanmış Zeolit Membranların Oda Sıcaklığındaki Gaz Geçirgenlikleri

Sıra No	Kaynak	Destek	Zeolit	Kalınlık (µm)	Geometri	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Aktivasyon Süresi (saat)	Ölçüm Yöntemi
1	Jia, 1993	Seramik	Silikalit	RE	Disk	400-500	8	Basınç farkı
2	Geus vd., 1992	Kil, zirkonya	ZSM-5	50-80	Disk	400	1	Basınç farkı
3	Matsukata vd., 1994	Alumina	Ferrierit	40	Disk	500	2	Basınç farkı
4	Lovillo vd., 1996	Alumina	Silikalit	2	Disk	750	4	Basınç farkı
5	Dong vd., 1992		ZSM-5	39-46	Disk	500	6	Basınç farkı
6	Yan vd., 1995	Alumina	ZSM-5	10	Disk	500	13	Basınç farkı
7	Nishiyama vd., 1997	Alumina	Morden	20	Disk	500	4	Basınç farkı
8	Nishiyama vd., 1997	Alumina	Ferrierit	40	Disk	500	4	Basınç farkı
9	Vroon vd., 1996	Alumina	ZSM-5	<5	Disk	550	16	W.K.
10	Geus vd., 1993	Kil	Silikalit	50-80	Disk	400	>10	W.K.
11	Bakker vd., 1996	Paslanmaz çelik	Silikalit	50-60	Disk	400	16	W.K.
12	Burgraaf vd., 1996	Alumina	Silikalit	<5	Disk	550	16	W.K.
13	Dong vd., 1998	Alumina	P	15	Disk	40	48	
14	Aoki vd., 1998	Alumina	A	0.4-3.8	Tüp	AE		W.K.
15	Jia vd., 1994	Alumina	Silikalit	10	Tüp	465	8	Basınç farkı
16	Kusakabe vd., 1996	Alumina	ZSM-5	50	Tüp	540	3	W.K.
17	Funke vd., 1996(1)	Alumina	Silikalit	2-10	Tüp	460	8	W.K.
18	Zhang vd., 1996	Alumina	Silikalit	<5	Tüp	550	4	
19	Funke vd., 1996(2)	Alumina	Silikalit	2-10	Tüp	560		W.K.
20	Kusakabe vd., 1997	Alumina	Y	5	Tüp	130	1	W.K.
21	Yan vd., 1997	Alumina	ZSM-5	RE	Disk	500	2	W.K.
22	Yan vd., 1995	Alumina	ZSM-5	10	Disk	500	13	Basınç farkı
23	Yan vd., 1997	Alumina	ZSM-5	10	Disk	500	15	Basınç farkı
24	Gramas, 1998	Alumina	ZSM-5	RE	Tüp	480	8	Basınç farkı
25	Namura, 1997	Paslanmaz çelik	Silikalit	5-10	Disk	500	20	Basınç farkı

Çizelge 3. devam

Sıra No	Gazların Membranlardan Geçiş Hızları (mmol/m ² s bar)													
	N ₂	H ₂	He	CO ₂	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	O ₂	CH ₄	SF ₆	n-C ₈ H ₁₈	i-C ₈ H ₁₈	n-C ₆ H ₁₄		
1	7.6-47.7	23.2	17.4-127.7	13.6-36	0.16-10.4	2.5-16.1								
2	2.7	8.2		3.2	1.2	0.9		3.8						
3	1.96	5.32	3.93	1.23			1.71	2.70						
4	0.04	1.92												
5	47-59													
6	1.09	1.86		2.55	1.11	0.178	0.972							
7	33	83	55	25			30	32						
8	0.22	0.83	0.67	0.08			0.24	0.33						
9*					~1			~1.7						
10*					0.19	0.09		0.4						
11*		20	3	38	4.2	0.072		35	0.005					
12*								4.5						
13		57												
14	~1	~10	~4.8	~1			~2	~2						
15	156	440	267		7.7	2.5								
16	2.5			15										
17	100-250								1-2.5	6	20	73		
18	0.1													
19	200								2.3					
20	1-3			10-30										
21**		0.27			0.27	0.0025								
22	3.16	6.17	4.32				3.67	3.72		7.49	4.41			
23		2.8								0.4	0.012			
24	4-93								0.2-0.5					
25	24		9.8		4.1	0.5			0.3					

* Geçirgenlik birimi: mmol/ m² s; ** Öçümler 185°C ta yapılmıştır; RE: Rapor Edilmemiştir; AE: Aktive Edilmemiştir;
WK: Wicke Kallenbach Düzenegi

Yapılan çalışmaların çoğunda MFI tipi zeolit tabakalar hazırlanmaktadır. MFI tipi zeolitler topolojik olarak benzerlikler gösteren silikalit, ZSM-5 gibi silikaca zengin zeolitlerdir. Bu tip zeolitlerden membran uygulamalarında silikalit yaygın olarak kullanılmaktadır. Zeolit membran hazırlanmasında A, Y, P gibi zeolitler daha az kullanılmaktadır. Silikalitin gözenek çapı endüstriyel öneme sahip gazların ayırımı için uygundur. Ayrıca su-sevmez olması nedeniyle kullanım sırasında atmosfer neminden etkilenmemektedir.

Çizelge 3'de de görüldüğü gibi zeolit tabakaların kalınlıkları birbirlerinden oldukça farklıdır. Tabakalar birkaç mikron ile onlarca mikron arasında kalınlığa sahip olabilmektedirler. Tabakanın ince olması geçirgenliğin artmasını sağlayacağından istenen bir durumdur. Fakat ince zeolit tabakalarında çatlak veya iğne deliği bulunma olasılığı yüksektir.

Kullanılan destekler ve bunlardan üretilen membranlar disk veya tüp olmak üzere iki değişik geometriye sahiptirler. Zeolit membranların hazırlanmaya yeni başlandığı dönemlerde disk geometrisinde destekler kullanılırken son yıllarda tüp şeklinde desteklerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Tüp geometrisinde hazırlanan membranlarla daha yüksek membran alanı / membran hacimi oranı elde etmek mümkündür.

Kristal içi boşluklarda bulunan organik şablon moleküllerinin bu boşluklardan çıkarılabilmesi için, MFI tipi zeolitlerin aktivasyonu genellikle 400-500°C sıcaklıklarda 4-10 saat arasındaki sürelerde gerçekleştirilmektedir. Kristal boşluklarında su bulunan diğer zeolitlerin aktivasyonu ise daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmekte, su molekülleri 200-350°C sıcaklıklarda 2-20 saat arasında yapılan aktivasyon ile çıkarılabilmektedir (Breck, 1974). Çizelgede gösterilen zeolit A hiç aktive edilmeden, P ise 40°C ta 48 saat kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Zeolit Y ise 130°C ta yalnızca bir saat süreyle aktive edilmiştir. Rapor edilen aktivasyon şartları ile zeolit aktivasyonu için önerilen şartlar arasında farklılıklar vardır. Çizelgede verilen koşullarda zeolit kristallerinin yapılarındaki suyun uzaklaşmış olması beklenmemektedir.

Çizelgenin devamında bu membranlarda ölçülen gaz geçiş hızları verilmiştir. Farklı çalışmalarda hazırlanmış membranların geçiş hızları ve seçicilikleri arasında önemli farklılıklar vardır. Örneğin azot geçirgenliği 0.04 ile 250 arasında değişmektedir. Bu çizelgede değerlendirilmemiş kaynaklarda daha farklı sonuçlar da bulunabilir. Bu düzeydeki farklılıkları tabaka kalınlığı ile açıklamak mümkün gözükmemektedir. Derlenen çalışmalarda tabaka kalınlığı ile geçiş hızları arasında

bir ilişki bulunamamıştır. Gerek geçiş hızları gerekse seçicilikler arasındaki farklar aktivasyon basamağında zeolit tabakalarda oluşan farklı boyut ve miktarlardaki çatlaklardan kaynaklanıyor olabilir.

Çizelge 4 te zeolit membranların pervaporasyon uygulamalarından elde edilmiş sonuçlar gösterilmektedir. MFI tipi membranlar bu uygulama öncesinde de aktive edilmektedirler. Gözenekleri içerisinde su bulunan zeolit A membranları ise aktive edilmeden kullanılabilirler. Silikal su-sevmez olduğundan düşük alkol derişimlerinde kullanılırken, su-sever zeolit A membranlar yüksek alkol derişiminde verimli olmaktadır. Bu membranlar alkol susuzlaştırılmasına yönelik süreçlerde gaz ayırımında olduklarından çok daha verimli olarak kullanılmaktadırlar. Gerek seçicilikleri gerekse geçiş hızları Çizelge 2 de örnekleri verilen polimerik membranlardan daha yüksektir. Pervaporasyon membranlarının geçiş hızları sıcaklıkla önemli ölçüde artmaktadır. Zeolitlerin polimeriklere kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılabilir olmaları zeolit membranların bu alandaki diğer bir avantajıdır.

Çizelge 4. Zeolit Membranların Pervaporasyon Yöntemi ile Alkol/Su ayırımındaki Etkinlikleri

Kaynak	Destek	Zeolit	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Aktivasyon Süresi (saat)	Alkol	Besleme alkol yüzdesi	Geçirgenlik (kg/ m ² s)	Seçicilik
Sano vd., 1995	Paslanmaz çelik	Silikalit*	500	20	Etanol	5	0,0534-0,0,843	148-6.1
Sano vd., 1994	Paslanmaz çelik	Silikalit	500	20	Etanol	5	0.76 (60°)	58
Bratton vd., 1992	Paslanmaz çelik	A	AE		Isopropanol	91.3-99.96	5.6-7	427-177
Kondo vd., 1997	Mullite+alumina +kristobalit	A	AE		Etanol	95	2,35 (95°C)	5100
Jafar ve Budd, 1997	Ceramesh	A	AE		Isopropanol	90	~0.8	~7000

* Membran hazırlandıktan sonra yüzeyi silan ile kaplanmış, AE: Aktive Edilmemiştir

3. DENEYSEL

3.1. Membranların Hazırlanması

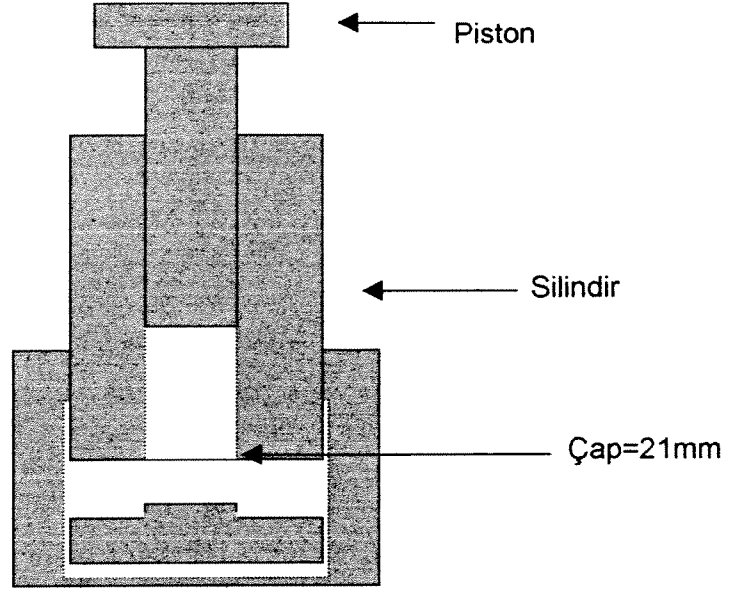
Saf zeolit membranların hazırlanmasının amaçlandığı bu projenin birinci basamağı membranların sentezidir. Bu basamakta öncelikle amorf diskler hazırlanmıştır. Bu amaçla alüminyum hidroksit, sodyum hidroksit, cam suyu ve damıtık su kullanılarak üretilen amorf katı kurutulmuş, öğütülmüş ve şekillendirme öncesinde şartlandırılmıştır. Elde edilen toz basınçla disk biçiminde şekillendirilmiştir ve son olarak kalsine edilmişlerdir. Bu diskler hidrotermal kristallendirme için hazırlanmış olan reaktif karışım içerisinde kristallendirilmiştir. Zeolite dönüştürülen disklerin yüzeylerinde iğne deliklerinin bulunduğu saptanmış ve diskler iki ardışık kristallenmeye daha tabi tutulmuşlardır. Sodyum formunda elde edilmiş olan zeolit A ve X disklerinin bir bölümü iyon değişimi ile kalsiyum formuna dönüştürülmüşlerdir. Sentez basamağının son aşaması zeolit kristalleri içerisindeki su moleküllerinin çıkarılması için disklerin aktivasyonudur.

3.1.1. Zeolit A Membranları İçin Amorf Disklerin Hazırlanması

Merck firmasınca üretilen alüminyum hidroksit, sodyum hidroksit $0.28\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip cam suyu ile damıtık su, hammadde olarak kullanılmışlardır. Zeolit A için molar bileşimi $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ olan sodyum alüminat, alüminyum hidroksitin derişik sodyum hidroksit içerisinde sindirilmesi ile elde edilmiştir. Seyreltilerek molar bileşimi $0.28\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$ haline getirilen cam suyu çözeltisi, sodyum alüminat üzerine eklenmiş ve beyaz bir jelin oluşumu gözlenmiştir. Böylelikle molar bileşimi $2.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ olan bir karışım elde edilmiştir. Zeolit A membranı hazırlanması amacıyla kullanılan bu karışım "karışım A1" olarak adlandırılmıştır. Çizelge 5 te 100 g. "karışım A1" hazırlamak için gereken hammadde miktarları verilmiştir. Bu noktaya kadar uygulanan yöntem tipik zeolit A sentezinde uygulanan yöntemin aynısıdır. Karışımın katı ve sıvı fazları süzülerek ayrılmış, katı pH 8'e düşüncüye dek yıkanmıştır. Bir gece boyunca 110°C ta kurutulmuş olan katı kısım %80 bağıl neme sahip bir ortamda bir gün süresince şartlandırılmıştır.

Çizelge 5. Zeolit Disk Sentezinin Çeşitli Aşamalarında Kullanılan Karışımların Hazırlanması İçin Gereken Hammadde Miktarları (Ağırlık Yüzdesi)

Karışım No	Molar Bileşim	Sodyum Aluminat Çözeltisi			Sodyum Silikat Çözeltisi		
		Al(OH) ₃	NaOH	H ₂ O	Cam Suyu	H ₂ O	
A1	2.5Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .1.7SiO ₂ .150H ₂ O	5.10	5.35	41.05	12.35	36.15	
A2	7.4Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .0.7SiO ₂ .624H ₂ O	1.32	4.95	43.70	1.35	48.60	
A3	8.5Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .0.44SiO ₂ .760H ₂ O	1.09	4.93	44.00	0.68	49.40	
A4	9.9Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .0.2SiO ₂ .876H ₂ O	0.94	4.90	44.19	0.27	49.70	
X1	6.76Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .5.6SiO ₂ .254H ₂ O	2.90	7.75	39.35	22.95	27.05	
X2	58.6Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .33.5SiO ₂ .2493H ₂ O	0.31	7.90	41.76	14.73	35.27	



Şekil 6. Şekillendirme Amacıyla Kullanılan Kalıbın Şematik Gösterimi

Elde edilen toz 127,177 ve 253 MPa basınç altında herhangi bir katkı malzemesi kullanılmaksızın disk biçiminde şekillendirilmiştir. Diskler 21 mm çapında ve 1 mm kalınlığındadır. Şekillendirme amacıyla kullanılan sistem Şekil 6 da gösterilmektedir. Silindir bölümü paslanmaz çelikten üretilmiştir. Diğer kısımlar ise imalat çeliği kullanılarak hazırlanmış ve yüzeyleri krom ile kaplatılmıştır.

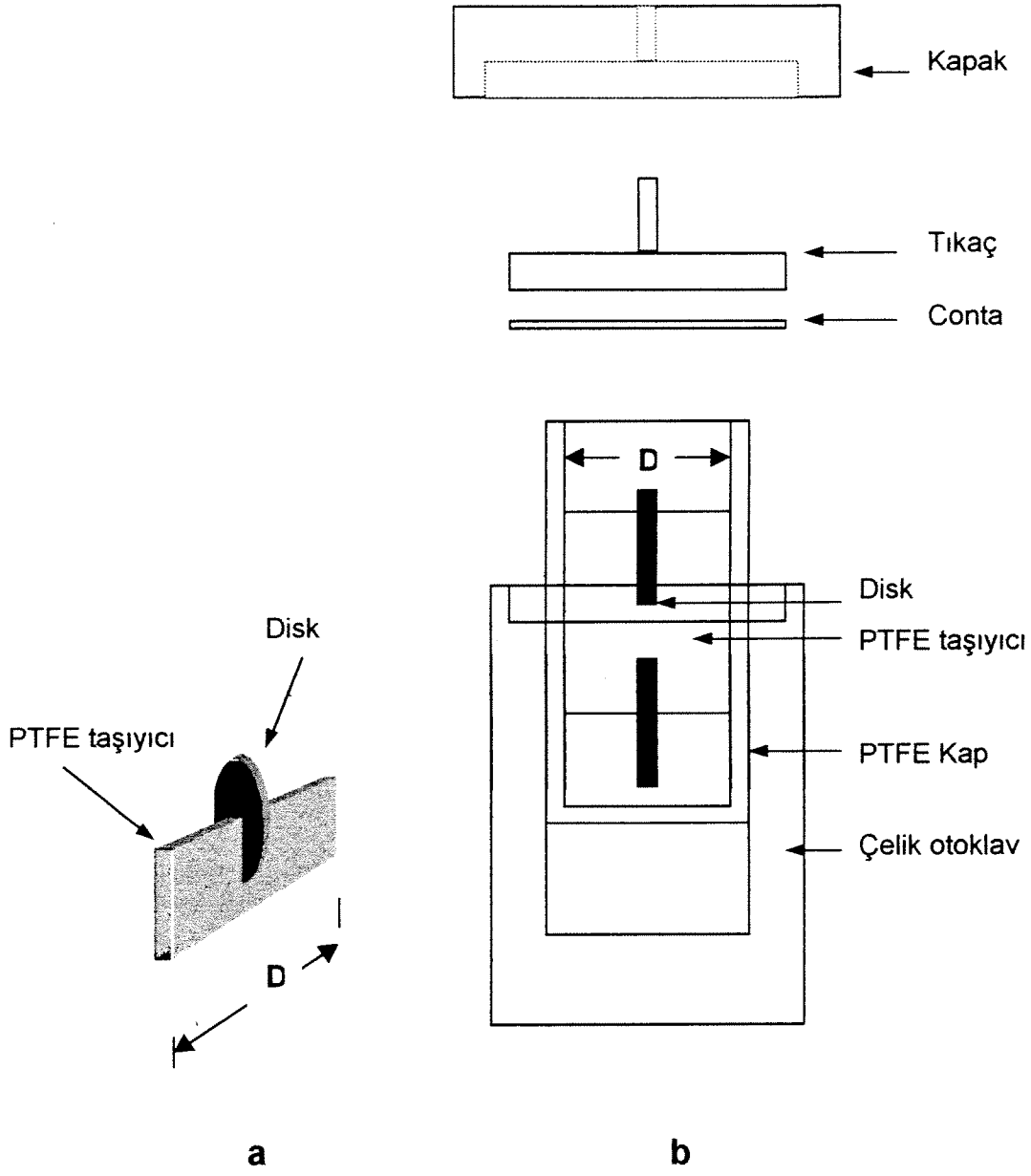
Genişçe bir seramik plaka üzerine birbirlerine deymeyecek şekilde yatay olarak yerleştirilen diskler 600-800°C sıcaklıklarda 1-3 saat süreyle kalsine edilmişlerdir. Önceden belirlenen kalsinasyon sıcaklığına 2°C/dk. ısıtma hızıyla çıkarılmışlar, kalsinasyondan sonra ise fırının içerisinde soğumaya bırakılmışlardır. Fırın sıcaklığı 100°C in altına düştüğünde diskler fırından çıkarılmışlardır.

3.1.2. Kristallendirme

Kristallenme amacıyla kullanılan PTFE taşıyıcı desteklerin ve PTFE kap içeren çelik Morey tipi otoklavların şematik bir görüntüsü Şekil 7 de gösterilmektedir. Kristallenme sırasında diskler otoklavlar içerisinde dik durmaktadırlar. Bu amaçla kullanılan PTFE taşıyıcı desteklerin ve disklerin yerleşiminin görüntüsü Şekil 7.a da gösterilmiştir. Diskler taşıyıcı destekleri ile birlikte otoklavlara yerleştirilmişlerdir.

Molar bileşimi $7.4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{SiO}_2 \cdot 624\text{H}_2\text{O}$ (karışım A2) olan reaktif bir karışım hazırlanmıştır. Bu karışımın hazırlanması için kullanılan hammaddelerin miktarları Çizelge 1 de verilmiştir. Karışım A1'in hazırlanması sırasında olduğu gibi alumina ve silika kaynaklarının birbirlerine karıştırılması sonucunda beyaz bir jelin ortaya çıktığı görülmüştür. Karışım A2, 3200 ddk. dönüş hızında 50 dakika boyunca santrifüjlenmiş ve üstte kalan berrak çözelti kristallenme amacıyla ayrılmıştır.

Otoklavların herbirine iki adet disk yerleştirilmiştir. Santrifüjle elde edilen berrak çözelti disklerin üzerine, 35 ml kapasiteli PTFE içeriklerin yaklaşık %80 i dolacak miktarda dökülmüştür. Sıkıca kapatılan otoklavlar 80°C'a ayarlanmış etüvde üç gün süreyle tutulmuşlardır. Bu süre sonunda etüvden çıkarılan otoklavlar su ile soğutulmuş ve diskler taşıyıcı destekleri ile birlikte çıkarılmışlardır. Bir filtre kağıdı üzerine yatay olarak yerleştirilen diskler pH sekizin altına düşünceye dek yıkanmışlar ve atmosfer şartlarında kurutulmuşlardır.



Şekil 7. Kristallenme İçin Kullanılan Ekipmanın Şematik Gösterimi
a-Disk ve Taşıyıcısı, b-Otoklav ve İçerikleri

3.1.3. Zeolit A Disklerinin Ardışık Kristallenmeleri

Zeolite dönüştürülen disklerdeki iğne deliklerinin kapatılabilmesi için zeolit diskler molar bileşimleri $8.5\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.0.44\text{SiO}_2.760\text{H}_2\text{O}$ (Karışım A3) veya $9.9\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.0.2\text{SiO}_2.876\text{H}_2\text{O}$ (Karışım A4) olan reaktif karışımlar içerisinde ikinci bir kristallenmeye tabi tutulmuşlardır. Bu karışımların hazırlanması için kullanılan hammadde miktarları Çizelge 5 te verilmiştir. A3 kodlu karışım A4 kodlu karışımdan daha fazla katı madde içermektedir. İkinci kristallenme sonrasında da diskler pH sekize düşüncüye dek yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuşlardır. Son olarak diskler A2 kodlu karışımdan elde edilen berrak çözelti içerisinde bir kez daha kristallendirilmişlerdir. İkinci ve üçüncü kristallenmeler için diskler 80°C ta 24 saat süreyle tutulmuşlardır.

3.1.4. Zeolit X Membranların Hazırlanması

Zeolit X membranı hazırlanması sırasında izlenen yöntemin basamakları esas olarak zeolit A membranı hazırlama yöntemi ile aynıdır. Zeolit X disklerin sentezi için molar bileşimi $6.76\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.5.6\text{SiO}_2.254\text{H}_2\text{O}$ (karışım X1) olan bir karışım hazırlanmış, süzme ile katı ve sıvı fazlarına ayrılmıştır. Bir gece boyunca 110°C ta kurutulan ve %80 bağıl neme sahip bir atmosferde koşullandırılan bu katı 127 MPa basınç altında 21mm çapında ve 1 mm kalınlığında diskler olarak şekillendirilmişlerdir. Bu diskler 800°C ta bir saat süreyle kalsine edilmişlerdir. Molar bileşimi $58.6\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.33.5\text{SiO}_2.2493\text{H}_2\text{O}$ (karışım X2) olan reaktif bir karışım hazırlanmış, bu karışım 3200 ddk da 50 dakika boyunca santrifüjlenmiş ve üstte kalan berrak çözelti kristallenme amacıyla kullanılmıştır. Diskler bu berrak çözelti içerisinde 80°C ta üç gün süre ile kristallendirilmişlerdir. Zeolite X' e dönüşmüş olan bu diskler saf su ile pH sekize düşüncüye dek yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuşlardır.

3.1.5. Zeolit X Disklerinin Ardışık Kristallenmeleri

Zeolit A disklerinde var olan iğne deliklerinin tıkanması için yapılan ardışık kristallendirme işlemleri zeolit X için de yapılmıştır. İkinci kristallenme için molar

bileşimi $58.6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 33.5\text{SiO}_2 \cdot 2493\text{H}_2\text{O}$ karışım X2 santrifüjlenmeden kullanılmıştır. Bu karışımın hazırlanması için kullanılan hammadde miktarları Çizelge 5 te verilmiştir. İkinci kristallenme sonrasında da diskler pH sekize düşüncüye dek yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuşlardır. Son olarak diskler X2 kodlu karışımdan elde edilen berrak çözelti içerisinde bir kez daha kristallendirilmiştir. İkinci ve üçüncü kristallenmeler için diskler 80°C ta 24 saat süreyle tutulmuşlardır. Tüm kristallenmeler Şekil 7 de gösterilen otoklavlarda gerçekleştirilmiş ve her otoklava şekilde gösterildiği gibi ikişer adet disk yerleştirilmiştir.

3.1.6. İyon Değişimi

Sodyum formunda üretilmiş olan zeolit A disklerinin bir bölümü iyon değişimi ile kalsiyum formuna dönüştürülmüşlerdir. Kalsiyum kaynağı olarak $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Lot no: A932521) kullanılmıştır. Ca^{2+} derişimi 0.1 normal olan bir stok çözeltisi hazırlanmıştır. İyon değişimleri sırasında kullanılan kalsiyum çözeltisi miktarı tüm sodyum iyonlarının değişimi için gerekli olan ekivalen miktarın iki katıdır.

3.1.7. Disklerin Aktivasyonu

Zeolit A ve zeolit X disklerinin aktivasyonu iki farklı yöntemle yapılmıştır. İlk yöntemde diskler cam örnek kapları içerisinde sıcaklık kontrollü bir fırına yerleştirilmiş, 0.5°C ısıtma hızı ile 250°C ta kadar çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 12 saat süreyle tutulmuşlardır. İkinci yöntemde ise zeolit diskler 60-180°C arasında farklı sıcaklık basamaklarında aktive edilmişlerdir. Basamaklı aktivasyon yönteminde diskler cam örnek kapları içerisinde etüve yerleştirilmiş ve sıcaklık ilk basamak olarak 60°C ta ayarlanmıştır. Bu sıcaklıkta bir gün tutulduktan sonra sıcaklık her gün 20°C artırılmış ve basamaklı olarak 180°C a kadar çıkarılmıştır. Disklerin bir bölümü ara basamaklarda etüvden çıkarılmıştır.

Çıkarılan diskler hızlıca bir desikatöre aktarılmışlardır. Desikatörde kurutucu olarak 300°C ta 6 saat süreyle aktive edilmiş 3A boncukları kullanılmıştır. Desikatör içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuşlardır. Aktivasyon öncesinde ve sonrasında diskler tartılarak nem kayıpları belirlenmiştir.

3.2. Disklerin Karakterizasyonu

Bu çalışmanın ikinci ana basamağı, elde edilen zeolit A ve zeolit X disklerinin karakterizasyonudur. Kristal tipleri ve bunların saflığı X-ışınımı kırınımı yöntemi ile belirlenmiş, zeolit ve amorf disklerin azot adsorpsiyonu yöntemi ile yüzey alanları ve gözenek boyut dağılımları ölçülmüştür. Disklerin mikro biçimsel (morfolojik) yapıları tarama elektron mikroskobu ile tanımlanmış, sentez değişkenleri ile biçimsel yapının nasıl değiştiği belirlenmeye çalışılmıştır.

3.2.1. Kristal Tipi ve Saflığı

Disklerin kristallografik analizi Philips PW1740 x-ışınımı kırınım difraktometresi ile yapılmıştır. Işın kaynağı olarak $CuK\alpha$, tarama açısı aralığı olarak 5-40 2θ Bragg açısı seçilmiş, ve tarama 0.05 $2\theta/sn$. hızda yapılmıştır. Disklerin bir bölümü difraktometre desteklerine yüzeyleri ışını görecektir şekilde yatay olarak yerleştirilken diğer bir bölümü ince toz haline getirilmiş ve tozun taraması yapılmıştır.

3.2.2. Disklerin Mikro Biçimsel Yapılarının Belirlenmesi

Disklerin mikro biçimsel yapıları Jeol JSM-330 tarama elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. Voltaj farkı olarak 20 kV ve tabanca uzaklığı olarak ta 39 mm seçilmiştir. Analiz öncesinde diskler Au/Pd alaşımı ile 15-20 nm kalınlığında kaplanmıştır. Disklerin yüzey ve kesitlerinin görüntüleri elde edilmiş ayrıca kesitlerinde Al ve Si analizleri yapılmıştır.

3.2.3. Disklerin Yüzey Alanları

Amorf, zeolit A ve Zeolit X disklerinin azot adsorpsiyonu yöntemi ile yüzey alanları ölçülmüştür. Ölçümler ASAP 2000 yüzey analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Diskler 4-5 mm lik parçalara bölünerek analiz tüplerine yerleştirilmiştir. Her analiz için yaklaşık bir gram örnek kullanılmıştır. Amorf diskler

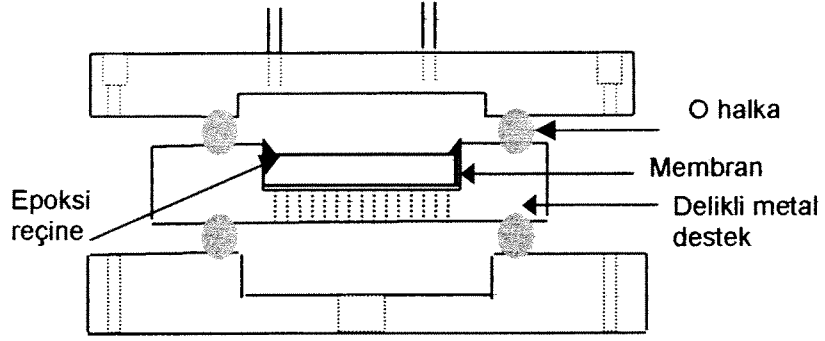
için boşaltma işlemi vakumda 80°C ta yapılırken, zeolit diskler için bu işlem yine vakum altında 80 ve 150°C da yapılmıştır. Azot adsorpsiyonu 77 K sıcaklıkta yapılmış, basınç aralığı olarak (P/P_0) 0.06-0.98 seçilmiştir. Cihaz bu aralıkta 20 bağıl basınç verisi alacak biçimde programlanmıştır.

3.3. Disklerin Membran Etkinliklerinin Belirlenmesi

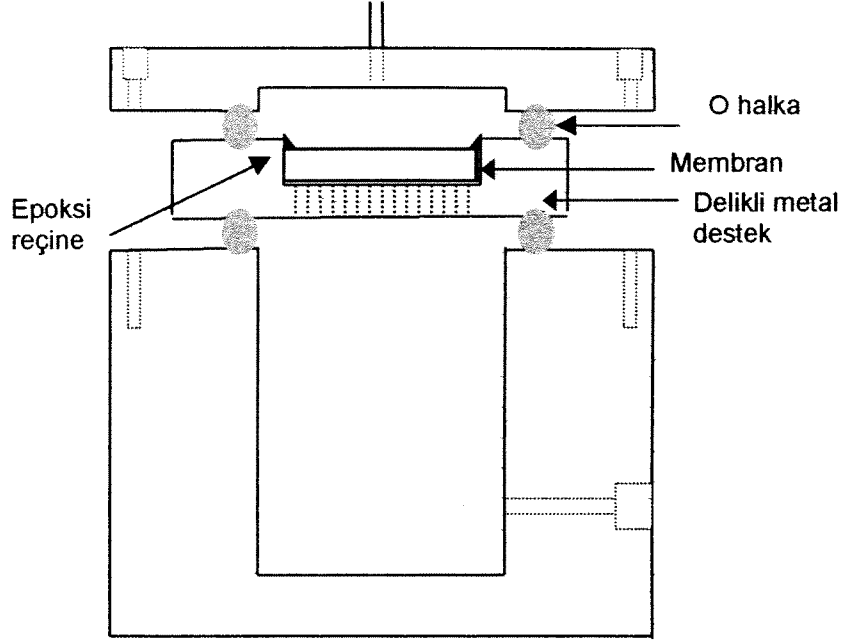
Zeolit membran hazırlama sürecinin son basamağı hazırlanan disklerin membran olarak test edilmeleridir. Hazırlama ve aktivasyon şartlarının membranların gaz geçiş hızlarına ve seçiciliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla zeolit disklerden farklı gazlar geçirilmiş, bunların mutlak ve bağıl geçiş hızları ölçülmüştür. Gaz ayırımının yanı sıra hazırlanan zeolit A diskleri endüstriyel açıdan önemli bir süreç olan pervaporasyon ile alkol susuzlaştırılması sürecinde de denenmiştir.

3.3.1. Gaz Geçişleri

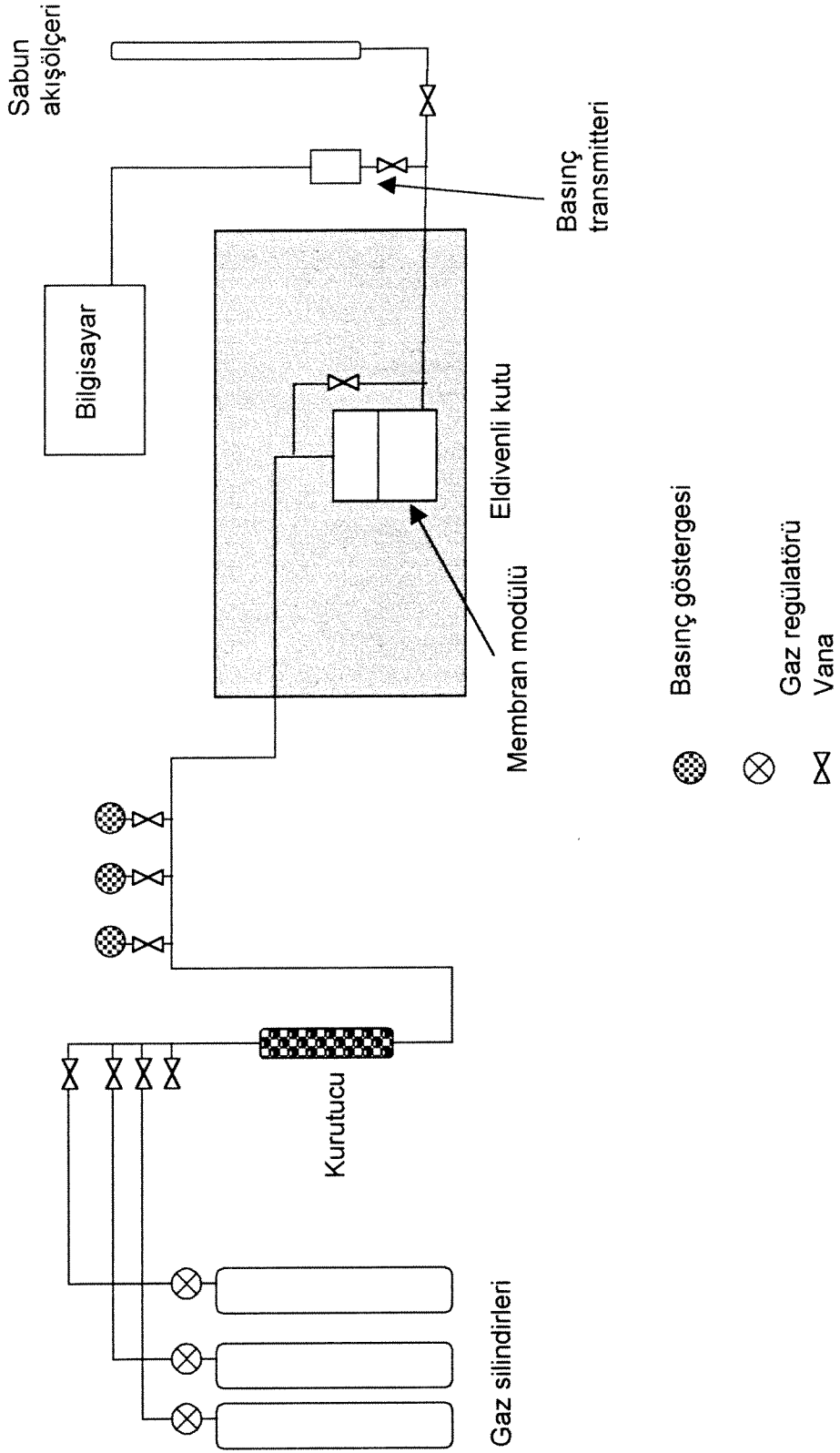
Amorf ve zeolit disklerin tek gaz geçirgenlikleri Şekil 8 de gösterilen düzenek kullanılarak ölçülmüştür. Seçilmiş olan gazlar N_2 , H_2 ve SF_6 dir. Bu gazlar sisteme teker teker gönderilmişlerdir. Membran modülüne ulaşmadan önce gaz bir kurutucudan geçirilmektedir. Kurutucu olarak 300°C ta aktive edilmiş 3A boncukları kullanılmıştır. Membran olarak test edilecek diskler aktivasyon bölümünde de anlatıldığı gibi nem kapmalarını engellemek için fırından çıkarıldıktan sonra hızlıca bir desikatöre aktarılmışlardır. Membran modülüne yerleştirme ve yapıştırma aşamalarında nem kapmalarını engellemek için de bir eldivenli kutu kullanılmıştır. Diskler desikatörden cam kaplar içerisinde eldivenli kutuya hızlıca aktarılmışlardır. Aktarma işlemi öncesinde kutunun içi aktive edilmiş zeolit 3A boncukları ile kurutulmuştur.



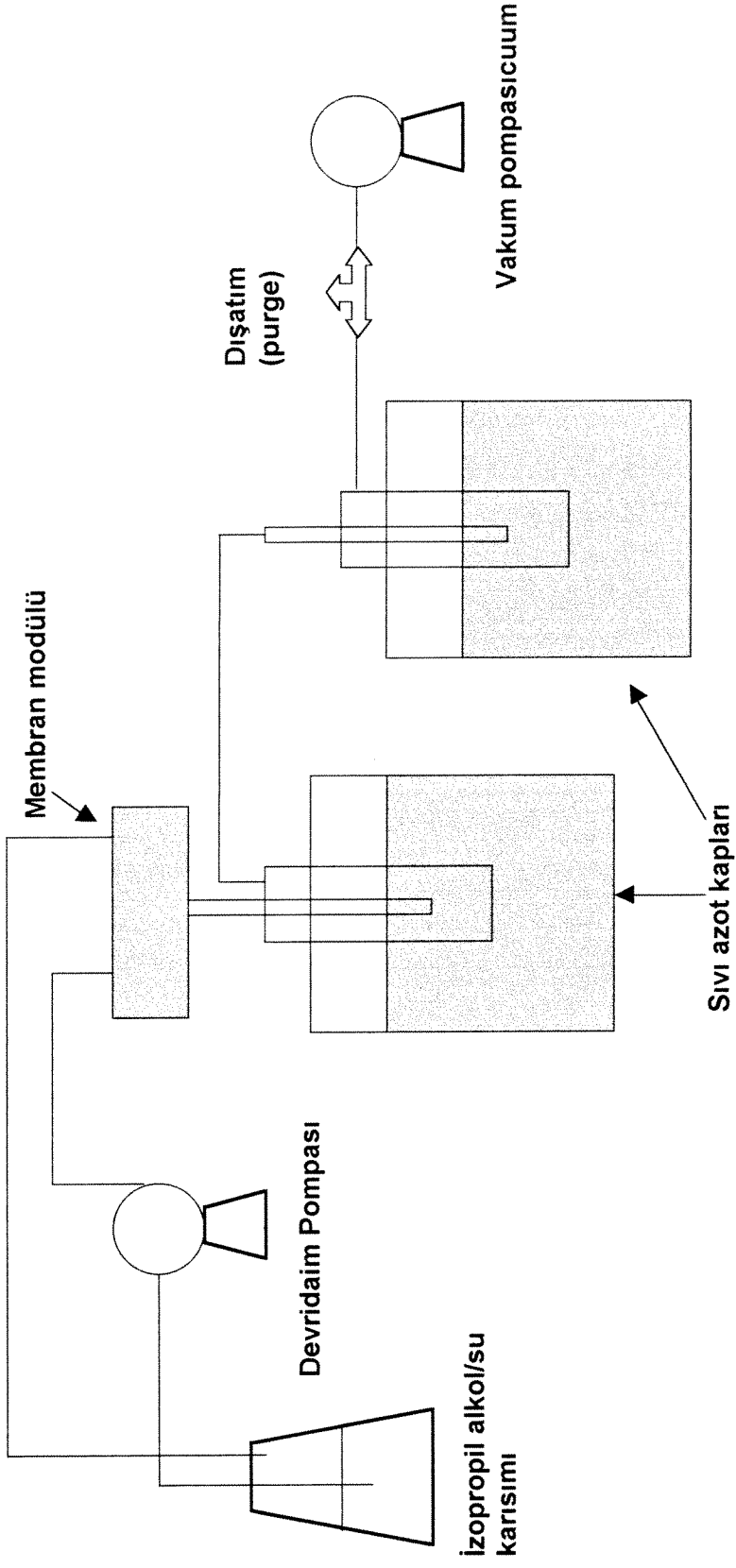
Şekil 10. Pervaporasyon Süreçlerinde Kullanılan Membran Modülü



Şekil 9. Tek Gaz Ölçümlerinde Kullanılan Membran Modülü



Şekil 8. Tek Gaz Ölçümlerinde Kullanılan Düzenek



Şekil 11. Pervaporasyon Süreçlerinde Kullanılan Düzenli Şematik bir Gösterimi

Kurutmanın başarılı olup olmadığı Co-A zeolitinin rengi ile kontrol edilmiştir (Co-A zeolit aktive edildiğinde morumsu mavi renkte, nem kazandığında ise pembe-beyaz renktedir). Membranlar bu kutu içerisinde delikli metal desteklere epoksi reçine ile yapıştırılmış, reçinenin sertleşmesinden sonra (en az 12 saat) diskler desteklerle birlikte membran modülüne yerleştirilmiştir.

Membran modülünün şematik bir gösterimi Şekil 9 da verilmektedir. Modülün sızdırmazlığı silikon O halkalarla sağlanmıştır. Ölçümler öncesinde membranın üst ve alt kısımları ölçümü yapılacak gaz ile en az beş kez süpürülmüş, membranın her iki tarafında da yalnızca ölçümü yapılacak gazın bulunması sağlanmaya çalışılmıştır. Ölçümler 0.2-3 bar arasındaki basınç farklarında yapılmıştır. Bunun yanı sıra fiziksel dayanıklılıklarının test edilmesi amacıyla disklere 6 barlık basınç farkı uygulanmıştır. Testlerin ve ölçümlerin tamamı oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tek gaz geçiş hızları biri sabit basınç-değişken hacim, diğeri değişken basınç-sabit hacim olmak üzere iki yöntemle belirlenmiştir. Geçiş hızının yüksek olduğu (20 mmol/m² s bar dan büyük) durumlarda sabit basınç-değişken hacim yöntemi kullanılmış, geçirgenlikler sabun akış ölçeri ile ölçülmüştür. Geçişin düşük olduğu durumlarda ise membranın altındaki sabit hacimdeki basınç artışı ölçülmüştür. Ölçüm 0.01 bar hassasiyeti olan bir basınç transmitteri ile yapılmış, basınç verileri 60 dakika boyunca birer saniyelik aralarla transmittere bağlı bir bilgisayarda toplanmıştır.

3.3.2. Pervaporasyon

Pervaporasyon süreçlerinde zeolit A membranları kullanılmıştır. Bunlar delikli metal desteklere epoksi reçine ile yapıştırılmışlardır. Pervaporasyon için kullanılan membran modülü Şekil 10 da gösterilmektedir. Modülün gaz geçirgenliğinde kullanılan farkı, ikinci bir girişe sahip olması ve alt kısmının küçük olmasıdır. En kısa deney süresi olarak altı saat seçilmiş, geçen miktar deney sonunda ürünün tartımı ile belirlenmiştir. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ürünün ve besleme karışımının derişimleri her deney sonunda refraktometre ile ölçülmüştür.

Pervaporasyon sürecinde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 11 de verilmiştir. Hacimsel olarak %70 i isopropil alkol olan bir isopropil alkol-su karışımı

hazırlanmış, karışım peristaltik bir pompa ile membran üzerinden 60 ml/dk. hızla geçirilerek kaynak karışıma geri döndürülmüştür. Membranın üstünde kalan hacim 8 ml dir. Dolayısıyla karışımın üst haznedeki kalış süresi sekiz saniyedir. Membranın alt kısmındaki basınç vakum pompası ile 0,3 kPa' a düşürülmüş,ürün sıvı azot kapanları ile tutulmuştur.

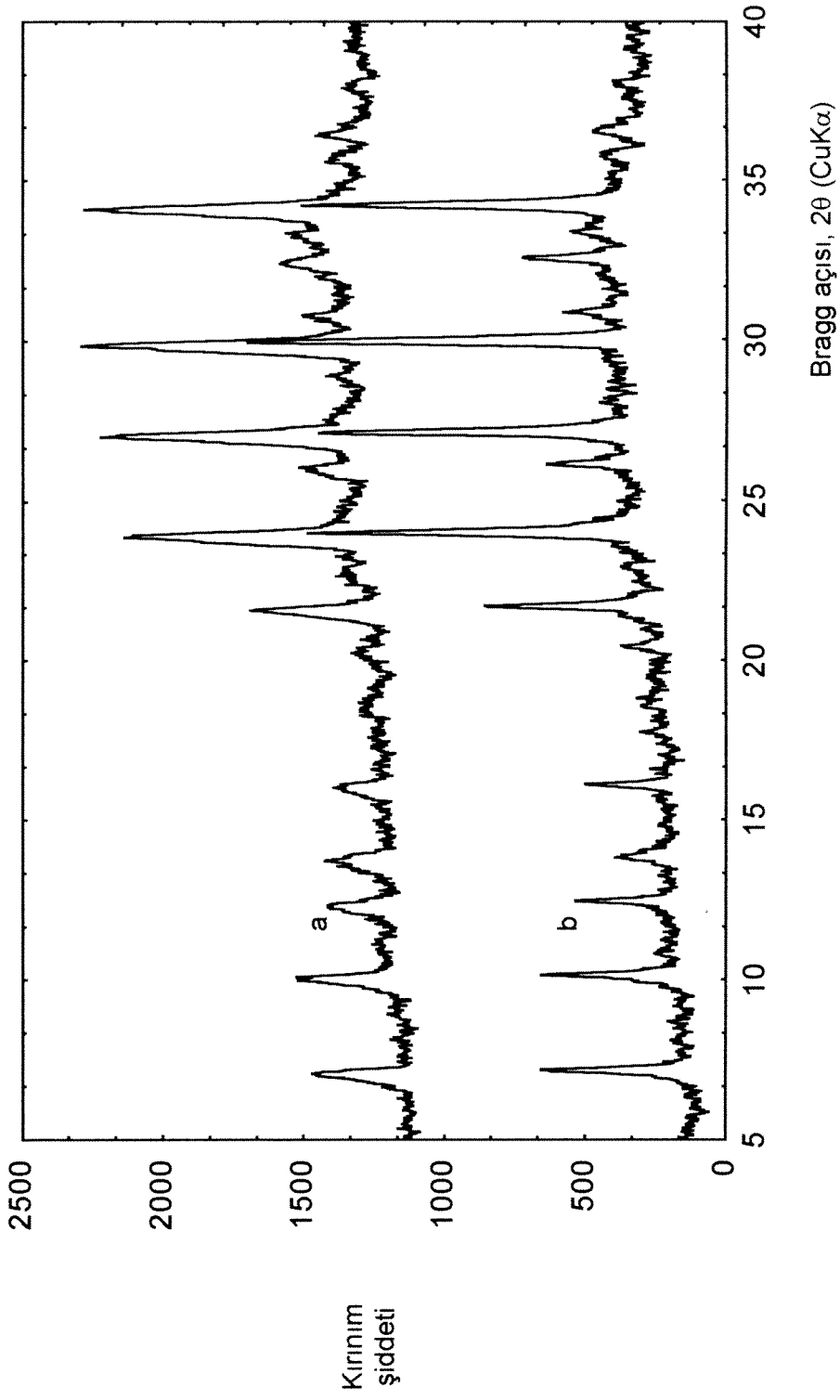
4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu projede amorf sodyumalüminyum silikat disklerin hidrotermal kristallenmeleri ile zeolit membran hazırlanması çalışılmıştır. Basınç altında disk biçiminde şekillendirilen amorf sodyum-alüminosilikat katı kalsine edilmiş, ve hidrotermal olarak zeolit A ve zeolit X'e dönüştürülmüştür. Disklerdeki iğne delikleri ardışık kristallenmeler ile ortadan kaldırılmıştır. Zeolit A disklerin bir bölümü kalsiyum formuna dönüştürülmüştür. Aktivasyon aşaması zeolit membran hazırlama sürecinin en kritik aşamasıdır. Membranların aktivasyonu sürekli ısıtmalı ve basamaklı ısıtmalı olmak üzere iki yöntemle yapılmıştır.

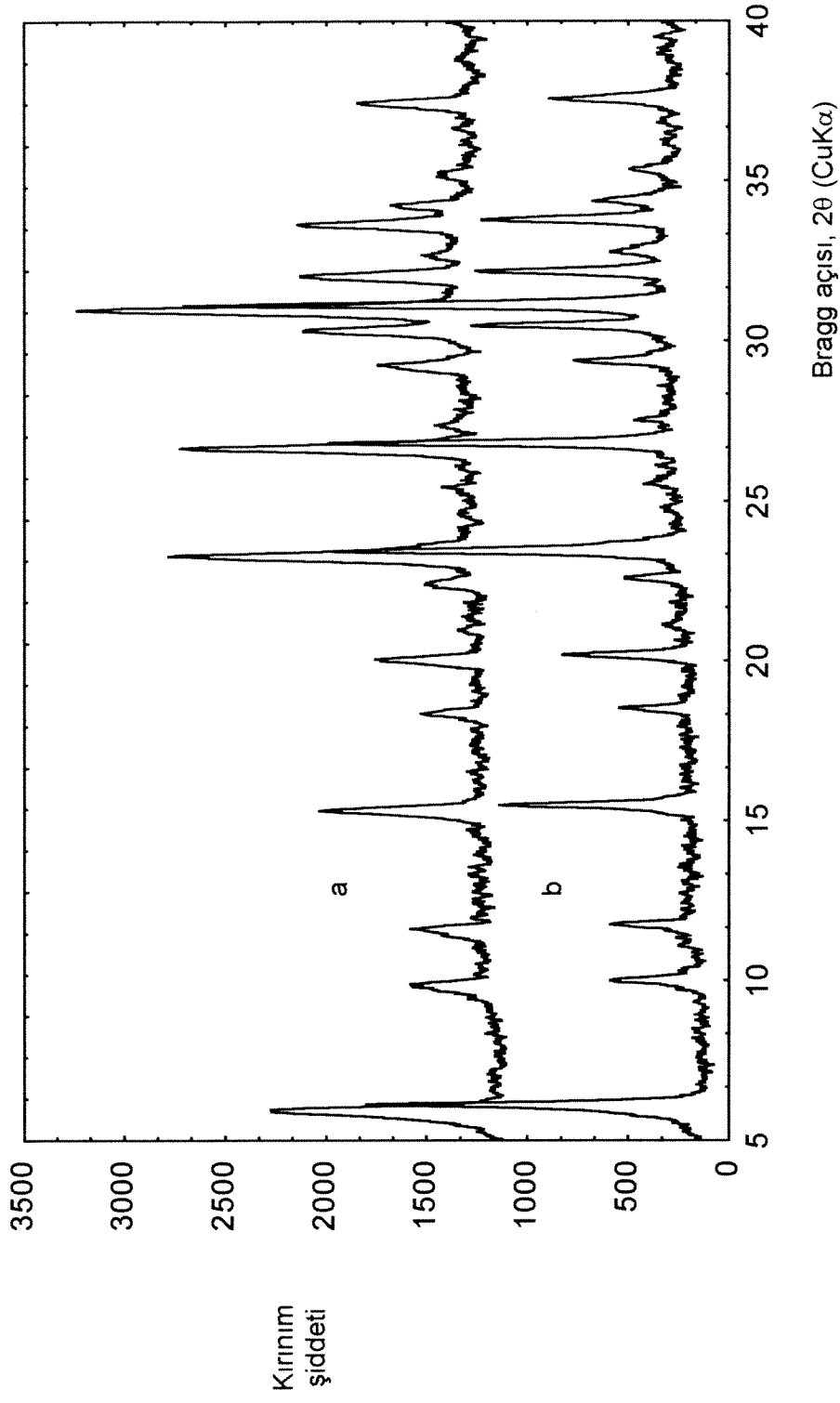
Disklerin şekillendirme, kalsinasyon ve kristallendirme sonrasında boyutları ve ağırlıkları ölçülmüştür. Kristallerin tipleri ve disk içerisindeki miktarları X-ışınımı kırınımı yöntemi ile, disklerin mikro biçimleri ise tarama elektron mikroskobu ile tanımlanmıştır. Azot adsorpsiyonu yöntemi ile amorf ve zeolit disklerin yüzey alanları ölçülmüştür. Zeolit A diskleri izopropil alkol-su çözeltisinin pervaporasyonla ayırımında test edilmiş, membranların bu amaçla da kullanım potansiyelleri araştırılmıştır.

4.1. Kristal Tipi ve Saflığı

Şekil 12'de karışım A1'in katı fazından elde edilen disklerin kristallenme sonrasında elde edilen x-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Şekil 12.a'da verilen desen, kırılmamış diskin yüzey taraması ile elde edilmiş iken Şekil 12.b'de verilen desen toz haline getirilmiş diske aittir. Kristallenme öncesinde yapılan x-ışını kırınım analizlerinde disklerin amorf oldukları belirlenmiştir. Başlangıçta amorf olan disklerin kristallenme sonrasında hem yüzey hem de gövde olarak bütünüyle zeolit A'ya dönüştükleri görülmektedir. Karışım X1'den elde edilen diskler de aynı basamaklarla incelenmiş ve başlangıçta amorf olan disklerin kristallenme sonunda bütünüyle zeolit X'e dönüştükleri görülmüştür. Zeolit X'in yüzey ve gövdesine ait x-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil 13.a ve Şekil 13.b'de gösterilmektedir. Dönüşüm sırasında disklerde herhangi bir bozulma olmamıştır. Kullanılan amorf disklerin gözenek çapı Basadella vd. (Basaldella vd., 1995) nin kullandığı küre veya pelletlerin gözenek çaplarından daha küçüktür. Yazarlar 4-6 µm gözenek çapına sahip pelletlerin kristalleşme sırasında çözündüğünü, 15 µm üzerinde gözeneklere sahip pelletlerin ise çözünmediğini belirtmişlerdir. Bizim çalışmamızda ise kullanılan



Şekil 12. Zeolit A Diskin (a) Yüzeyinin ve (b) Toz Haline Getirildikten Sonra Elde Edilen X-ışını Kırınım Desenleri



Şekil 13. Zeolit X Diskin (a) Yüzeyinin ve (b) Toz Haline Getirildikten Sonra Elde Edilen X-ışını Kırınım Desenleri

disklerin ortalama gözenek boyu yaklaşık 20 nm olmasına rağmen böylesi bir çözünmeyle karşılaşılmamıştır.

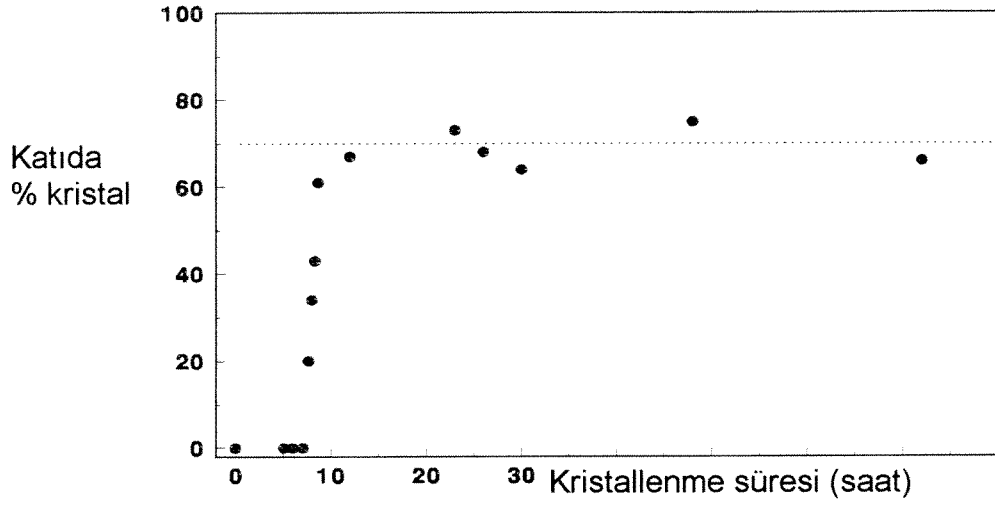
Gerek zeolit A'ya gerekse zeolit X'e ait kırınım desenlerinde yüzeye ait desenlerin toplam kırınım şiddetlerinin gövdeye ait olanlardan daha düşük olduğu görülmektedir. Bu, diskin geometrisinden kaynaklanmaktadır. X-ışını kaynağından gelen ışın demetinin yalnızca bir bölümü disklerden kırınarak difraktometreye ulaşabilmektedir. Disklerin kapladıkları alan ışın demetinin düştüğü alandan küçük olduğundan ışının bir bölümü disklerden yansıyamamakta, dolayısıyla difraktometreye ulaşamamaktadır.

Şekil 14 de tepkime süresi ile disk içerisinde zeolit A miktarının değişimi gösterilmektedir. Kristallenme eğrisi zeolit kristallenmelerinde tipik olarak görülen S şekilli bir eğridir. Katıdaki yüzde kristal miktarı şekil 12 de işaretlenmiş olan yedi adet tepe yüksekliği toplamının standart zeolit A ya (Merck, Lot no: 5251610) ait tepe yüksekliği toplamı ile karşılaştırılarak hesaplanmıştır. Hesaplama için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\% \text{ kristal miktarı} = \left(\frac{\sum \text{diskin x - ışını deseninin toplam tepe yüksekliği}}{\sum \text{standartın x - ışını deseninin toplam tepe yüksekliği}} \right) * 100$$

Amorf disklerin kristallenmeleri için kullanılan sistem zeolit toz üretim ortamından oldukça farklıdır. Zeolit toz üretiminde katı ve sıvı fazlar birbirlerinden ayrılmazlar, kristallenme ortamında birlikte bulunurlar. Dolayısıyla katı ve sıvının bağıl miktarlarının değiştirilmesi hem ortamın toplam bileşiminin hem de katı ve sıvı fazların bileşimlerinin de değişmesine neden olur. Uygulanan yöntemde ise katı ve sıvı fazların bağıl miktarı otoklava yerleştirilen disk sayısı ile değiştirilebilir. Bu yöntemle hazırlanan kristallenme ortamlarının toplam bileşimleri farklı iken, katı ve sıvı fazlarının bileşimleri aynıdır.

Karışım A1'den 1 cm çapında diskler hazırlanmış, bunlar 2 ile 10 arasında olacak şekilde farklı sayılarda beş adet otoklava yerleştirilmişlerdir. Üzerlerine karışım A2'nin santrifüjlenmesinden elde edilen berrak çözelti eklenmiş ve hidrotermal kristallendirme gerçekleştirilmiştir. Tüm otoklavlardaki katıların ve sıvıların bileşimleri aynı iken, katı sıvı oranları farklı olduğundan, otoklav içeriklerinin toplam bileşimleri farklıdır. Örneğin iki disk içeren otoklavdaki katı/sıvı kütle oranı 1/70 iken bu oran 10 tane içeren 1/13 e yükselmektedir. Tüm otoklavlara yerleştirilen diskler zeolit A ya dönüşmüşlerdir. Bu sonuç kristal tipini kristallenme



Şekil 16. Kristallenme Süresiyle Katıdaki Kristal Yüzdesinin Değişimi

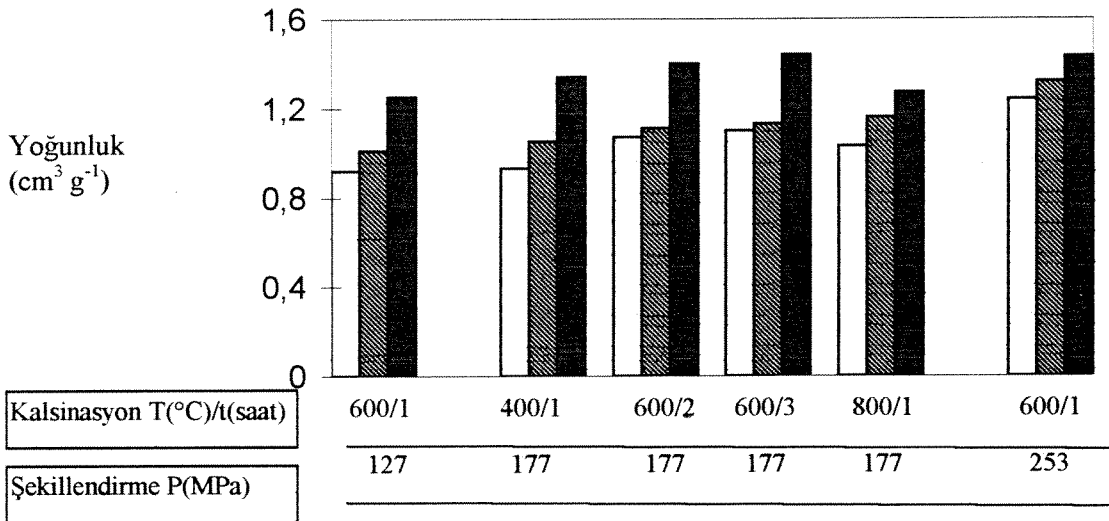
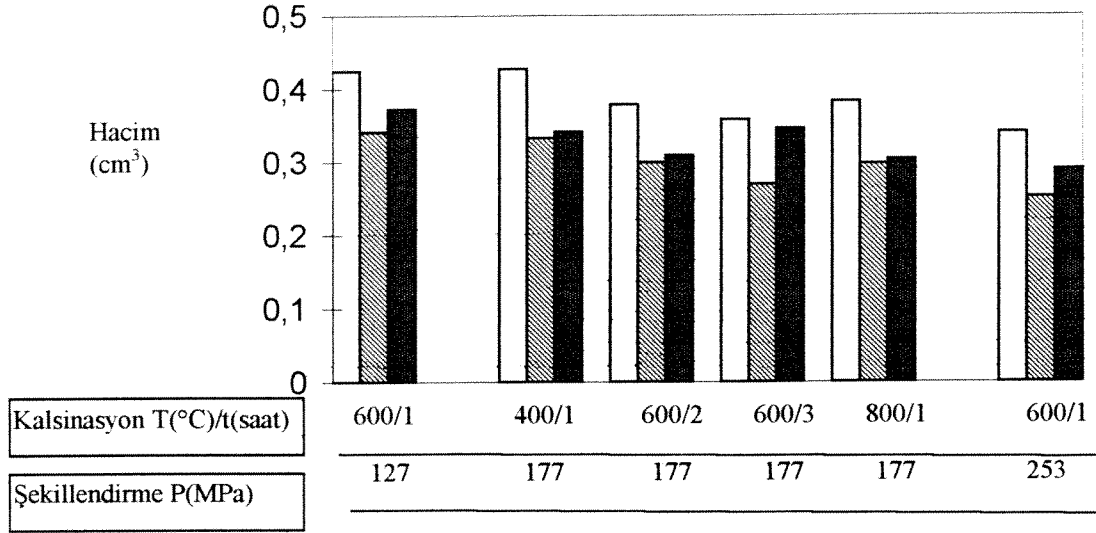
ortamının toplam bileşiminin değil bu ortamı oluşturan katı ve sıvı fazların bileşimlerinin belirlediğini ortaya koymaktadır.

4.2. Disklerin Boyut ve Ağırlıkları

Basınçla şekillendirme, kalsinasyon ve kristallenme basamakları sonunda disklerin boyutları ve ağırlıkları ölçülmüştür. Boyut ölçümü için ölçüm hassasiyeti ± 0.01 mm olan mikrometre kullanılmıştır. Disklerin kalınlıkları merkez ve karşılıklı iki kenar olmak üzere üç noktadan alınırken, çap için en büyük uzaklık belirlenmeye çalışılmıştır. Disklerin ağırlıkları ise 0.001 g hassasiyetle ölçülmüştür.

Şekil 15 de disklerin şekillendirme, kalsinasyon ve kristallenme sonrasındaki hacim ve yoğunlukları gösterilmektedir. Sonuçlar gruplar halinde sunulmuşlardır. Şekil 15.a da beyaz sütunlar şekillendirme sonrasında, taranmış olanlar kalsinasyon sonrasında siyah sütunlar ise kristalizasyon sonrasında disklerin hacimlerini göstermektedir. Şekil 15.b de aynı disklerin yığın yoğunlukları gösterilmektedir.

Basıncın yükselmesi ile birlikte disklerin hacimlerinde bir küçülme ve yoğunluklarında bir artış görülmektedir. Bununla birlikte aynı basınçta şekillendirilmiş disklerin hacim ve yoğunlukları arasında gözle görülür bir farklılık vardır. Her disk için 0.4 g olmak üzere sabit miktarda toz kullanılmıştır. Bu tozun bir bölümü kullanılan kalıbın iç çeperine yapışarak kaybolmuştur. Her disk için kaybolan miktar farklı olduğundan diskler hacim ve ağırlıkça birbirlerinden az da olsa farklılıklar göstermektedirler. Yoğunluklarda görülen farklılıkların ise temelde ölçüm hatalarından geldiği düşünülmektedir. Özellikle çapların ölçümü için seçilmiş olan diskin en geniş bölgesinin belirlenmesi oldukça zordur. Bunun yanı sıra diskler her zaman kayıpsız elde edilememiştir; özellikle kenar bölgelerinde kırılmalar olmuştur. Bunların diskin hacmine ne oranda etki ettiklerinin belirlenmesi mümkün olmamıştır. Bu tür deneysel farklılıkların dışında genel olarak kalsinasyon disklerin hacimlerinin azalmasına neden olmaktadır. Kristallenme sonucunda ise disklerde az bir büyüme görülmektedir fakat bu büyüme sırasında disklerin orijinal şekilleri bozulmamaktadır. Disklerin yoğunlukları hem kalsinasyon hem de kristallenme sonucunda artmaktadır. Kalsinasyon sırasında belli oranda hacimsel küçülme ve buna bağlı olarak yoğunluğun artması seramik malzemelerin hazırlanması sırasında ortaya çıkan bilinen bir sonuçtur (Kingery, 1960). Kristallenme sırasındaki yoğunluk



Şekil 15. Değişik Basınlarda Şekillendirilmiş Disklerin (a) Hacim ve (b) Yoğunluklarının Kalsinasyon ve Kristallenme Sonucu Gösterdiği Değişimler

artışı ise büyük oranda disklerin hacimsel değişimlerinden değil, ağırlıklarındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Bu artış zeolit kristallerinin boşluklarında bulunan sudan kaynaklanmaktadır. Zeolit A kristalleri atmosfer şartlarında ağırlıkça yaklaşık %25-28 oranında su içermektedirler (Breck, 1974). Şekil 9.b de görüldüğü gibi zeolite dönüşüm sonucunda disklerin yoğunlukları yaklaşık %20 oranında artmıştır. Amorf katının kristalleşmesi ile ortaya çıkan zeolit kristalleri sentez ortamında bulunan suyun bir kısmını kristalleri içerisine almışlardır.

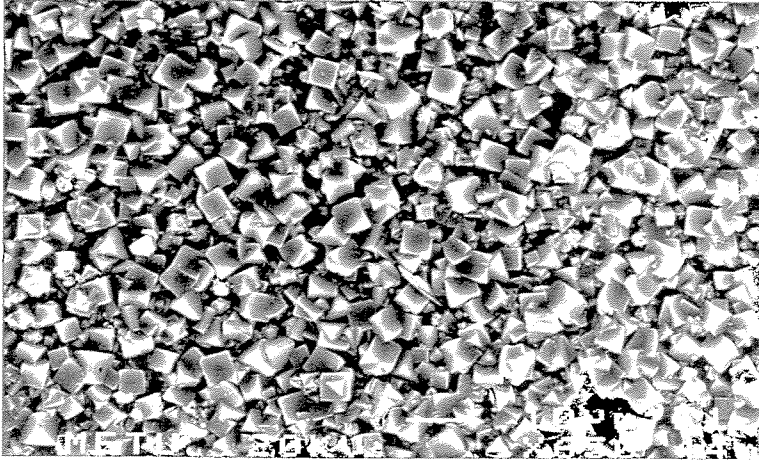
4.3. Disklerin Mikro Biçimsel Yapısı

4.3.1. Zeolite Dönüştürülmüş Disklerin Tarama Elektron Mikroskop Analizleri

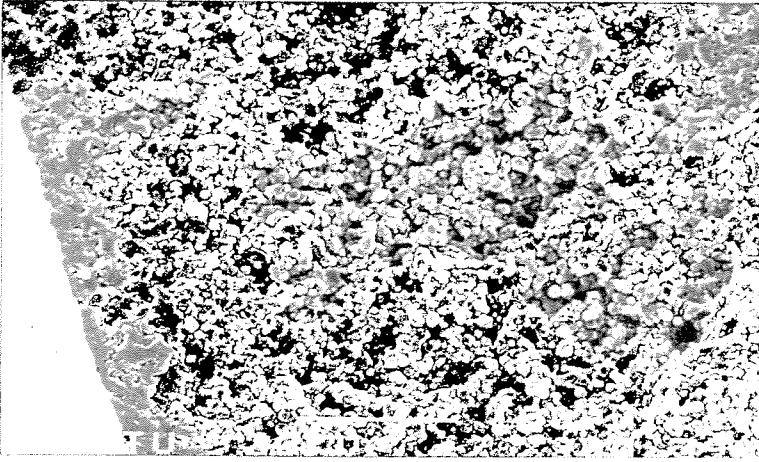
Zeolit A disklerin tarama elektron mikroskop mikrofotografaları Şekil 16 da gösterilmektedir. Disk yüzeyi (Şekil 16.a) iç içe büyümüş 2-6 μm boyutunda küp biçiminde kristallerle kaplanmıştır. Şekil 16.b de ise diskin kesiti gösterilmektedir. Diskin iç gövdesi 3-10 μm kalınlığında, aralarında benzer büyüklükte boşluklar olan zeolit A adacıklarından oluşmuştur. Yüzeyin hemen altında ise iç gövdeye oranla daha yoğun ince bir tabaka göze çarpmaktadır. Şekil 16.c de iç içe büyümüş zeolit A kristallerinden oluşan bu tabakanın büyütülmüş bir fotoğrafı verilmektedir. Kristaller iç içe büyüdüklerinden kristal ara yüzeyleri tanımlanamamaktadır.

Mikro düzeydeki asimetrik bu yapı diskin membran olarak kullanılması açısından çok uygundur. Diskin gövdesi kalındır ve birbirlerine bağlı makro boşluklar içermektedir. Kalın olmakla birlikte makro gözenekli bu yapısı sayesinde diskin gaz geçiş hızında belirgin bir düşüğe neden olmaz. Bunun yanında gövdenin kalın olması diskin fiziksel dayanıklılığını artıran bir etkidir; membranın yüksek basınç farklarına dayanabilmesini sağlar.

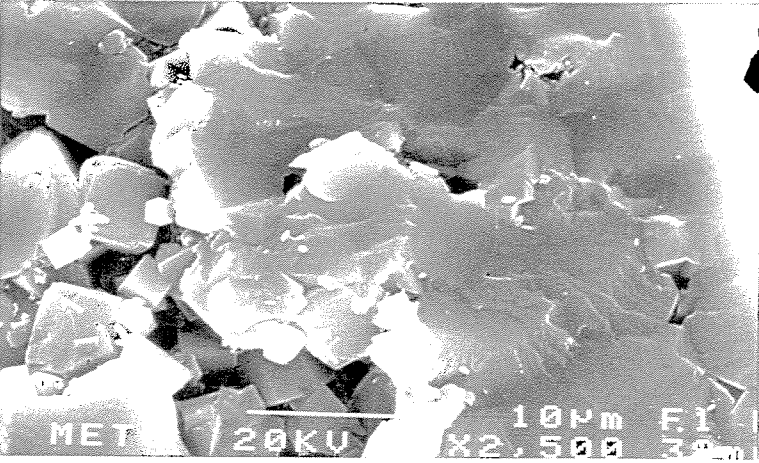
Yüzeylerde bulunan yoğun tabaka ise oldukça incedir. Bu tabakada SEM çözünürlüğünde gözeneklere rastlanmamıştır. İnce ve makro gözenekler içermeyen böylesi bir tabakanın varlığı, diskin etkin bir membran olma potansiyeli taşıdığını göstermektedir.



a



b



c

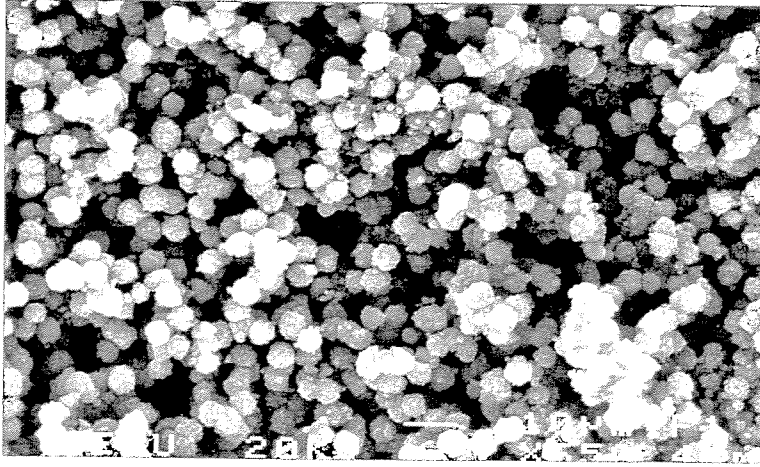
Şekil 16. Zeolit A Diskinin a- Yüzey, b-Kesit, c- Yüzeyinin Altındaki İnce Tabakasının SEM Mikrofotografarı

Şekil 17 de zeolit X disklerin tarama elektron mikrofotografını gösterilmektedir. Yüzey iç içe geçmiş kristallerden oluşmaktadır (Şekil 17.a). Zeolit A disk yüzeyinden farklı olarak kristallerin şekilleri belirgin olarak gözükmemektedir. Kristal boyutları çok daha küçüktür. Yüzeyde görünen küresel tanecikler tek kristaller değil, iç içe büyümüş kristallerin oluşturdukları yığınlardır. Disklerin iç gövdeleri (Şekil 17.b), zeolit X adacıklarından ve bu adacıklarla benzer boyuttaki boşluklardan oluşan gözenekli bir yapıya sahiptir. Büyütülmüş bir fotoğrafı Şekil 17.c de gösterilen yüzeyin hemen altında, iç gövdeye ve yüzeye oranla çok daha yoğun iç içe büyümenin görüldüğü bir tabaka bulunmaktadır. İç içe geçmiş zeolit kristallerinden oluşan tabaka zeolit A ve X'e özgü değildir. Destekler üzerinde büyütülen MFI tipi zeolitler de benzer bir tabaka oluşturmaktadırlar (Jia vd., 1994; Geus vd., 1992; Sano vd., 1994(1)). Elde edilen diskler biçimsel olarak daha önce hazırlanmış (Dong vd., 1992; Jia vd., 1993; Aoki vd., 1998) zeolit membranlara çok benzemektedirler. Diskin gövdesi seramik desteklerde olduğu gibi gözenekli iken, yüzeyde SEM çözünürlüğünde gözeneksiz bir tabaka bulunmaktadır.

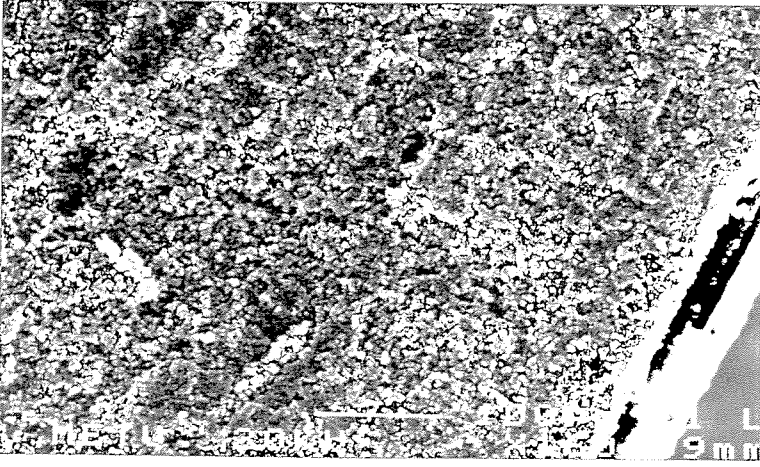
SEM fotoğraflarında, disklerin birbirlerine boyut ve biçim olarak benzeyen kristallerden veya kristal kümelerinden oluştuğu görülmektedir. Özellikle zeolit A disklerinde kübik kristaller gerek yüzeyde gerekse gövde içerisinde net olarak görülebilmektedirler. Bununla birlikte X-ışınımı kırınımı analizinde disklerin en fazla %70 civarında kristal içerdikleri gibi bir sonuç elde edilmiştir. Bu sonuç disklerin bir bölümünün (%30 oranında) amorf katıdan oluştuğunu belirtmektedir. Bu düzeyde yüksek orandaki amorf katının SEM fotoğraflarında da görülmesi gerekir. Disklerde, boyut ve biçim olarak kristallerden farklı yapılara rastlanmaması iki sonuç arasında bir çelişki gibi gözükse de, kırınım analizinde kullanılan disklerin analiz öncesinde öğütülmeleri iç içe büyümüş olan kristallerin belirli oranda kristal yapılarını kaybetmelerine neden olabilir. Bu nedenle zeolit disklere ait x-ışını kırınım desenlerinin toplam tepe yüksekliği ticari zeolit A'ya ait desenin toplam tepe yüksekliğinden az olabilir.

4.3.2. İlk Kristallenmede Kullanılan Bileşimin Biçimsel Yapıya Etkisi

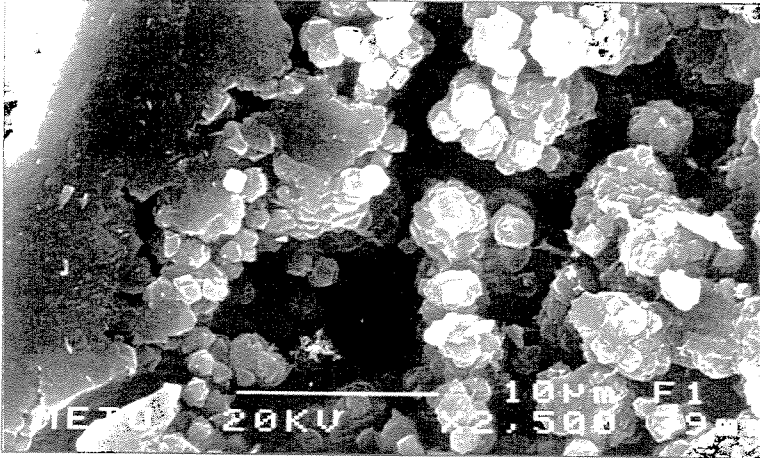
İlk kristallenmede kullanılan reaktif karışım bileşiminin disklerin biçimsel yapılarına etkisi olup olmadığının belirlenmesi amacıyla disklerin bir bölümünün kristallenmesinde karışım A2 santrifüjlenmeden, bir bölümünde ise filtre edilerek kullanılmıştır. Dolayısıyla kristallenme berrak çözelti içerisinde değil, katı ve sıvı



a



b



c

Şekil 17. Zeolit X Diskinin a- Yüzey, b-Kesit, c- Yüzeyinin Altındaki İnce Tabakasının SEM Mikrofotoğrafları

fazlardan oluşan heterojen bir karışım içerisinde gerçekleştirilmiştir. Filtre edilmiş olan karışımın içerdiği katı miktarı karışım A2 den az olmakla birlikte, santrifüj edilmiş karışım gibi berrak değildir.

Şekil 18 de SEM fotoğrafları verilen disklerden birincisi (Şekil 18.a), karışım A2 içerisinde, ikincisi (Şekil 18.b) karışımın filtrasyonla ayrılan sıvı kısmında, üçüncüsü ise (Şekil 18.c), santrifüjden elde edilen berrak çözelti içerisinde kristallendirilmiştir. Şekilde disklerin yüzeylerinin hemen altındaki kısımları gösterilmiştir. SEM fotoğrafları reaktif karışımlarla morfolojiler arasında nitel bir ilişkiyi göstermektedir. Orijinal reaktif karışım ve bu karışımdan filtrasyonla elde edilmiş olan sıvı içerisinde kristallendirilen disklerde çeşitli boşluklar varken, santrifüj sonunda elde edilen berrak çözelti içerisinde kristallendirilen disklerde iç içe büyümüş zeolit A kristallerinden oluşan yoğun bir tabaka bulunmaktadır. Dolayısıyla böylesi bir tabaka elde edilebilmesi için diskler berrak çözeltiler içerisinde kristallendirilmelidir.

4.3.3. Kristallenme ile Disklerin Biçimsel Yapısının Değişimi

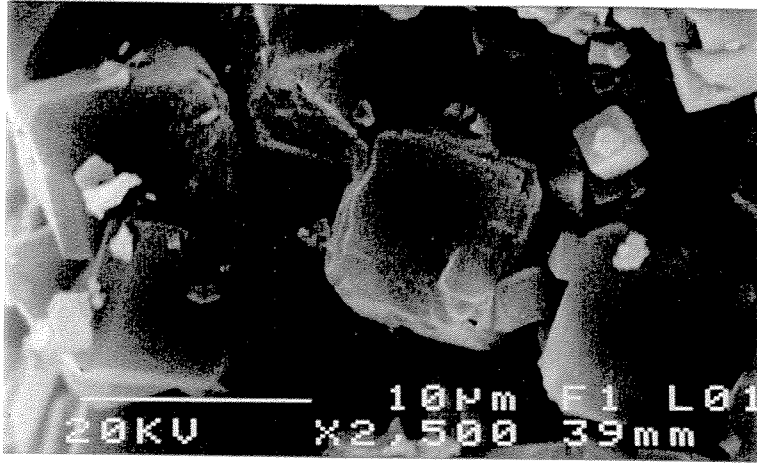
Disklerin biçimsel yapılarındaki değişim kristallenme boyunca takip edilmiştir. Bu amaçla diskler farklı zamanlarda kristallenme ortamından çıkarılmışlardır. Böylelikle kristallenme sırasında kristallerin disk içerisinde ve yüzeyinde nasıl oluştukları izlenebilmiştir.

Şekil 19 da kristallenme sırasında diskin morfolojisindeki değişim gösterilmektedir. Amorf disk süngerimsi bir yapıya sahiptir. Şekil 19.a da görüldüğü gibi kristalleşmenin başlangıcında farklı yapılar oluşmaya başlamaktadır. Kristalleşmenin ilerlemesiyle bu yapıların hem büyüklükleri hem de sayıları artmaktadır (Şekil 19.b). Kristallenmenin sonunda tüm diskin bu yapılardan ve kübik zeolit A kristallerinden oluştukları görülmektedir (Şekil 19.c). Bu sonuçlara X-ışını kırınım verileri ışığında bakıldığında kristallenme sırasında ortaya çıkan bu yapıların zeolit A adacıkları oldukları anlaşılmaktadır.

Zeolite dönüşecek olan amorf katı, basınç altında şekillendirilmiş ve kalsine edilmiş olduğundan oldukça yoğundur. Dolayısıyla zeolit çekirdeklenmeleri birbirlerine yakın noktalarda başlar. Yakın çekirdeklenmenin bir sonucu olarak kristaller iç içe büyürler ve kristallenmenin ön dönemlerinde görülen adacıkları oluştururlar. Bu adacıklar büyük olasılıkla zeolit A kristalleri ve bunların arasında



a

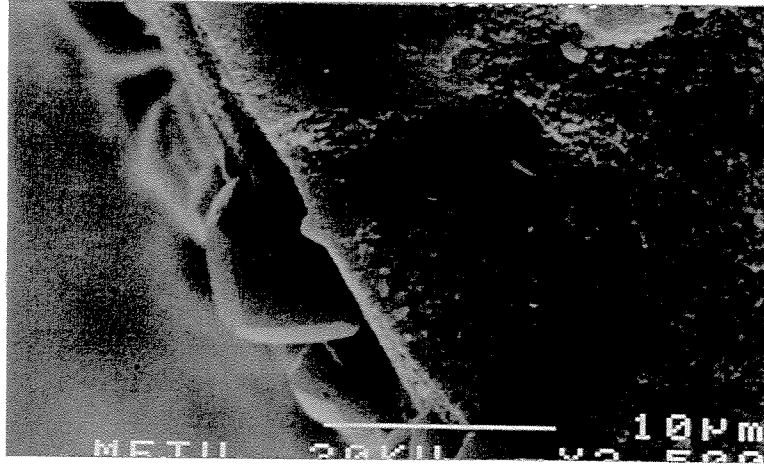


b

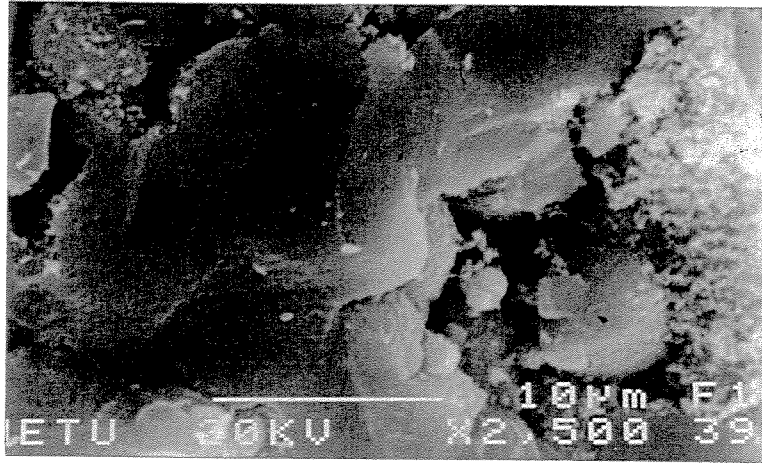


c

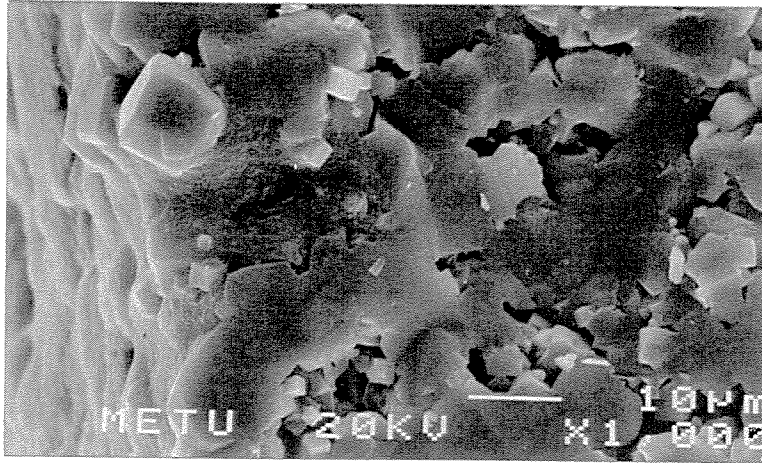
Şekil 18. Reaktif Karışımın Zeolit A Disklerinin Morfolojileri Üzerine Etkisi. a- Orijinal Reaktif Karışım İçerisinde Kristallendirilmiş Olanlar, b- Karışımın Filtrasyonla Ayrılan Sıvı Kısımında Kristallendirilmiş Olanlar, c-Berrak Çözelti İçerisinde Kristallendirilmiş Olanlar



a



b



c

Şekil 19. Kristallenme Sırasında Morfolojinin Değişimi. a- Kristallenmenin Başlangıcında, b- Kristallenmenin Ortalarında, c- Kristallenmenin Sonunda

kalan amorf taneciklerden oluşmaktadır. Kristallenmenin ilerleyen aşamalarında diskin gövdesi içerisinde, zeolit A adacıkları arasında boşluklar oluşmaya başlar. Bu aşamada veya bu aşamanın hemen öncesinde çekirdeklenmesini tamamlamış kristaller boşluklar içerisinde tek olarak büyüyebilirler. Sonuçta elde edilen disk, zeolit A adacıkları ve tek kristallerinden oluşan bir yapıdır.

4.4. Disklerin Yüzey Alanları

Amorf ve zeolit disklerin azot adsorpsiyon eşsıcaklık eğrileri (isotherm) 77 K de belirlenmiştir. Analiz öncesinde 80°C ta ve vakum altında gözenekleri boşaltılan amorf ve zeolit disklerden amorf olanlar 2.tip eşsıcaklık eğrisine sahipken, zeolit A ve X diskler 3.tip eşsıcaklık eğrisine sahiptirler. Her iki eşsıcaklık eğrisi gözeneksiz katılara özgüdür (Gregg ve Sing, 1982). Üçüncü tip eşsıcaklık eğrisine sahip katıların düşük basınçlarda adsorpsiyonu hemen hemen hiç yokken 2.tip eşsıcaklık eğrisine sahip katılar belli oranda bir adsorpsiyon gösterirler. Analiz öncesinde 150°C ve vakumda gözenekleri boşaltılan zeolit disklerden zeolit A, 2.tip adsorpsiyon eşsıcaklık eğrisine sahipken, zeolit X mikrogözenekli yapılara özgü olan 1.tip eşsıcaklık eğrisini göstermiştir. Eş sıcaklık eğrilerinin tipik görüntüleri Ek 1 de gösterilmiştir.

Çizelge 6 da disklerin BET yüzey alanları ve gözenek hacimleri verilmektedir. Zeolit A ve X'in literatürde rapor edilmiş gözenek hacimleri sırasıyla 0.21 ve 0.35 cm³/g dır (Breck, 1974). Analiz öncesinde 80°C ta boşaltılan zeolit A ve X disklerine ve 150°C boşaltılan zeolit A disklerine ait değerler literatür değerlerinin çok altındadır.

150°C de gözenekleri boşaltılan disklerden zeolit A diskleri hala çok düşük adsorpsiyona sahipken, zeolit X disklerinin adsorpsiyonu büyük oranda artmıştır. Zeolit X diskleri için ölçülen toplam gözenek hacmi literatür değerine kısmen yakındır. Çizelgede belirtilen BET yüzey alanı değerlerinden, 10 m²g⁻¹ altında olanlar için uygulanan metod bu değerlerin altında sağlıklı değerler vermediğinden yarı nicel sonuçlar olarak kabul edilmelidir.

Çizelge 6. Amorf, Zeolit A ve Zeolit X Disklerinin Azot Adsorpsiyonu ile Belirlenen BET Yüzey Alanı, ve Gözenek Hacimleri

Malzeme	BET Yüzey Alanı m^2g^{-1}	Gözenek Hacmi cm^3g^{-1}
Amorf disk (karışım A1 den hazırlanan)	59.4	0.242
Amorf disk (karışım X1 den hazırlanan)	45.6	0.105
Zeolit A disk (80°C boşaltılan)	0.3	0.002
Zeolit X disk (80°C boşaltılan)	5.8	0.018
Zeolit A disk (150°C boşaltılan)	8.9	0.004
Zeolit X disk (150°C boşaltılan)	464.2	0.26

4.5. Gaz Geçişleri

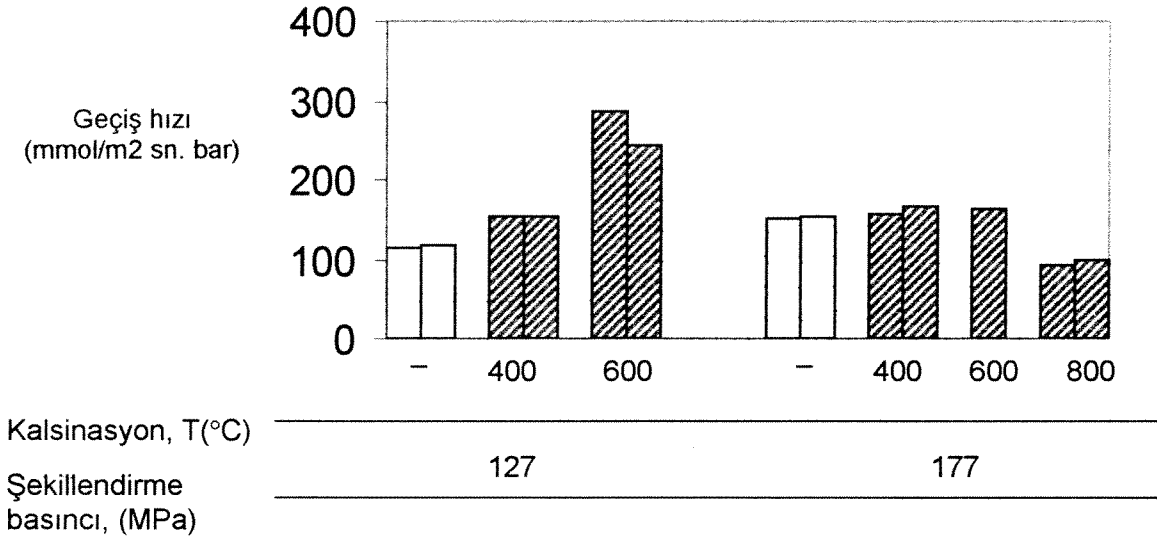
Amorf ve zeolit disklerin gaz geçiş hızlarının ölçümü için diskler delikli metal desteklere epoksi yapıştırıcı ile yapıştırılmıştır. Kullanılan epoksi reçine disk yüzeyinin % 25-35 arasında bir kısmını kaplamaktadır. Bu nedenle gazın, diskin toplam yüzeyinin % 70'i kadar bir bölümünden geçişi kabul edilmiştir. Membranın iki tarafı arasında yaklaşık bir barlık bir basınç farkı oluşturulmuştur ve bu fark ölçüm boyunca korunmaya çalışılmıştır.

Geçiş hızı, sabit basınç-değişken hacim ve sabit hacim değişken basınç olarak iki yöntemle ölçülmüştür. Bu yöntemlerin ayrıntıları Ek 2 de anlatılmıştır.

4.5.1. Kristallenme Sayısı ile Geçirgenliğin Değişimi

Şekil 20 de karışım A1 den farklı basınç ve kalsinasyon sıcaklıklarında hazırlanmış amorf disklerin oda sıcaklığındaki azot geçirgenlikleri gösterilmektedir. Boş çubuklar kalsine edilmemiş, taralı olanlar ise kalsine edilmiş disklerin geçirgenliklerini göstermektedir. Geçirgenlikler 100-300 mmol/m² sn. bar arasında değişmektedir.

Diskler zeolite dönüştürüldüklerinde ise geçirgenlik büyük oranda düşmektedir. Şekil 21 de farklı sayıda kristallendirilen zeolit A disklerinin oda sıcaklığında ve 1 bar basınç farkında ölçülmüş azot geçirgenlikleri gösterilmektedir. Zeolit diskin geçirgenliği, hazırlanmasında kullanılan amorf diskin geçirgenliğinin yaklaşık yarısıdır. Ayrıca, ardışık kristallenmeler sonunda geçirgenlik daha da düşmekte; üçüncü kristallenme sonunda ise pratik olarak sıfıra yaklaşmaktadır. Şekilde geçirgenlikleri gösterilen diskler aktive edilmemiş, dolayısıyla zeolit kristalleri içerisinde bulunan su moleküllerinden arındırılmamışlardır. Ölçülen geçirgenlikler zeolit kristalleri içerisinde değil, bunlar arasındaki boşluklardan geçen azot moleküllerine aittir. Dönüştürülmüş olan disklerde, zeolit kristalleri arasında bulunan boşlukların miktar ve/veya büyüklükleri amorf diskte bulunanlardan daha az ve/veya küçüktür. Bir kez kristallenmeye tabi tutulmuş disklerin kristalleri arasında yine de boşluklar bulunmaktadır. Ardışık kristallendirme ile zeolit kristalleri arasında bulunan bu boşlukların tıkanabildiği görülmektedir. Üçüncü kristallendirme sonunda geçirgenliğin pratik olarak sıfıra inmesi, kesintisiz bir yüzeyin oluşturulabildiğini, kristaller arasında hemen hiç boşluk kalmadığını göstermektedir.



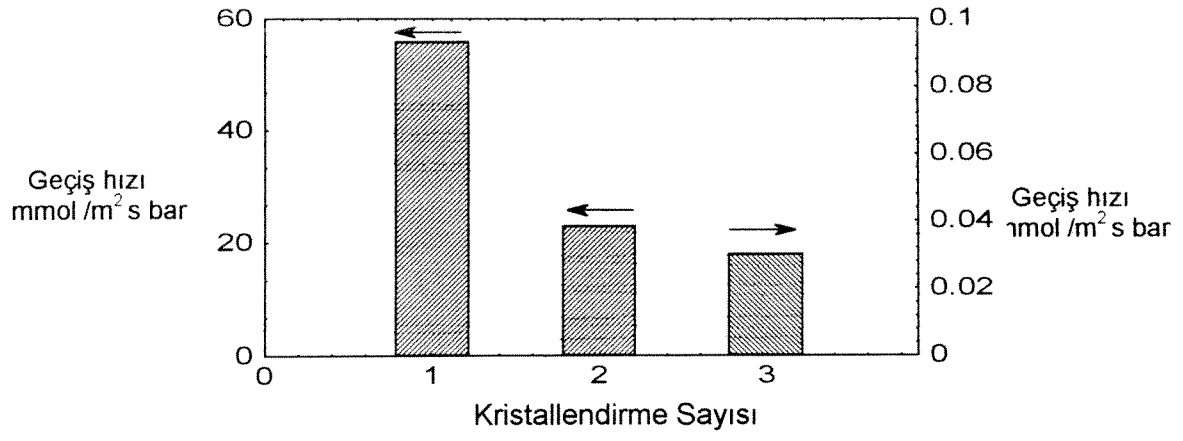
Şekil 20. Amorf Disklerin Kalsinasyon Öncesi ve Sonrası Azot Geçirgenlikleri

4.5.2. Kristallenmede Kullanılan Reaktif Karışımın İğne Deliklerinin Kapatılmasına Etkisi

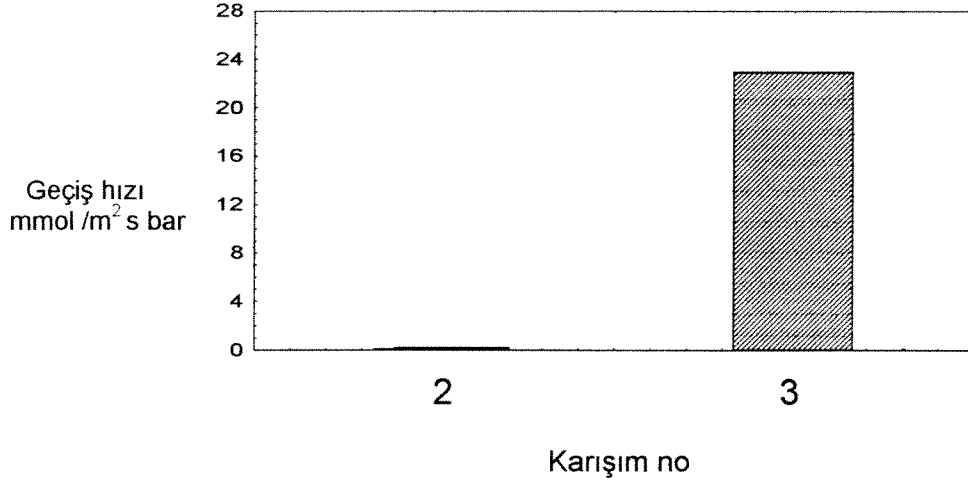
Deneysel çalışmaların anlatıldığı bölümde de belirtildiği gibi birinci ve üçüncü kristallenmelerde A2 nolu karışımdan ($7.4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.7\text{SiO}_2 \cdot 624\text{H}_2\text{O}$) elde edilen berrak çözelti kullanılırken ikinci kristallendirme sırasında molar bileşimleri $8.8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.44\text{SiO}_2 \cdot 760\text{H}_2\text{O}$ veya $9.98\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.203\text{SiO}_2 \cdot 876\text{H}_2\text{O}$ olan, sırasıyla A3 ve A4 nolu karışımlar olarak adlandırılan karışımlar kullanılmıştır. Bu karışımlardan A3 nolu olan, diğerine oranla daha fazla katı madde içermektedir. Şekil 22 de birinci kristallenme sonuna dek aynı basamaklardan geçmiş olan, ikinci kristallendirilmeleri sırasında ise farklı karışımların kullanıldığı zeolit A disklerinin azot geçirgenlikleri gösterilmektedir. Geçirgenlikler oda sıcaklığında ölçülmüş ve disklerin alt ve üst kısımları arasında bir barlık basınç farkı korunmuştur. A3 nolu karışım içerisinde ikinci kez kristallendirilen disklerin geçirgenlikleri sıfır iken, A4 nolu karışım içerisinde kristallendirilenler oldukça yüksek bir geçirgenliğe sahiptirler. Test edilen bu diskler aktive edilmemişlerdir; azot geçişi kristaller arası boşluklardan olmaktadır. Kristallendirmede kullanılan A3 nolu karışım daha fazla katı madde içerdiğinden iğne deliklerinin kapatılmasında daha verimli olmuştur.

4.5.3. Diskin Membran Olarak Kullanılabilme Potansiyelinin Belirlenmesi İçin SEM Fotoğrafları İle Geçiş Hızlarının Birlikte Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmaların ve elde edilen bulguların ışığında bir zeolit disklin membran olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olabilmesi için yüzeyinin hemen altında iç içe büyümüş zeolit kristallerinden oluşmuş ince bir kabuğa sahip olması gerektiği görülmüştür. Bu kabuğu oluşturan zeolit kristalleri arasında makro gözenekler bulunmamalıdır. Diskin aynı zamanda çatlak içermemesi de gerekmektedir. Bu özelliklere sahip bir disk herhangi bir çatlak oluşmaksızın kalsine edildiği takdirde zeolit membran hazırlanması gerçekleşmiş olacaktır. Disklerin sözü edilen ince bir kabuğa sahip olup olmadıklarının analizi tarama elektron mikroskopu (SEM) sonuçları ile elde edilebilir. Üç ayrı zeolit A disklinin kesitlerine ait SEM mikrofotoğrafları Şekil 23 te gösterilmektedir. Şekil 23.a da fotoğrafı verilen örnek yüzeyinin hemen altında, ok ile gösterilen ince bir kabuk



Şekil 21. Kristallendirme Sayısının Artmasıyla Geçirgenliğin Değişimi



Şekil 22. İkinci Kristallenme Sırasında Kullanılan Karışımın Disklerin Azot Geçirgenliklerine Etkisi

içermektedir. Dolayısıyla bu disk görüntüsel olarak membran potansiyeli taşımaktadır. Disklerin mikro çatlak içerip içermedikleri ise aktivasyon öncesinde yapılan gaz geçirgenliği ile görülebilir. Çatlak içermeyen disklerin gaz geçirgenlikleri yoktur. Kesitinin fotoğrafı Şekil 23.a da verilen diskin aktivasyon öncesinde ölçülen azot gazı geçirgenliği $0.2 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \text{ sn bar})$ dır. Bu düşük geçirgenlik SEM mikrofotografı ile birleştirildiğinde diskin membran olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 23.b de fotoğrafı verilen disk de bir önceki gibi ince bir kabuk içermektedir. Bu diskin aktivasyon öncesi gaz geçirgenliği ise $56 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \text{ sn bar})$ dır. Bu disk her ne kadar iç içe geçmiş zeolit kristallerinden ince bir kabuğa sahipse de, yüksek geçirgenlik diskin çatlaklar içerdiğini, dolayısıyla membran olarak kullanılabilme potansiyeli taşımadığını göstermektedir.

Fotoğrafı Şekil 23.c de verilen disk ise öncekilerde varolana benzer bir kabuk içermemektedir. Zeolit kristalleri arasında makro gözenekler vardır. Diskin aktivasyon öncesi azot geçirgenliği $130 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \text{ sn bar})$ olarak ölçülmüştür. Gerek SEM gerekse gaz geçirgenliği sonuçları bu diskin membran olarak kullanım potansiyeline sahip olmadığını ortaya koymaktadır.

Elde edilen diskler üç grupta toplanabilir. Birinci gruptaki diskler ince bir kabuğa sahiptirler ve geçirgenlikleri düşüktür. İkinci gruptakiler ise ince bir kabuğa sahip oldukları halde geçirgenlikleri yüksektir. Son gruptakiler de ince bir kabuğa sahip olmayan, kristalleri arasında makro gözenekler bulunan ve geçirgenliği yüksek olan disklerdir.

İlk gruptaki disklerin üretimi sırasında izlenen yöntem zeolit membran hazırlanmasına uygun bir yöntemdir. Diskler iç içe geçmiş zeolit kristallerinden kesintisiz bir yüzeye sahiptirler. Bu disklerde mikro çatlaklar ya hiç yoktur ya da çok az miktarda bulunmaktadır. İlk ve üçüncü kristallenmeleri berrak çözelti içerisinde, ikinci kristallenmesi ise 2 nolu karışım içerisinde gerçekleştirilen diskler bu gruptadırlar. İkinci grup diskler de birinciler gibi bir kabuk içermekle birlikte varolan mikro çatlaklar yeterince kapatılamamıştır. Birinci kristallenmesi berrak çözelti içerisinde yapılan, ikinci kristallenmesi ise ya yapılmamış veya üç nolu karışım içerisinde yapılmış diskler de bu gruptadırlar.

Son gurubu oluşturan disklerin üretiminde kullanılan yöntem ise zeolit membran hazırlamaya uygun değildir. Kristaller iç içe büyüyerek kesintisiz bir tabaka oluşturamamışlardır; aralarında makro boşluklar bulunmaktadır.

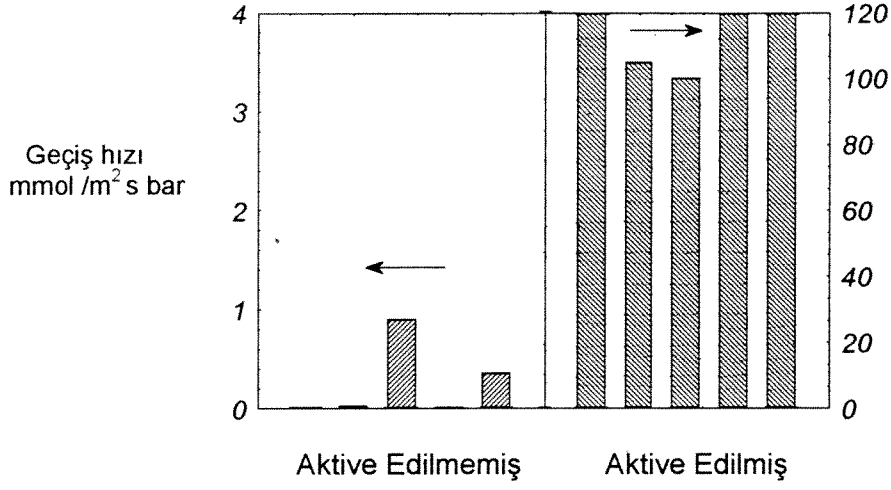
İlk kristallenmesi berrak çözeltiler içerisinde gerçekleştirilmeyen diskler bu gruptadırlar. İkinci ve üçüncü kristallenmeler ile bu tür disklerin performanslarında bir iyileştirme sağlanamamıştır.

4.5.4. Aktivasyonla Geçirgenliğin Değişimi

Kristallendirme sayısının üçe çıkması sonucunda disklerdeki geçirgenlikler pratik olarak sıfıra düşmektedir. Kalsinasyonu 800°C ta yapılmış amorf disklerden üç kez kristallendirilerek üretilmiş on adet zeolit A diskinden beş tanesinin azot gazı geçirgenliği aktive edilmeden, diğer beş tanesinin ise aktive edildikten sonra ölçülmüştür. Geçirgenlikler Şekil 24 de gösterilmektedir. Aktivasyon öncesinde disklerden üçünün geçirgenlikleri pratik olarak sıfırken, ikisi az da olsa bir geçirgenlik göstermektedir. Kullanılan yöntemle üretilen diskler büyük oranda birbirlerine benzemektedirler. Geçirgenliği sıfır olan diskler zeolit A kristallerinden kesintisiz bir yüzeye sahiptirler. Diğerleri ise az miktarda mikro çatlak içermektedirler.

Bu diskler 0.5°C/dakika ısıtma hızı ile 250°C ta kadar ısıtılmışlar ve bu sıcaklıkta 12 saat tutulmuşlardır. Bu işlem sonunda diskler %18 oranında ağırlık kaybetmişlerdir. Bu miktar kristallerin içerdikleri suyun %90 civarında bir bölümünün çıkarıldığına göstergesidir. Şekil 24 te de görüldüğü gibi aktivasyon sonrasında disklerin geçirgenlikleri büyük oranda artmıştır. Beş diskten üçünün aktivasyon sonrası azot geçirgenliği kullanılan sabun köpüğü akış ölçeri ile ölçülemeyecek kadar yüksek olduğundan şekilde bütün olarak gösterilememiştir.

Aktivasyon sonunda zeolit A kristallerinin boşalmaları ile geçirgenlikte bir artış beklenmektedir. Fakat literatürden elde edilen sonuçlara göre daha büyük gözenek çapına sahip silikalit tipi zeolit membranlarda bile ölçülen azot geçirgenliği genellikle 10 mmol/m² bar s nin altındadır (Geus vd., 1992; 1993; Jia vd., 1993) . Ayrıca aktivasyon sonrasında bu düzeyde yüksek azot geçirgenliğine sahip disklerden bir bölümünün hidrojen geçirgenlikleri de ölçülmüş ve hidrojen/azot ideal seçiciliği hesaplanmıştır. Bu disklerin hidrojen geçiş hızları 300-1000 mmol/m² sn. bar arasında değişmektedir. Hidrojen/azot ideal seçicilikleri genellikle 2.5'in altındadır. Tüm bunlar böylesi geçirgenliğe sahip disklerin çatlak içerdiğini göstermektedir.



Şekil 24. Zeolit A Disklerinin Aktivasyon Öncesi ve Sonrası Azot Gazı Geçirgenlikleri

Bu sonuçlar disk aktivasyonunun daha incelikli olarak çalışılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Disklerin, aktivasyonun hangi aşamasında çatladıklarının belirlenmesi amacıyla basamaklı aktivasyon yöntemine geçilmiştir. Aktivasyon süreci belirli basamaklara ayrılmıştır. Çalışmalarda 80 ve 120 °C ta aktive edilen disklerde herhangi bir çatlama olmadığı görülmüştür. Zeolit kristalleri 120°C ta içerdikleri suyun yarısını kaybetmektedirler. İçeride kalan su ise zeolit kristallerinin geçirgenliğini engellemektedir. Aktivasyondan amaç zeolit kristallerinin içerdikleri suyun çıkarılması ve disklerin geçirgen hale gelmeleri olduğuna göre 120°C ta gerçekleştirilen aktivasyonun bu amaç için yeterli olmadığı anlaşılmaktadır. Buradan olumlu yönde iki sonuç çıkmaktadır: Diskler zeolit kristallerinden oluşan kesintisiz bir yüzeye sahiptirler ve içerdikleri suyun yarısını herhangi bir çatlak oluşmaksızın kaybedebilmektedirler.

Bu aşamadan sonra aktivasyon sıcaklığı 140°C ta çıkarılmıştır. Isıtma hızına bağlı olmaksızın bu sıcaklıktaki aktivasyon sırasında disklerin tamamı çatlamıştır. Elde edilen zeolit A diskleri aktivasyon öncesinde çatlaksız bir tabakaya sahiptirler. Aktivasyon sırasında bu tabakada çatlaklar oluşmaktadır.

4.5.5. Ca-A Disklerinin Gaz Geçirgenlikleri

Aktivasyonu 120°C ta yapılan Na-A diskinin azot geçirgenliği sıfırdır. Bu disklerin aktivasyon öncesi ve sonrasında ölçülen ağırlıklarından içerdikleri suyun yaklaşık yarısını kaybettikleri anlaşılmıştır. İçeride kalan su diğer moleküllerin kristal tarafından adsorplanmasını engellemektedir. Önceki araştırmalarda az miktarda su veya amonyak ön-adsorp (preadsorbed) etmiş bir zeolit A kristalinin ikinci bir molekülü adsorplama kapasitesinin büyük oranda düştüğü görülmüştür (Breck, 1974). Bu yöntem zeolitlerin moleküler elek etkisinin değiştirilmesi amacıyla uygulanan yöntemlerden biridir. Zeolit katyonu ile su veya amonyak gibi kutuplu (polar) moleküllerin çiftkutup (dipol) momenti arasında oluşan güçlü tepkime sonunda su veya amonyak molekülleri katyon çevresinde kümelenir ve kanallar içerisinde diffüzyonu engelleyen bir set oluştururlar (Breck, 1974).

Tepkime katyon ile su molekülleri arasında olduğundan katyonun değiştirilmesi ile zeolit ikinci molekülü adsorplama kapasitesi değiştirilebilir. Toplam su adsorplama kapasitesinin yarısı kadar su ön-adsorplamış Na-A hemen

hiç oksijen adsorplayamazken, aynı miktarda su ön-adsorplamış Ca-A'nın n-butan adsorpsiyonu yarıya bile düşmemektedir (Breck, 1974).

Zeolit diskler iyon değişimi ile kalsiyum formuna dönüştürülmüşler ve 120-180°C aktive edilmişlerdir. Bu disklerin gaz geçirgenlikleri değişken basınç-sabit hacim yöntemi ile ölçülmüştür.

Farklı sıcaklıklarda aktive edilmiş Ca-A disklerin geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri Çizelge 7 de gösterilmektedir. 120°C'ta aktive edilmiş disklerden gaz geçmemektedir; aktivasyon çatlamaya neden olmamış, fakat gerekli miktarda su çıkışı için de yeterli olmamıştır. 140°C'ta aktive edilmiş disklerde gaz geçişi görülmektedir. Gazların geçirgenlikleri düşüktür ve birbirleri ile hemen hemen aynıdır. Geçirgenlikleri ölçülen N₂, H₂ ve SF₆ aktivasyon sırasında ortaya çıkan mikroçatlaklardan geçmektedir. 120°C'ta olduğu gibi bu sıcaklıktaki aktivasyon da su moleküllerinin yeterince çıkmasını sağlayamamıştır. Aktivasyon sıcaklığının 160°C'ta çıkarılması ile tüm gazların geçirgenliklerinde bir artış olmaktadır. Ca-A gözeneklerinden daha büyük boyuta sahip SF₆ geçişinin yükselmesi, sıcaklığın yükselmesi ile birlikte yeni mikro çatlakların ortaya çıktığını göstermektedir. Gaz geçişleri ise birbirlerinden farklılıklar göstermeye başlamıştır. Özellikle hidrojen geçişi diğerlerinden daha fazla artmıştır. 160°C'ta su moleküllerinin kristallerden kısmi uzaklaştırılmaları sonucunda azot ve hidrojenin bir bölümü Ca-A kristalleri içerisinden geçmeye başlamışlardır. Aktivasyon sıcaklığının 180°C'a çıkarılması ile diskler tamamen çatlamışlardır.

Sodyum formundaki zeolit A diskleri 120°C'ta kadar gaz geçişine izin vermemekte, bunun üzerindeki sıcaklıklarda ise çatlamaktadırlar. Bu diskler ya hiç gaz geçirmemişler, veya geçiş hızları ölçülen N₂, H₂ ve SF₆ gazlarının tamamını birbirlerine çok yakın hızlarda geçirmişlerdir. Kalsiyum formundaki zeolit A diskleri ise büyük çatlaklar oluşturulmaksızın daha yüksek sıcaklıklara kadar aktive edilebilmişlerdir. Bu da kristaller içerisinde bulunan su moleküllerinin daha fazla oranda çıkarılmasını sağlamıştır. Kristal boşluklarındaki suyun çıkması ile diğer moleküller kristallerden geçebilmektedirler. Geçiş hızları ölçülen N₂, H₂ ve SF₆ gazları aktivasyon sırasında oluşan mikro çatlakların yanı sıra zeolit kristalleri içerisinden geçmektedirler. İyon değişimi ile kalsiyum formuna dönüştürülen zeolit A diskleri aktivasyon sürecine sodyum zeolit A disklerle oranla daha dayanıklıdır. İçerdikleri suyun büyük bölümünü disklerde büyük çatlaklar oluşturmaksızın verebilmektedirler.

Çizelge 7. Değişik Sıcaklıklarda Aktive Edilmiş Ca-A Membranının N₂, H₂ ve SF₆ Geçiş Hızları (mmol/m² sn. bar) ve İdeal Seçicilikleri

Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	N ₂	H ₂	SF ₆	α (H ₂ / N ₂)	α (N ₂ / SF ₆)	α (H ₂ / SF ₆)
120	0.00	0.00	0.00	-	-	-
140	0.12	0.15	0.10	1.3	1.2	1.5
160	0.71	1.95	0.42	2.7	1.7	4.6

4.5.6. Zeolit X Disklerinin Gaz Geçirgenlikleri

Kristallenme sonunda aktive edilmemiş zeolit X disklerin geçirgenlikleri değişken basınç-sabit hacim yöntemi ile ölçülmüştür. Aktivasyon öncesinde disklerin geçirgenlikleri yoktur. Bu disklerin bir bölümü hızlı aktivasyona tabi tutulmuşlardır. Bu amaçla, 0.5°C/dk. ısıtma hızıyla 250°C ta kadar ısıtılmışlar ve bu sıcaklıkta 12 saat tutulmuşlardır. Hızlı aktivasyona tabi tutulan zeolit X diskleri zeolit A diskleri gibi çatlamışlardır. İkinci aşama olarak bu diskler de basamaklı aktivasyon yöntemi ile 120-160°C arasında aktive edilmişlerdir.

Farklı sıcaklıklarda aktive edilmiş disklerin N₂, H₂ ve SF₆ geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri Çizelge 8 de gösterilmektedir. 120°C ta yapılan aktivasyonda düşük bir gaz geçişi görülmektedir. Zeolit X in pencere çapı 0.7 nm dir. Kullanılan gazların tamamı aktive olmuş zeolit X den geçebilir. Dolayısıyla zeolit A disklerinde olduğu gibi SF₆ nın diskten geçmesi çatlak olmasını gerektirmez. Böylesi durumda genel olarak ölçümlerden elde edilen ideal seçicilik değerleri ile Knudsen diffüzyonunun öngördüğü seçicilik değerleri karşılaştırılmaktadır (Vroon vd., 1996). Eğer elde edilen ideal seçicilikler Knudsen diffüzyon mekanizması tarafından belirlenenlerin üstünde ise geçirgenliği zeolit içi gözenekler belirlemektedir. H₂/N₂, N₂/SF₆, H₂/SF₆ için Knudsen diffüzyonu tarafından öngörülen ideal seçicilikler sırasıyla 3.7, 3.2 ve 8.5 tir. 120° ta aktive edilmiş disklerin ideal seçicilikleri bu değerlerin altındadır. Dolayısıyla gazlar büyük oranda diskte bulunan çatlaklardan yani zeolit dışı gözeneklerden geçmektedir. Aktivasyonu 140°C ta yapılmış disklerin ideal seçiciliği H₂/N₂ için düşükken diğerleri için yüksektir. SF₆ geçirgenliğinin sabit kalması diskte yeni çatlakların oluşmadığını ve zeolit kristallerinin bu düzeydeki aktivasyonun SF₆ geçişi için yeterli olmadığını göstermektedir.. Aktivasyon sıcaklığının 160°C ta yükseltilmesi ile N₂ ve SF₆ nın geçirgenliklerinde 20-30 kat artış olmuştur. Bunun bir nedeni aktivasyon sırasında oluşan yeni çatlaklar olabilir. Bunun yanı sıra zeolit X'in 7.4 Å olan pencere çapı hem N₂ hem de SF₆ nın geçişine izin verecek büyüklüktedir. 160° C'ta gerçekleştirilen aktivasyon zeolit kristallerinin içerdikleri suyun büyük oranda uzaklaştırılmasını sağlamış, böylelikle her iki gaz da kristallerden geçmeye başlamış olabilir. Bu iki gazın ideal seçiciliklerinin 140°C elde edilenden düşük olmasına rağmen hala Knudsen diffüzyonu ile öngörülenden yüksek olması olasılıkların her ikisinin birlikte göz önünde bulundurulmasını gerekli kılmaktadır. Bu disklerin, daha yüksek sıcaklıklardaki aktivasyon sırasında çatladıkları görülmüştür.

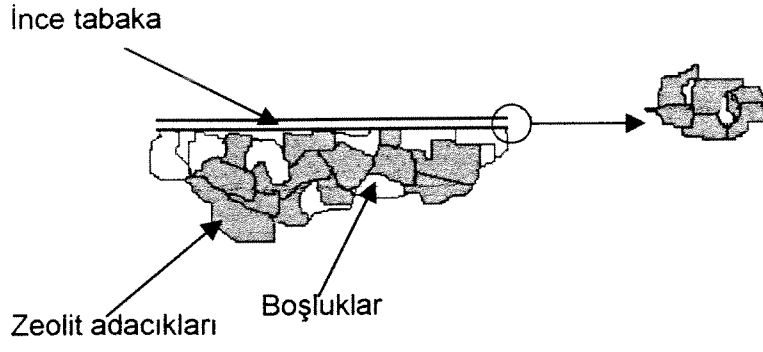
Çizelge 8. Değişik Sıcaklıklarda Aktive Edilmiş Zeolit X Membranının N₂, H₂ ve SF₆ Geçirgenlikleri ve İdeal Seçicilikleri

Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	N ₂	H ₂	SF ₆	α (H ₂ / N ₂)	α (N ₂ / SF ₆)	α (H ₂ / SF ₆)
120	0.4	0.8	0.2	2.0	2.0	2.0
140	1.2	3.1	0.2	2.6	6.0	15.5
160	24	-	5.8	-	4.1	-

4.6. Aktivasyon Sırasında Çatlak Oluşmasının Olası Nedenleri

MFI tipi zeolitlerden membran hazırlanmasına yönelik çalışmalarda aktivasyon sırasında çatlamanın destek ile zeolit tabakasının ısıl genleşme katsayılarının farklı olmasından kaynaklanan uyumsuzluktan olduğu düşünülmektedir (Geus vd.,1992). Bu çalışmada ise destek ve ince tabaka aynı malzemedir (zeolit A veya zeolit X) olduğundan benzer bir uyumsuzluk düşünülmemektedir.

Zeolit disklerin gövdeleri, aralarında 5-10 µm boyutunda boşluklar bulunan zeolit A adacıklarından oluşmaktadır. Sentez sonunda zeolit kristalleri su ile, kristaller arasındaki boşluklar da soda alumina ve silika içeren bir çözelti ile doludur. Sentez sonrasındaki yıkama sırasında kristaller arası boşluklardaki bu çözelti büyük oranda temizlenir; disk içerisindeki boşluklar su ile dolar. Havada kurutma sırasında bu suyun büyük oranda çıktığı belirlenmiştir. Amorf disklerin kenarlarında varolan ve ardışık kristallenmeler ile kapanmamış görece büyük boşluklar gövde içerisindeki suyun çıkabilmesini sağlamaktadır. Gaz ölçümleri sırasında disklerin kenar kısımları yapıştırıcı ile kaplandığından sözü edilen boşluklar gaz geçirgenliğini etkilememektedirler. Bununla birlikte Şekil 25 de gösterildiği gibi gövde içerisindeki küçük ve bağlantısız boşluklarda ve üst tabaka içerisindeki SEM çözünürlüğünde görünemeyen boyuttaki boşluklarda bulunan su ise aktivasyon sırasında pozitif basınç oluşturarak disklerin bölgesel çatlmasına neden olabilir.



Şekil 25. Asimetrik Yapıya Sahip Zeolit Diskin Şematik Gösterimi

MFI tipi zeolitlerin ısılme mekaniksel özelliklerinin incelendiği bir araştırmada (Geus ve van Bekkum., 1995) kalsinasyon sırasında kristallerin küçüldüğü görülmüştür. Silikalit kristallerine ait d mesafeleri organik şablon molekülün gözeneklerden çıktığı 350-500°C sıcaklık aralığında 267 ile 430 10^{-7} cm/°C arasında bir küçülme göstermektedirler. Bu küçülmeler kristalin hacminde %0.5-0.9 arasında bir daralmaya neden olmaktadır. Destek amacıyla yaygın olarak kullanılan alumina ise aynı sıcaklık aralığında $88 \cdot 10^{-7}$ cm/°C oranında bir genişleme gösterir (Kirk, Othmer, 1979). Organik şablon molekülün gözeneklerden çıktığı basamakta gerçekleşen küçülme diskte bir gerilimin doğmasına neden olmaktadır. Benzer bir durum, su moleküllerinin çıkarılmaları sırasında zeolit A kristalleri için de söz konusudur. Kristalleri su ile dolu zeolit A'nın birim hücre sabiti 24.61 Å ve hücre hacmi 14905 Å³ iken aktive edilmiş, kristalleri içerisindeki su molekülleri çıkarılmış zeolit A'nın birim hücre sabiti 24.555 Å , birim hücre hacmi ise 14805.4 Å³ tür (von Ballmoos, 1996). Kristallerin aktivasyon sırasındaki küçülmelerinin oluşturacağı gerilim sonunda diskler çatlayabilirler.

4.7. Pervaporasyon

Bu proje süresince uygulanan hazırlama yöntemi ile aktivasyon öncesinde çatlak ve/veya iğne deliği içermeyen zeolit A ve X disklerinin üretimi başarılmıştır. Disklerin gaz ayırımında membran olarak kullanılabilmesi için aktive edilmeleri zorunludur. Aktivasyon sırasında oluşan çatlaklar disklerin membran olarak kullanılabilme özelliklerini büyük oranda düşürmektedir.

Endüstriyel açıdan membranla gaz ayırımı kadar önemli bir başka süreç ise sıvı çözeltilerin pervaporasyon ile ayrılmasıdır. Özellikle eşkaynar (azeotrop) sistemler olan izopropil alkol-su veya etanol-su karışımlarının pervaporasyonla ayırımı, oldukça yoğun çalışılan bir konudur. Kullanıldığı ortamda su bulunduğundan zeolit kristalleri içerisindeki suyun çıkarılmasına gerek yoktur. Bu nedenle bu süreçte kullanılacak disklerin aktivasyonu gerekmemektedir. Hazırlanan zeolit A diskleri projenin son döneminde pervaporasyon sürecinde denenmişlerdir. Pervaporasyonda test edilmeden önce disklerin iğne deliği içerip içermedikleri azot geçirgenliklerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. İğne deliği içermeyen, dolayısıyla azot

geçirgenliği olmayan diskler pervaporasyon sürecinde kullanılmıştır. Bu özelliklere sahip üç ayrı zeolit A diskinin izopropil alkol-su karışımındaki geçirgenlikleri ve seçicilikleri Çizelge 5 te verilmiştir.

Projenin amacı gaz ayırım membranı hazırlanması olduğundan zeolit disklerin pervaporasyona yönelik olarak iyileştirilmeleri kısıtlı oranda çalışılmıştır. Bu aşamada elde edilen sonuçlar projede uygulanan yöntemle hazırlanan zeolit A disklerinin pervaporasyon süreçlerinde kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir. Proje çalışanları olarak önerimiz, bu yönde daha ayrıntılı çalışmaların yürütülmesidir.

Çizelge 9. Pervaporasyon Sürecinin İşletme Şartları ve Kullanılan Disklerin Geçirgenlik ve Seçicilikleri

Besleme Derişimi (% alkol)	Ürün Derişimi (% alkol)	Geçirgenlik (kg/m ² saat)	Seçicilik
81.6	17.7	3.9	20.5
75.0	10.0	2.7	27.0
71.0	12.5	1.9	17.1

Disklerin seçiciliği aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$se\c{c}icilik = \frac{\left(\frac{\% su}{\%alkol}\right)_{\text{ürün}}}{\left(\frac{\% su}{\%alkol}\right)_{\text{besleme}}}$$

V. SONUÇ

Kristal yapılarından kaynaklanan molekül eleme özelliğine sahip zeolitler gaz ayırım membranı olarak önemli kullanım potansiyeline sahiptirler. Seramik ve metalik destekler üzerinde ince zeolit tabakalar hazırlanması yolu ile zeolit membran üretilmesi son yıllarda yoğunlukla çalışılmış bir konudur. Literatürde rapor edilen zeolit membranların gaz geçiş hızları ve seçicilikleri arasında önemli farklar bulunmaktadır. Bu farkların büyük oranda aktivasyon basamağında oluşan mikro çatlaklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu projede gaz ayırımında kullanılmak amacıyla önşekillendirilmiş amorf sodyumalüminyum silikat disklerin hidrotermal kristallenmeleri ile saf zeolit A ve zeolit X membranlarının hazırlanması çalışılmıştır. Başlangıçta amorf olan diskler kristallenme sonrasında hem yüzey hem de gövde olarak bütünüyle zeolite dönüşmekte, dönüşüm sırasında diskler orijinal şekillerini korumaktadırlar.

Dönüşüm sırasında kullanılan geometri geleneksel olarak uygulanan zeolit kristallenme yönteminden farklıdır. Zeolit toz üretiminde katı ve sıvı fazlar birbirlerinden ayrılmazlar, tepkime ortamında birlikte bulunurlar. Bu yöntemde ise katı ve sıvı fazların bağıl miktarı otoklava yerleştirilen disk sayısı ile değiştirilebilir. Katı ve sıvı faz bileşimleri aynı, katı/sıvı bağıl miktarları farklı sistemlerden aynı zeolit fazının oluştuğu görülmüştür. Bu sonuç kristal tipini kristallenme ortamının toplam bileşiminin değil bu ortamı oluşturan katı ve sıvı fazların bileşimlerinin belirlediğini ortaya koymaktadır.

Amorf disklerin hacimleri kalsinasyon sırasında küçülmekte, buna bağlı olarak yoğunlukları artmaktadır. Kristallenme sırasında disklerin yoğunluklarında görülen belirgin artış ise zeolit kristalleri içerisinde adsorplanmış olan suyun disklerin ağırlıklarında oluşturduğu artıştan kaynaklanmaktadır.

Zeolit disklerin gövdesi zeolit adacıkları ve bunların arasında bulunan makro boyutta boşluklardan oluşurken yüzeyde iç içe geçmiş zeolit kristallerinden oluşan ince ve yoğun bir tabaka vardır. Bu tabakanın varlığı kristallenmeler sırasında kullanılan reaktif karışımların bileşimine bağlıdır. Katı madde içermeyen berrak çözeltiler içerisinde kristallendirilen disklerin yüzeyinde iç içe büyümüş zeolit A kristallerinden oluşan yoğun bir tabaka bulunurken, katı madde içeren karışımlarda kristallendirilenlerde böylesi bir tabakaya rastlanmamıştır.

Zeolit disklerin gaz geçiş hızları amorf disklerinkinden dūşūktür. Ayrıca, ardışık kristallenmeler sonunda geçiş hızı daha da dūşmekte; üçüncü kristallenme sonunda ise pratik olarak sifıra yaklaşmaktadır. Geçiş hızının pratik olarak sifıra inmesi kesintisiz bir yüzeyin oluşturulabildiğini, kristaller arasında hemen hiç boşluk kalmadığını göstermektedir.

Aktivasyon basamağı zeolit membran hazırlama sürecinin en kritik basamağıdır. Kristallenme sonunda çatlaksız oldukları belirlenen disklerin hemen hemen tamamı aktivasyon sırasında çatlamışlardır. Bu, gerek geçiş hızlarının yüksekliğiyle gerekse seçiciliklerin dūşüklüğüyle kendini göstermektedir.

Ca-A membranlar Na-A' lara oranla aktivasyona daha dayanıklı olmalarına rağmen bunların da ileri sıcaklıklarda çatladıkları görülmüştür. Ca-A membranlardan elde edilen en yüksek H₂/N₂ ideal seçiciliği 2.7 N₂/SF₆ seçiciliği ise 1.7 dir. Bu seçicilikleri sağlayan membranın azot geçiş hızı 0.71 mmol/m² s bar dir.

Zeolit A nın yanı sıra zeolit X membranların da benzer yöntemlerle gaz geçiş hızları ölçülmüştür. Aktivasyon öncesinde diskler gaz geçirilmemektedirler. Aktivasyon sırasında zeolit A da karşılaşılan çatlak oluşumu daha az oranda olmakla birlikte zeolit X membranlarda da geçerlidir. Zeolit X membranlarından elde edilen en yüksek H₂/N₂ 2.6 ve N₂/SF₆ seçiciliği ise 6 dir.

Aktivasyon sırasında membranlarda çatlak oluşmasının iki olası nedeni gövde içerisinde ve üst tabaka içerisindeki boşluklarda kalan suyun aktivasyon sırasında oluşturduğu pozitif basınç ve kristallerin hacimsel küçülmelerinin yarattığı gerilimdir.

Endüstriyel açıdan membranla gaz ayırımı kadar önemli bir başka süreç ise sıvı çözeltilerin pervaporasyon ile ayrılmalarıdır. Özellikle eşkaynar (azeotrop) sistemler olan izopropil alkol-su veya etanol-su karışımlarının pervaporasyonla ayırımı oldukça yoğun çalışılan bir konudur. Bu süreçte kullanılacak disklerin aktivasyonu ise gerekmemektedir. Bu nedenle diskler projenin son döneminde pervaporasyon sürecinde denenmişlerdir.

Projenin ana konusu gaz ayırım membranlarının üretimi olduğundan pervaporasyon membranları ile kısıtlı süre ilgilenilmiştir. Zeolit A membranları ile izopropanol/su ayırımı gerçekleştirilmeye çalışılmış, su/alkol seçiciliğinin 17-27 arasında geçirgenliğin ise 1.9-3.9 arasında değiştiği görülmüştür. Bu sonuçlar disklerin pervaporasyon uygulamalarında gaz ayırımında olduklarından daha verimli olacaklarını göstermektedir.

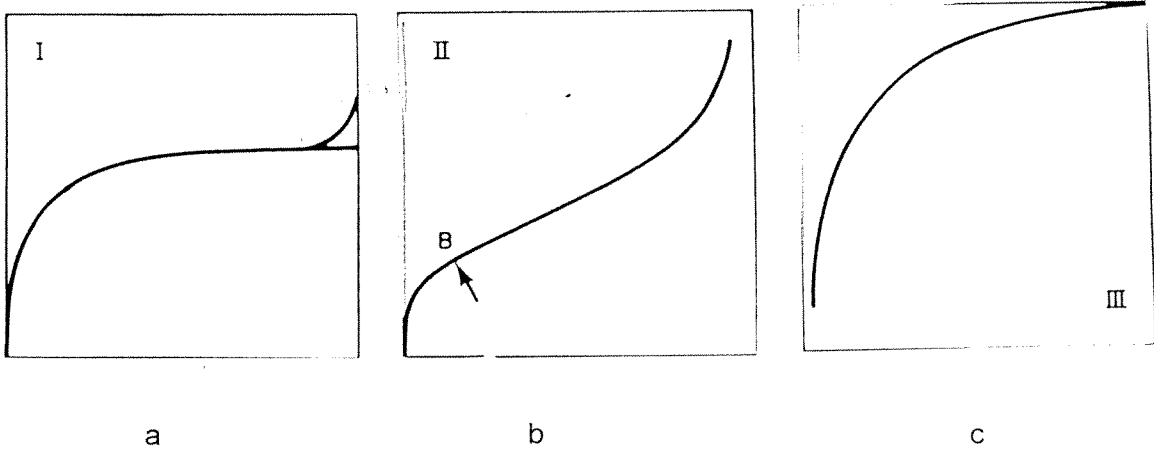
- Jansen J.G., Nurgho W., van Bekkum H., Controlled Growth of Thin Films of Molecular Sieves on Various Supports Proceedings of the 9th International Zeolite Conference, Montreal 1992, (R. von Ballmoos, J.B. Higgins and M.M.J. Treacy Eds.) Butterworth Heinemann, MA, pp. 247-254, 1993
- Jia M.D., Chen B., Noble R.D., Falconer J.L., Ceramic Zeolite Composite Membranes and Their Application for Separation of Vapor/Gas Mixtures, Journal of Membrane Science, **90**, 1, 1994
- Jia M.D., Peinemann K.V., Behling R.D., Ceramic Zeolite Composite Membranes. Preparation, Characterization and Gas Permeation Journal of Membrane Science, **82**, 15, 1993
- Kingery W.D., "Introduction to Ceramics", John Wiley, New York, 1960
- Kirk Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley, New York, pp 234-314, 1979
- Klein L.C., Gallagher D., Pore Structures of Sol-Gel Silica Membranes, Journal of Membrane Science, **39**, 213, 1988
- Kondo M., Komori M., Kita H., Okamoto K., Tubular Type Pervaporation Module with Zeolite NaA Membrane, Journal of Membrane Science, **133**, 133, 1997
- Larbot A., Fabre J.P., Guizard C., Cot L., (1) Inorganic Membranes Obtained by Sol-Gel Techniques, Journal of Membrane Science, **39**, 203, 1988
- Larbot A., Fabre J.P., Guizard C., Cot L., Gillot J., New Inorganic Ultrafiltration Membranes: Titania and Zirconia Membranes, Journal of American Ceramic Society, **72**, No 2 , 257, 1990
- Lin Y.S., Burgraaf A.J., Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane, Journal of American Ceramic Society, **74**, No 1 , 219, 1991
- Matsukata M., Nishiyama N., Ueyama K., Preparation of Thin Zeolitic membrane, Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 (J. Weitkamp, H.G. Karge, H Pfeifer and W. Hölderich Eds.) Studies in Surface Sci. and Catal. Vol **84**, 1183, 1994
- Mintova S., Valtchev V., Konstantinov L., Adhesivity of Molecular Sieve Films on Metal Substrates, Zeolites, **17**, 462, 1996
- Nakagawa T., Gas Separation and Pervaporation, "Membrane Science and Technology", (Osada , Nakadawa, Ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 239-287, 1992
- Okubo T., Inoue H., Single Gas Permeation through Porous Glass Modified with Tetraethoxysilane AIChE Journal, **35**, No 5, 845, 1989
- Ruthven D.M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley, New York, 1984

- Sano T., Hasegawa M., Ejiri S., Kawakami Y., Yanagishita H., Improvement of the Pervaporation Performance of Silicalite Membranes by Modification with a Silane Coupling Reagent, *Microporous Materials*, **5**, 179, 1995
- Sano T., Hasegawa M., Kawakami Y., Kiyozumi Y., Yanagishita H., Kitamoto D., Mizukami F., (1) Potentials of Silicalite Membranes for the Separation of Alcohol/Water Mixtures, *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994* (J. Weitkamp, H.G. Karge, H Pfeifer and W. Hölderich Eds.) *Studies in Surface Sci. and Catal.* Vol **84**, 1175, 1994
- Sano T., Kiyozumi Y., Kavamura M., Mizukami F., Takaya H., Mouri T., Inaoka W., Toida Y., Wanatabe M., Toyoda K., Preparation and Characterization of ZSM-5 Zeolite Film, *Zeolites*, **11**, 842, 1991
- Sano T., Yanagishita H., Kiyozumi Y., Mizukami F., Haraya K., (2) Separation of Ethanol/Water Mixture by Silicalite Membrane on pervaporation, *Journal of Membrane Science*, **95**, 221, 1994
- Seader J.D., Henley E.J., "Separation Process Principles", John Wiley, NewYork, pp 713-777, 1998
- Süer M.G., Baç N., Yılmaz L., Gas Permeation Characteristics of Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membrane, *Journal of Membrane Science*, **91**, 77, 1994
- Szostak R., "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, NewYork, pp. 258-287, 1992
- Tsikoyiannis J.G., Haag W.O., Synthesis and Characterization of Pure Zeolitic Membrane, *Zeolites*, **12**, 126, 1992
- Uhlhorn R.J.R., Huits in't Veld M.H.B.J., Keizer K., Burggraaf A.J., (1) Synthesis of Ceramic membrane, Part I: Synthesis of Non-Supported and Supported γ Alumina Membrane, *Journal of Materials Science*, **27**, 527, 1992
- Uhlhorn R.J.R., Zaspalis V.T., Keizer K., Burggraaf A.J., (3) Synthesis of Ceramic Membrane, Part II: Modification of Alumina Thin Films: Reservoir Method, *Journal of Materials Science*, **27**, 538, 1992
- Vroon Z.A.E.P., Keizer K., Gilde M.J., Verweij H., Burggraaf A.J., Transport Properties of Alkanes Through Ceramic Zeolite MFI Membranes, *Journal of Membrane Science*, **113**, 293, 1996
- Wankat P.C., "Rate Controlled Separations", Elsevier, NewYork, pp. 631-719, 1990
- Xihuai H., Manufacture of Porous Glass *Journal of Noncrystalline Solids*, **112**, 58, 1989
- von Ballmoos R., (Ed.), *Zeolites*, **16**, pp 452-501, 1996
- Yan Y., Davis M.E., Gavalas G.R., (1) Preparation of Zeolite ZSM-5 Membranes by In-Situ Crystallization on Porous α -Alumina, *Ind. Eng. Chem. Res.*

34,1652,1995

- Yang W.P., Shyu S.S., Lee E.S., Chao A.C., Effects of Poly(Vinyl Alcohol) Content and Calcination Temperature on the Characteristics of Unsupported Alumina Membrane, *Separation Science and Technology*, **31** (9), 1327, 1996
- Zolanz R.R, Fleming G.K., Gas Permeation, içinde "Membrane Handbook" (Ho W.S.W, Sirkar K.K., Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, pp.17-101, 1992

EK 1 Gaz Adsorpsiyon Eş Sıcaklık Eğrileri



Şekil E1. a-I., b-II., c-III. Tip Gaz Adsorpsiyon Eş Sıcaklık Eğrileri (Gregg ve Sing, 1982)

EK 2 Gaz Geçiş Hızı Ölçüm Yöntemleri

E2.1. Sabit Basıncı Değişken Hacim Ölçüm Yöntemi

Bu ölçüm yönteminde belirli bir zaman aralığında geçen gaz miktarı hacimsel olarak ölçülmüştür. Ölçülen hacim ortam sıcaklığı ve basıncı göz önüne alınarak mol sayısına çevrilmiştir. Bu yöntemde membranın iki tarafı arasındaki basınç farkı ölçüm boyunca değişmez. Ölçülen ve hesaplanan değerler aşağıda sıralanmıştır.

Ölçülen değerler:

Hacim (Q, ml)

Zaman aralığı (Δt , sn.)

Basıncı farkı (ΔP , bar)

Ortam sıcaklığı (T, °C) ve basıncı (P, bar)

Disk yüzey alanı (a, cm²)

Hesaplanan değerler

Mol sayısı (n):

$$n = \frac{PQ}{RT} \quad (R: \text{Gaz sabiti})$$

Geçişe açık yüzey alanı (A):

$$A = 0.7 a$$

Geçiş hızı (u):

$$u = \frac{n}{A \Delta t \Delta P}$$

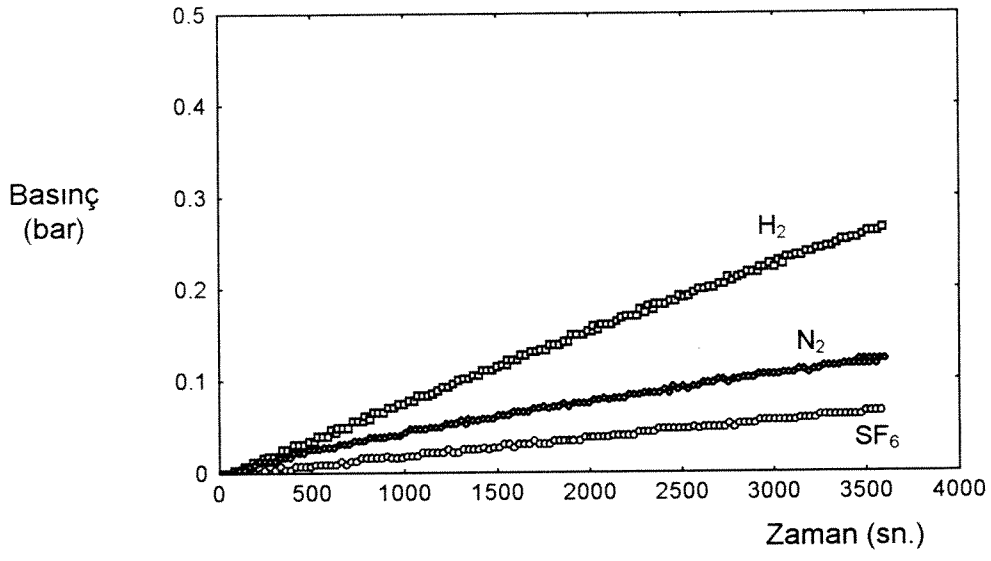
E2.2. Sabit Hacim Değişken Basınç Ölçüm Yöntemi

Değişken basınç-sabit hacim ölçüm yönteminde ise zamana karşılık membranın alt kısmındaki basınç artışı ölçülmüştür. Bunun yanı sıra membran modül ve bağlantılarının hacmi (V), ortam sıcaklığı (T), membranın üst basıncı (P_0) ve disk yüzeyi (a) ölçülmüştür. Geçişe açık yüzey alanı (A), yukarıdaki formülle hesaplanmıştır. Geçiş hızının hesaplanması için ise şu formül kullanılmıştır:

$$u = \frac{V}{A R T (P_0 - P_{ort})} \frac{dP}{dt} \quad (R: \text{Gaz sabiti})$$

dP/dt basınç yükselmesinin zamanla doğrusal değiştiği kısmının eğiminden hesaplanmıştır. P_{ort} ise doğrusal kısmının alt ve üst basınçlarının ortalamasıdır. Geçiş hızı $\text{mmol/m}^2 \text{ sn. bar}$ biriminde rapor edilmiştir.

Basınç artışları sisteme bağlı olan bir bilgisayara aktarılmıştır. Genellikle veri aralığı olarak bir saniye seçilmiştir. Bir membran için farklı gazlarda elde edilmiş basınç artışları Şekil E1.de gösterilmektedir. Şekilde aktivasyonu 160°C ta yapılan membranın alt kısmındaki H_2 , N_2 ve SF_6 gazlarına ait basınç yükselişleri gösterilmektedir. En hızlı yükselişi gösteren, dolayısıyla geçirgenliği en yüksek olan hidrojenidir. Bunu sırasıyla azot ve SF_6 izlemektedir.



Şekil E3. Ca-A Membranının Alt Kısımındaki Basıncın Çeşitli Gazlar İçin Zamanla Değişimi

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	
1- Proje No : TBAG-1532	2- Rapor Tarihi : Aralık 1998
3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri : 1.9.1996 – 31.8.1998	
4- Projenin Adı : Gaz Ayırma ve Arıtma İşlemleri için Zeolit Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu	
5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar : Proje Yürütücüsü : Ali ÇULFAZ, Yardımcı Araştırmacılar : Ahmet Turhan URAL, Halil KALIPÇILAR	
6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi : Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06531 ANKARA	
7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi : ---	
8- Öz (Abstract) : <p>Zeolitler gaz ayırma membranı olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler. Bu projede önşekillendirilmiş amorf sodyumalüminyum silikat disklerden membran olarak kullanılmaya uygun asimetrik yapıda saf zeolit A ve zeolit X diskleri üretilmiştir. Disklerin gövdeleri makro gözenekli iken disk yüzeylerinde içiçe geçmiş zeolit kristallerinden oluşan ince bir kabuk bulunmaktadır. Bu kabukta bulunan iğne delikleri ardışık kristallendirmeler ile doldurularak hatasız diskler hazırlanabilmektedir.</p> <p>Gaz ayırma membranı olarak kullanılmadan önce zeolit kristalleri içerisindeki suyun çıkartılması gerekmektedir. Bu işlem sırasında disk kabuğunda oluşan gerilim çatlamlara neden olmaktadır. Zeolit disklerden elde edilen en yüksek N_2/SF_6 seçicilik faktörleri sırasıyla 1.7 ve 6 düzeyindedir.</p> <p>Zeolit disklerden aktivasyon işleminde çatlak oluşması, bu disklerin aktive edilmeden kullanılabilecekleri pervaporasyon sürecinde daha etkili olabileceklerini göstermektedir. Önşekillendirilmiş 2 cm çapında ve 1 mm kalınlığında kütlelerden üretilen ve ardışık kristallendirme ile hatasız hale getirilen zeolit A diskleri pervaporasyon membranı olarak denenmiş ve su/izopropil alkol seçicilikleri 22, akıları da $2 \text{ kg/m}^2\text{s}$ dolayında bulunmuştur.</p> <p>Anahtar Kelimeler : Membran, Zeolit A, Zeolit X, Gaz Ayırma, Pervaporasyon</p>	
9- Proje ile İlgili Yayın/Tebliğlerle İlgili Bilgiler : Ahmet T. Ural, Ali Çulfaz, "Gaz Ayırma için Zeolit Membranların Geliştirilmesi," Üçüncü Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Erzurum, Eylül 1998.	
10- Bilim Dalı : Doçentlik B. Dalı Kodu : 603.03.02 ISIC Kodu : Uzmanlık Alanı Kodu :	
11- Dağıtım(*) : <input type="checkbox"/> Sınırlı <input checked="" type="checkbox"/> Sınırsız	
12- Raporun Gizlilik Durumu : <input type="checkbox"/> Gizli <input checked="" type="checkbox"/> Gizli Değil	

(*) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz