

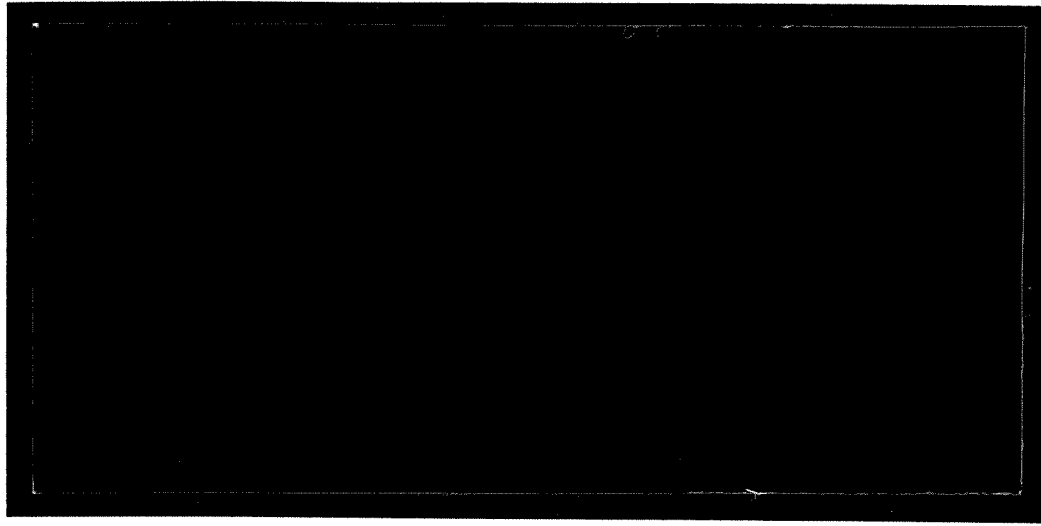
2003-37

DUP



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



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

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

**HAZIRLAMA PARAMETRELERİNİN İLETKEN
KARIŞIK YAPILI KOMPOZİT GAZ AYIRIMI
MEMBRANLARININ PERFORMANSI
ÜZERİNDKİ ETKİLERİ**

PROJE NO : MİSAG-150

**PROF. DR. LEVENT YILMAZ
PROF. DR. LEVENT TOPPARE
PELİN HACARLIOĞLU**

**KASIM 2002
ODTÜ - ANKARA**

ÖNSÖZ

Sentetik membranların endüstriyel gaz ayırımındaki kullanımları (O_2/N_2 , CO_2/CH_4 ve H_2/CH_4 çiftleri bu konudaki en iyi örnekleri teşkil etmektedirler), bu tip sistemlerin potansiyel ekonomik avantajları nedeniyle son yıllarda oldukça artmıştır. Enerji verimliliğini kullanım kolaylığıyla birleştirmeleri sonucunda gaz ayırım sistemleri için en iyi çözüm olarak gösterilmektedirler. Ancak bu tip sistemlerin avantaj sağlayabilmeleri, yüksek geçirgenlik ve seçicilikler sunan membranlar kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Çevre dostu sistemler olarak gelecekte daha yaygın kullanıma sahip olacaklarından, yüksek geçirgenlik ve yüksek seçiciliklere sahip membranların hazırlanması hem akademik hem de ekonomik yönden oldukça ilgi çeken konulardan biridir. Kapsamlı bir literatür araştırması sonucunda varolan polimerik malzemelerin oldukları gibi kullanımlarının yeterli olmadığı, birbirleriyle uyumlu malzemelerin en uygun morfolojide biraraya getirilmeleri sonucunda istenen başarılarla ulaşılabileceği görülmüştür. İletken polimerlerin çarpıcı membran performansları göstermelerinin keşfedilmesiyle bu yöndeki çalışmalar ayrı bir bakış açısı kazanmıştır. Değişik yöntemlerle elde edilen elektrik iletken bir polimer olan polipirol öncelikle uygun boyutlara küçültülmüş ve elde edilen dolgu maddeleri karışık yapılı kompozit polikarbonat membranlarında kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntemle üretilen polipirol ve polipirol-polikarbonat kompozit filmleri ile kimyasal yöntemle üretilen polipirol'ün dolgu maddesi olarak kullanıldığı polikarbonat membranlarının oldukça farklı morfolojilere sahip olmakla birlikte gaz ayırım performanslarının ayrı kollarda başarılı oldukları saptanmıştır. Ayrıca ikili gazlarla yapılan çalışmalarla gaz-gaz-polimer etkileşimlerinin seçicilikler üzerindeki önemi açıkça görülmektedir. Bu çalışma "Hazırlama parametrelerinin iletken karışık yapılı kompozit gaz ayırımı membranlarının performansı üzerindeki etkileri" başlığı altında MISAG-150 no'lu proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

ÖZET

Sentetik membranların ayırım sistemlerinde kullanılması son 20 yılda hızlı bir yükseliş göstermiş olup, yeterli seçiciliklere ve geçirgenliklere sahip membranların geliştirilmesiyle ekonomik ve endüstriyel kullanımlarına olanak sağlanmıştır. Kullanım kolaylığının enerji verimliliğiyle birleştiği membran sistemleri, gaz ayırımı proseslerinde görülen problemlere en iyi çözüm olarak kabul edilmektedirler. Bu nedenle de, yeni membran malzemeleri ve morfolojileri günümüzde önemli bir araştırma konusudur.

Membran morfolojileri yoğun homojen, poroz, asimetrik, kompozit ve karışık yapılu kompozitler olarak sınıflandırılmaktadır. Farklı maddelerin içiçe geçmiş halde kompozit bir yapı oluşturmalarıyla elde edilen karışık yapılu kompozit membranlar, son dönemlerde ilgi çeken bir morfolojiye sahiptirler.

İletken polimerler ise yüksek seçiciliklerinin keşfedilmesiyle ümit veren bir membran malzemesi olmuş ama düşük mekanik özellikleri bu alanda kullanımlarını kısıtlamıştır. Böyle bir problem ise bu maddelerin yalıtkan polimerler kullanılarak hazırlanacak olan karışık yapılu kompozit membranları gündeme getirmiştir. İletken polimerik dolgu maddelerinin iletkenlikleriyle ve membran morfolojisini modifiye etmeleriyle bu tip membranların performanslarını arttırmaları beklenmektedir.

Elektrik iletken bir polimer olan polipirol'ün değişik yöntemlerle elde edilen filmlerinin dolgu maddesi haline getirilerek, karışık yapılu kompozit polikarbonat membranlarında kullanılarak hazırlanan membranların gaz geçirgenlikleri ve seçicilikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal yöntemle üretilen polipirol ve polipirol-polikarbonat kompozit filmleri ile kimyasal yöntemle üretilen polipirol'ün iletkenlik bakımından farklılık gösterecekleri bilinmektedir. Bu amaçla farklı tipte dolgu maddelerinin kullanılması uygun görülmüştür. Bu çalışmada, gaz geçirgenlik deneyleri sabit hacim, değişken basınç geçirgenlik hücresinin yer aldığı bir üniteyle gerçekleştirilmiştir. Farklı gaz kompozisyonlarına sahip gaz karışımlarının membran performansı üzerindeki etkilerini incelemek için bu sisteme direk bağlı bir gaz analizörü kullanılmıştır.

Bu çalışmanın kapsamı içerisinde saf polikarbonat ve polipirol-polikarbonat karışık yapılu kompozit membranlarının üretim parametrelerinin membranın performansına etkileri yer

almaktadır. Çözücü evaporasyon sıcaklığı ve süresi, tavlama sıcaklığı ve süresi ve polikarbonat kompozisyonun etkileri saf polikarbonat membranları ile yapılan çalışmalar sonucunda gözlemlenmiştir. İletken karışık yapıli kompozit membranların gaz geçirgenlik performansları incelenirken ise dolgu maddesi tipi ve konsantrasyonu dikkate alınmış olup, geri kalan parametreler bir önceki basamakta alınan sonuçlara göre sabitlenmiştir. Üçüncü etapta ise CH₄ ve CO₂ gaz çiftinin gaz ayırım performansları tekli gaz deneyleri ile elde edilen seçiciliklerle kıyaslanmış ve böylece ortamdaki ikinci bir gazın varlığının performanslara etkisi görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Gaz ayırımı, membranlar, iletken polimer, polipirol, polikarbonat

ABSTRACT

The possibility of using synthetic membranes for industrial gas separation has attracted considerable interest in recent years. Since the membrane devices have the advantage of combining energy efficiency and simplicity, they would be the best solution to the problems observed in chemical industry. In order to gain wider commercial utilisation, membranes with higher permeant fluxes and higher transport selectivities will be required. In this respect, identifying new membrane materials and morphologies for industrial gas separations become an important research objective.

Membrane morphologies can be classified as dense homogeneous, porous, asymmetric, composite and mixed matrix composite. The latest emerging membrane morphology is a mixed matrix one which is composed of two interpenetrating matrices of different materials.

Conductive polymers form a new class of promising polymeric materials for membrane based gas separation due to their high gas transport selectivities. Their undesirable mechanical characteristics restrict the technological applications of these polymers. This problem brought the idea of making mixed matrix composites of conductive polymers with nonconductive matrix polymers. In these mixed matrix membranes conductive polymeric fillers may enhance the separation by using their conductivity and modifying the membrane morphology.

In this project, mixed matrix membranes of polycarbonate with polypyrrole fillers will be prepared and effects of preparation parameters on the gas separation performance (permeability and selectivity) will be investigated. Gas permeation experiments will be performed in a constant volume, variable pressure permeability cell for single gas measurements. Additionally, an online gas analyzer will be operated with this permeability cell for binary gas measurements to investigate the effect of feed gas composition on membrane performance.

This project consists of the effects of the preparation parameters of both dense homogeneous polycarbonate and polypyrrole-polycarbonate mixed matrix gas separation membranes. The effect of matrix polymer composition, solvent evaporation temperature and period, annealing temperature and period were examined by using dense homogeneous polycarbonate membranes. The effects of filler type and concentration were the parameters investigated by using mixed matrix polypyrrole-polycarbonate membranes and the other preparation parameters were fixed according to the results of the dense membranes. In the third

step of the project, the gas separation performances of CH₄ and CO₂ gas pair were compared with the ideal gas selectivities and thus, the effect of third component in the matrix was observed.

Keywords: Gas separation, membranes, conductive polymers, polycarbonate, polypyrrole

KISALTMALAR

PC : polikarbonat

PPy : polipirol

SEM : taramalı elektron mikroskopu

CPC : sabit polikarbonat kompozisyonu

ECPPY-PC : elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş polipirol tozlarının polikarbonat matrisine eklenmesi sonucu elde edilen karışık yapıli kompozit membranlar

CPPY-PC : kimyasal yöntemle sentezlenmiş polipirol tozlarının polikarbonat matrisine eklenmesi sonucu elde edilen karışık yapıli kompozit membranlar

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iv
KISALTMALAR	vi
1.GİRİŞ	1
2.GELİŞME	4
3.SONUÇLAR	5
3.1.Yoğun homojen polikarbonat gaz ayırım membranlarının performansları	5
3.2.Polipirol-polikarbonat karışık yapılı gaz ayırım membranlarının performansları	13
3.2.1.Elektrokimyasal yöntemle üretilmiş polipirol-polikarbonat karışık yapılı gaz ayırım membranlarının performansları	13
3.2.2.Kimyasal yöntemle üretilmiş polipirol-polikarbonat karışık yapılı gaz ayırım membranlarının performansları	18
3.3.Kimyasal yöntemle üretilmiş polipirol-polikarbonat karışık yapılı gaz ayırım membranlarının ikili gaz performansları	22
3.4.Öneriler	23
REFERANSLAR	25
BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	27

TABLO LİSTESİ

TABLO-3.1a: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların 100°C' de farklı evaporasyon sürelerindeki geçirgenlik değerleri	5
TABLO-3.1b: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların 100°C' de farklı evaporasyon sürelerindeki seçicilik değerleri	6
TABLO-3.2a: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların 50 °C' de farklı evaporasyon süreleri için 8 saatlik tavlama işlemi sonrası geçirgenlik değerleri	7
TABLO-3.2b: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların 50 °C' de farklı evaporasyon süreleri için 8 saatlik tavlama işlemi sonrası seçicilik değerleri	7
TABLO-3.3: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların seçicilik değerleri	8
TABLO-3.4: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların seçicilik değerleri	8
TABLO-3.5: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların farklı tavlama sürelerindeki geçirgenlik değerleri	10
TABLO-3.6: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların farklı PC kompozisyonlarındaki geçirgenlik değerleri	11
TABLO-3.7: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların seçiciliklik değerleri	13
TABLO-3.8: Yoğun homojen PC membranları ile %5'lik dolgu maddesi yüzdesine sahip PC-PPy membranlarının geçirgenlikleri	14
TABLO-3.9: PC-PPy karışık yapıli membranlarının geçirgenlikleri	14
TABLO-3.10: CPPY-PC karışık yapıli membranlarının geçirgenlikleri	19

ŞEKİL LİSTESİ

ŞEKİL 2.1. Deney düzeneği	5
ŞEKİL 3.1 Yoğun homojen saf polikarbonat membranların geçirgenlik değerleri	7
ŞEKİL 3.2a. Değişik kompozisyonlarda hazırlanmış olan yoğun homojen saf polikarbonat membranların geçirgenlik değerleri	9
ŞEKİL 3.2b. Değişik kompozisyonlarda hazırlanmış olan yoğun homojen saf polikarbonat membranların geçirgenlik değerleri	10
ŞEKİL 3.3a. Yoğun homojen saf polikarbonat membranların geçirgenlik değerleri	11
ŞEKİL 3.3b. Yoğun homojen saf polikarbonat membranların seçicilik değerleri (CO ₂ /N ₂)	12
ŞEKİL 3.4a. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının geçirgenlik değerleri (Ar, CH ₄ , N ₂)	15
ŞEKİL 3.4b. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının geçirgenlik değerleri (H ₂ , CO ₂ , O ₂)	15
ŞEKİL 3.5a. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının seçicilik değerleri (Ar, CH ₄ , O ₂)	16
ŞEKİL 3.5b. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının seçicilik değerleri (H ₂ , CO ₂)	16
ŞEKİL 3.6a. 7w% polikarbonat-15w% polipirol içeren karışık yapılı membranın SEM fotoğrafı	17
ŞEKİL 3.6b. 9w% polikarbonat-15w% polipirol içeren karışık yapılı membranın SEM fotoğrafı	17
ŞEKİL 3.7. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının iletkenlik değerleri	18
ŞEKİL 3.8a. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının seçicilik değerleri (Ar, CH ₄ , O ₂)	19

ŞEKİL 3.8b. Kanşık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının seçicilik değerleri (H ₂ , CO ₂)	20
ŞEKİL 3.9. Kanşık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının değişik gaz çiftlerine göre seçicilik değerleri	21
ŞEKİL 3.10. Kanşık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının değişik gaz çiftlerine göre geçirgenlik değerleri	22
ŞEKİL 3.11. Kanşık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının CO ₂ /CH ₄ seçicilikleri	23

1. GİRİŞ

Membranların gaz ayırımında kullanılabileceği fikrinin ortaya çıkmasının üzerinden bir yüzyıl geçmesine karşın endüstriyel olarak kullanımları 1980'leri bulmuştur. Bu gelişim polimerik malzemelerin membran ana maddesi olması dolayısıyla bu tip malzemelerin gelişmesiyle aynı paralellikte ilerlemiştir. Membran teknolojisi halen genç ve ilerleme konusunda oldukça yüksek bir potansiyele sahip olmakla enerji verimliliği ve kullanım kolaylığının mükemmel birlikteliğiyle gaz ayırımında en ön sıraya gelmiştir. Ekonomik ve teknik yönden başarıları sonucunda son yıllarda endüstriyel olarak kullanımlarındaki hızlı yükseliş bunun en büyük göstergesidir (Tabe-Mohammadi,1999).

En yaygın uygulama alanlarının başında kimya ve ilaç endüstrisi için azot gazı ve gıda endüstrisinde saklama ve taşınma esnasında gerekli olan kuru azot gazı üretimi, doğal gaz ve amonyak sentezi esnasında oldukça değerli bir kimyasal bir hammadde olan hidrojenin geri kazanımı, hidrojen ve karbondioksit gazlarının uygun oranlarda karışımlarından oluşan sentez gazının ayarlanması, azotun ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların karbondioksit gazından temizlenmesi, dehidrasyon prosesleri, helyum gazının doğal gazdan geri kazanımı, tıp dahil olmak üzere birçok alanda gerekli olan oksijen gazının mümkün olduğunca saflaştırılması ve birçok organik gazın çıkış hatlarında ayrılması gelmektedir. Membran teknolojisinin bu kadar kapsamlı bir kullanım alanına sahip olabilmesi ise her prosese uygun membran malzemelerinin üretilmesi ve membran sistemlerinin geliştirilmesi ile ancak sağlanabilecektir. Uygun membran malzemesi ile yüksek geçirgenlik ve seçiciliklerin her ikisinin birden aynı proseste sağlanabilmesi hedeflenmektedir (Singh,1998).

Farklı özelliklere sahip birçok membran çeşidi olmakla birlikte bunları iki ana başlıkta toplamak mümkündür. Seçicilikleri Graham tarafından keşfedilen mikroporoz membranlar ilk grubu oluşturmaktadırlar. Bu sistem daha çok karışımların kütle oranlarına dayandığı için bir bileşiğin izotoplarını ayırmakta kullanılabilecek en uygun yöntemdir. İkinci grupta ise gaz ayırımında yaygın olarak kullanım görmekte olan nonporoz membran sistemleri yer almaktadır. Gaz karışımlarının membrandan geçişi esnasında difüzyon ve çözünürlük seviyelerindeki farklılara göre ayrılması baz alınmakta ve matris boyunca taşınım hızlarını belirlemekte yalnızca gazların moleküler boyutları göz önüne alınmamakta, geçen gazın ve polimer matrisinin kimyasal doğaları ve aralarındaki etkileşimde aynı önemde görülmektedir (Frisch, Narayan,1987).

Yüksek geçirgenliklere sahip membranlar ile sistemde kullanılacak membran alanı düşürülmekte böylelikle gerekli olan maddi yatırımda düşük seviyelere indirilmektedir. Yüksek seçicilikler ise daha saf ürünlerin elde edilmesinde en önemli göstergedir. Yapılan birçok çalışmanın biraraya getirilmesiyle polimerik malzemelerin bu konudaki başarılarına yönelik genel yaklaşım kabul edilmiştir. Robeson tarafından yapılan kapsamlı bir literatür çalışması sonucunda yüksek geçirgenlik gösteren malzemelerin düşük seçiciliklere sahip oldukları, yüksek seçiciliklere sahip membranların ise yine aynı davranışı göstererek daha düşük geçirgenlik değerlerine sahip oldukları ortaya konmuştur (Freeman,1999). Bunun sonucunda ise polimerik malzemenin olduğu gibi kullanılmasının membran sistemlerinin geliştirilmesi konusunda yeterli olmadığı , yeni polimerik malzemelerin bulunmasının yanında bu malzemeler kullanılarak üretilen membran morfolojilerinin geliştirilmesi bu konudaki araştırmalarda en önemli koşul olmuştur. Membran morfolojileri yoğun homojen, poroz , asimetrik , kompozit ve karışık yapıli kompozitler olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar. Farklı malzemelerin içiçe geçmiş halde kompozit bir yapı oluşturmalarıyla elde edilen karışık yapıli kompozit membranlar, son dönemlerin en ilgi çekici morfolojisi olarak görülmektedir.

Kapsamlı bir yurt içi ve uluslararası literatür taraması sonucunda değişik dolgu maddeleri içeren karışık yapıli kompozit membranların gaz ayırımı sistemleri ile ilgili araştırmalarda son yıllarda sıkça kullanıldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmaların sonucunda ise etkileyici ilerlemelerin kaydedildiği saptanmıştır. Silicalite-1' nin dolgu maddesi olarak kullanıldığı polidimetilsiloksan ve selülözasetat membranlarının N₂, O₂, CO₂ ve H₂ gazları ile yapılan gaz geçirgenlik ölçümlerinin sonucunda dolgu maddesinin bir tür moleküler elek görevi görerek küçük moleküllerin geçişini hızlandırırken, büyük moleküllere yavaşlatıcı bir etki yaptığı sonucuna ulaşılmıştır. Aynı zamanda dolgu maddesinin miktarının artırılmasının geçirgenliği olumlu yönde etkilediği görülmüştür (Jia,1991; Kulprathipanja,1988). Başka bir çalışmada ise zeolit 13-X içeren polisülfon membranları, saf polisülfon membranlarına göre daha yüksek seçicilikler göstermiştir (Gürkan,1994). Silicalite-1, zeolit 13-X, zeolit-KY ve zeolit-5A gibi birçok dolgu maddesinin kauçuksu polimer matrisinin içerisinde kullanılması ile organik buharların ayrılmasında daha iyi performanslara sahip olan bu tip polimerlerin CO₂ ve CH₄ gibi gazlar içinde yüksek seçiciliklere ulaşılmasını sağlamış , yalnızca zeolit-5A için düşük geçirgenlikler görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada aktif karbon dolgu maddesi olarak denenmiş ve uygun olmadığına karar verilmiştir (Smolder,1993). Zeolit 4-A ve 13-X içeren polietersülfon

membranlarda diğer çalışmalarda olduğu gibi yüksek dolgu maddesi konsantrasyonlarında geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin her ikisinde de artış sağlanmıştır. SEM incelemeleri ise polimer zeolit etkileşimlerinin morfolojik yapıyı değiştirdiğini ve boşluklu bir kanal sistemi oluşturduğunu göstermiştir. Bu da polimer matrisi ile kullanılan dolgu maddesinin uyumunun önemini ortaya koymuştur (Yılmaz, 1994, 1995).

Literatürde yer alan farklı bir grup çalışma ise iletken polimerik membranları kapsamaktadır. Polianilin, poli-N-metilpirol ve polipirol membranlarında N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , CO_2 geçirgenlikleri ölçülmüş ve çarpıcı değerlere ulaşılmıştır (Anderson, 1991; Martin, 1993; Kuwabata, 1994; Parhasarathy, 1997; Rebattet, 1995; Chen, 1997). Bu araştırmalar içerisinde dikkat çeken diğer bir unsur birbirlerine karşıt görüşleri savunmalarıdır. Bir araştırma (Anderson, 1991) geçirgenliğin tüm gazlarda geçerli olmak üzere arttığı sonucuna varırken, yine polianilinle yapılan diğer bir çalışma (Kuwabata, 1994) azaldığını göstermektedir. Ayrıca bu iki çalışmanın seçicilik değerleri karşılaştırdığında oldukça büyük farklar göze çarpmaktadır. Bunun sebebi olarak film üretim tekniklerinin farklılıkları gösterilmektedir. Başka bir çalışma ise yükseltgenme, indirgenme ve tekrar yükseltgenme sonucunda polianilin membranlarının da bir tür elek görevi görerek H_2 , O_2 ve CO_2 gibi küçük boyutlardaki gazların geçişini hızlandırırken, N_2 ve CH_4 gibi gazları yavaşlatmıştır (Rebattet, 1995). Bu sebeple bu konuda yapılan araştırmaların artırılmasıyla ancak bir çözüme ulaşılabileceği gözükmektedir. İletken polimerlerin gaz ayırım membranlarındaki başarılarının mekanik özellikleri bakımından da geliştirilebilmesi için in-situ çözelti polimerizasyonu ile polipirol-polikarbonat kompozit membranları hazırlanmış ve saf polikarbonat membranlarına göre daha iyi performanslar elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda polipirol-polikarbonat çiftinin iyi bir matris oluşturmakta uyumsuzluk göstermedikleri ve kullanılan destek elektrolitin türünün ve derişiminin membran morfolojisini etkilediği belirlenmiştir (Gülşen, 1999).

Birbirinden farklı membranların kullanıldığı ikili gaz araştırmalarında, kullanılan gaz çiftlerinin birbirlerini etkiledikleri ve karışım kompozisyonlarının da bu etkiyi arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır (Koros, 1991; Gooding, 1998; Martin, 1997).

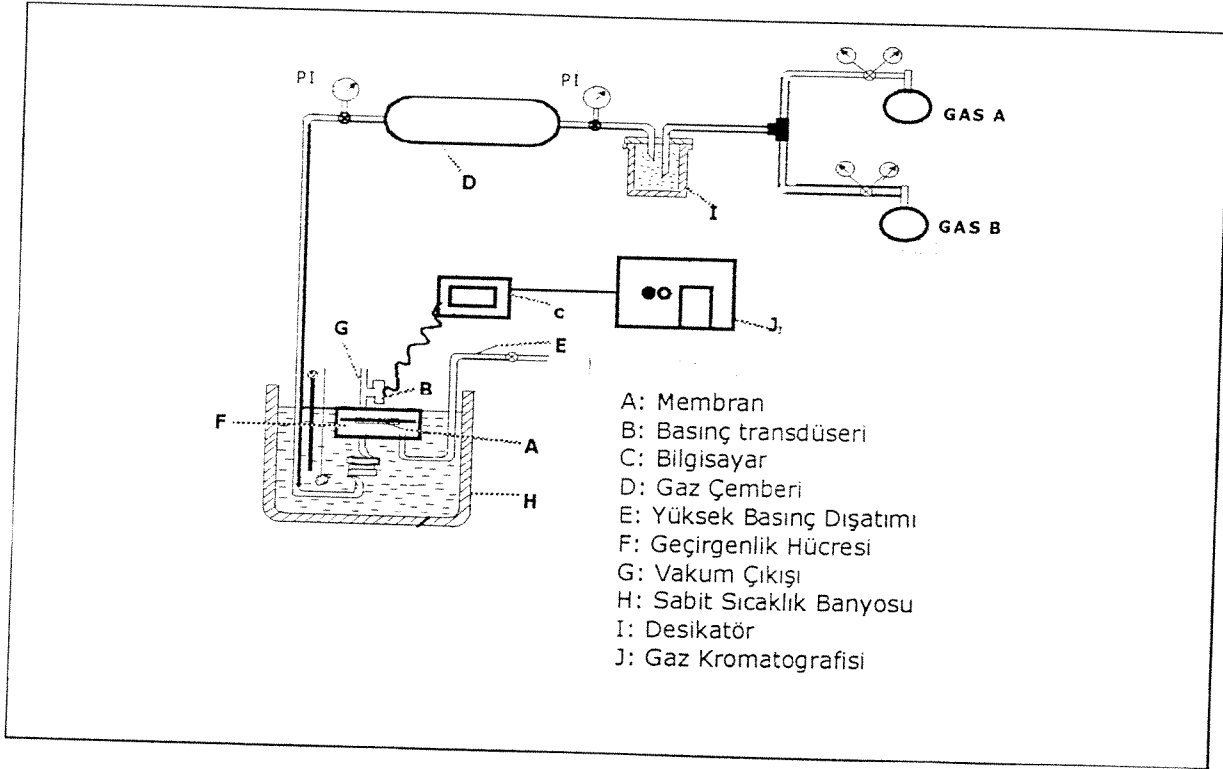
Bu çalışmaların ayrıntılı olarak incelenmesi sonucunda iletken polimerik filmlerin dolgu maddesi olarak kullanımlarının araştırılmasının bu yönde yapılan çalışmalara hem bir bütünlük sağlayacağı, hem de literatürde bu konudaki boşluğu dolduracağı düşünülmüştür.

2. GELİŞME

Çalışmanın kapsamı içerisinde polipirol-polikarbonat karışık yapılı kompozit membranlarının üretim parametrelerinin membran performansına etkileri yer almaktadır. Bu parametreler arasında yer alan polikarbonat kompozisyonu, çözücü evaporasyon sıcaklığı ve süresi, tavlama sıcaklığı ve süresi öncelikle incelenen parametrelerdir. Hazırlama parametrelerinin membran performansı üzerinde oldukça etkili olduğunun bilinmesine karşın literatürde bu konu ile ilgili boşluklar bulunmakta ve membran üretiminin geliştirilmesinde engel teşkil etmektedir. Saf polikarbonat membranları ile yapılan çalışmalar, bu yöndeki araştırmalara yol gösterecektir. Sonuçta ulaşılan parametreler sabit tutularak, ikinci aşamada dolgu maddesinin membran matrisindeki kompozisyonunun geçirgenlik ve seçicilik üzerine etkileri araştırılmış, aynı zamanda değişik tiplerdeki dolgu maddelerinin kullanılması da bu çalışmanın ayrı bir parametresini teşkil etmiştir. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen saf polipirol filmleri ve kimyasal yöntemle elde edilen polipirol tozu değişik tiplerdeki dolgu maddeleri üretiminde kullanılmıştır. Değişik yöntemle üretilmelerindeki amaç iletkenlik ve membran matrisi ile uyumun geçirgenliğe ve dolayısıyla seçiciliğe etkisinin anlaşılabilmesidir. Gaz geçirgenlik ölçümleri ise tekli ve ikili gazlar olmak üzere iki ayrı koldan sürdürülmüş ve böylelikle sıcaklığın, matriste sıkışmış olan çözücünün, iletkenliğin, kullanılan dolgu maddesinin matrisle oluşturduğu yapının ve bu parametreler kadar önemli bir yer tutan gaz-gaz-polimer etkileşimlerinin gaz geçirgenliği ve seçiciliği üzerindeki etkileri gözlemlenebilmiştir.

Membranlar farklı içerik ve kompozisyonlardaki karışımın otomatik film aplikatörü kullanılarak ya da damlatma yöntemi uygulanarak dökülmesiyle elde edilmiş, sıcaklığın ve basıncın sabitlendiği bir etüvle evaporasyon ve tavlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Membranların üretimiyle paralel olarak yürütülen gaz geçirgenlik ölçümlerinde ise ASTM D1435-82' ye uygun gaz geçirgenlik düzeneği kullanılmıştır. Bu düzende membran sabit sıcaklıkta tutulan bir yağ banyosunun içine yerleştirilmiş hücrede bulunmaktadır. Tekli gazlarla yapılan çalışmalarda basınç artışları bir basınç "transducer" (Data Instruments, Model SA) ile algılanarak bilgisayara kaydedilmiştir. İkili gazlarla yapılan çalışmada ise benzer bir düzeneğe direk bağlı olan bir gaz analizörü yardımıyla geçirgenlik ve seçicilik ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1). H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₂ ve Ar proje süresince incelenen gazlardır.

Taramalı elektron mikroskobu ve termal gravimetri analizöründen elde edilen bilgiler membran morfolojisinin yorumlanmasında etkili olmuştur.



Şekil 2.1. Deney düzeneği

3. SONUÇLAR

3.1. Yoğun homojen polikarbonat gaz ayırım membranlarının performansı

Bu aşamada ilk incelenen parametre çözücü evaporasyon sıcaklığı ve süresi olmuştur. Damlatma yöntemiyle (7% w/v polikarbonat/kloroform) dökülen membranlar 100° C'de 10 dakika ve 30 dakika olmak üzere kurutulmuş ve bu membranlara tavlama uygulanmamıştır. Tablo-3.1'de gösterildiği üzere 10 dakika boyunca kurutulmuş olan membranlar daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri göstermektedir. Aynı tablodaki ikinci ölçüm değerleri incelendiğinde ise geçirgenliklerdeki düşüşe karşılık membran yapısındaki gevşemeye bağlı olarak seçiciliklerde düşüş görülmüştür.

TABLO-3.1a: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların 100⁰ C’de farklı evaporasyon sürelerindeki geçirgenlik değerleri (7% PC/CH₃Cl)

Gaz	GEÇİRGENLİK (BARRER)			
	(10 dak-1. ölçüm)	(10 dak.-2. ölçüm)	(30 dak-1. ölçüm)	(30 dak-2. ölçüm)
Ar	0.74	0.75	0.74	0.76
CH ₄	0.43	0.44	0.41	0.43
CO ₂	7.50	7.59	8.06	7.2
H ₂	9.21	8.95	11.1	11.4
N ₂	0.33	0.30	0.37	0.32
O ₂	3.35	3.64	4.24	4.47

TABLO-3.1b: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların 100⁰ C’de farklı evaporasyon sürelerindeki seçicilik değerleri (7% PC/CH₃Cl)

Gaz	SEÇİCİLİKLER α (X/N ₂)			
	(10 dak-1. ölçüm)	(10 dak-2. ölçüm)	(30 dak-1. ölçüm)	(30 dak-2. ölçüm)
Ar	2.51	2.48	2.00	2.34
CH ₄	1.50	1.44	1.10	1.33
CO ₂	22.7	25.1	21.9	22.4
H ₂	29.5	29.6	30.1	35.3
O ₂	11.7	12.1	11.5	13.9

İkinci parametre olarak tavlama sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi seçilmiştir. Kurutma sıcaklığında tavlama devam edilmesine karar verilmiş fakat bu sıcaklıkta üretilen membranlar kırılğan yapıda olmaları sebebiyle membran hücrelerinin içerisine yerleştirildiklerinde parçalanmışlardır. Böylelikle tavlama sıcaklığı 50⁰ C’ye düşürülmüştür ve 8 saat sonucunda çalışır membranlar elde edilebilmiştir. 10 dakikalık kurutma prosesinin devamında 8 saatlik tavlama uygulanan membranlar daha düşük geçirgenliklere ve seçiciliklere ulaşmıştır. Bu bulguya karşılık 30 dakikalık kurutmadan sonra 8 saatlik tavlama uygulandığında seçiciliklerin arttığı görülmüştür (Tablo-3.2). Tavlama uygulanmasına rağmen sonraki ölçümlerde gevşemenin devam ettiği görülmüştür.

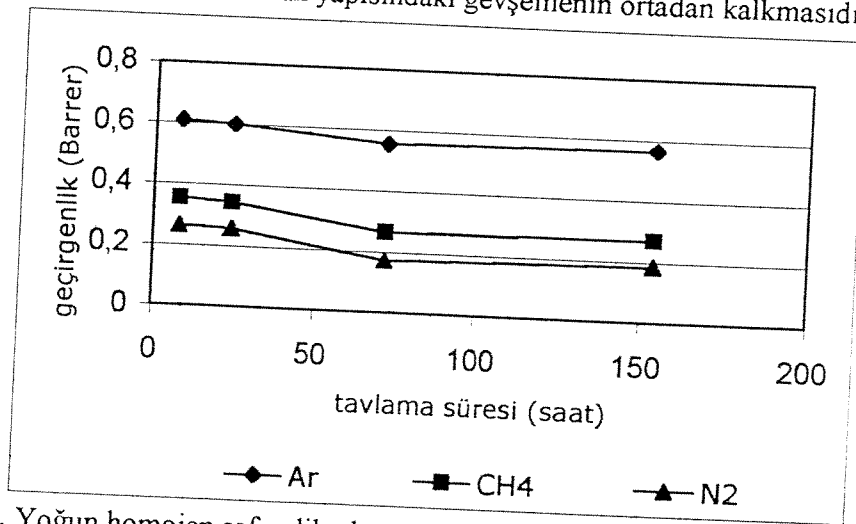
TABLO-3.2a: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların 50° C'de farklı evaporasyon süreleri için 8 saatlik tavlama işlemi sonrası geçirgenlik değerleri (7% PC/CH₃Cl)

Gaz	GEÇİRGENLİK (BARRER)			
	(10 dak-1.ölçüm)	(10 dak-2.ölçüm)	(30 dak-1.ölçüm)	(30 dak-2.ölçüm)
Ar	0.66	0.68	0.61	0.65
CH ₄	0.33	0.35	0.35	0.38
CO ₂	6.32	6.65	5.82	6.16
H ₂	7.91	8.93	8.75	9.04
N ₂	0.32	0.34	0.26	0.29
O ₂	2.92	3.34	2.53	2.81

TABLO-3.2b: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların 50° C'de farklı evaporasyon süreleri için 8 saatlik tavlama işlemi sonrası seçicilik değerleri (7% PC/CH₃Cl)

Gaz	SEÇİCİLİKLER α (X/N ₂)			
	(10 dak-1.ölçüm)	(10 dak-2.ölçüm)	(30 dak-1.ölçüm)	(30 dak-2.ölçüm)
Ar	2.03	2.00	2.32	2.22
CH ₄	1.03	1.03	1.35	1.29
CO ₂	19.7	19.5	22.1	20.8
H ₂	24.6	26.1	33.3	30.6
O ₂	9.1	9.79	9.61	9.54

Tavlama süresinin etkisini görebilmek amacıyla 30 dakikalık kurutmanın devamında daha uzun sürelerde (24, 72, 154 saat) tavlama uygulanmıştır. Geçirgenlik tavlama süresi arttıkça düşmeye devam etmiş ve 72 saatten sonra sabitlenmiştir (Şekil 3.1). İdeal seçicilik değerleri ise aynı süreler boyunca artmış ve sonra sabitlenmiştir (Tablo-3.3). Dikkat çeken diğer bir unsur ise 24 saatlik tavlamadan sonra membran yapısındaki gevşemenin ortadan kalkmasıdır.



ŞEKİL 3.1. Yoğun homojen saf polikarbonat membranların geçirgenlik değerleri

TABLO-3.3: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların seçicilik değerleri (7% PC/CH₃Cl)

Gaz	SEÇİCİLİKLER				α (X/N ₂)
	(8 saat)	(24 saat)	(72 saat)	(154 saat)	
Ar	2.32	2.34	3.23	3.06	
CH ₄	1.35	1.33	1.55	1.46	
CO ₂	22.1	22.0	27.3	26.4	
H ₂	33.3	33.6	45.7	43.3	
O ₂	9.61	11.4	13.9	13.8	

İncelenen diğer bir parametre ise çözücü tipinin gaz taşınım performansları üzerindeki etkisidir ve bu amaçla ikinci bir solvent olarak diklorometan kullanılmıştır. Kloroformun çözücü olarak kullanıldığı membranlardan farklı olarak kurutma sıcaklığı diklorometanın buharlaşma sıcaklığının daha düşük olması sebebiyle 50⁰C'ye indirilmiştir ve değişik sürelerde tavlama uygulanmıştır. Daha önceki membranlarda da olduğu gibi tavlama süresi artıkça geçirgenliklerdeki düşüşe karşılık seçicilikler (Tablo-3.4) artmıştır. İki ayrı çözücünün gaz taşınım geçirgenliklerdeki performansları kıyaslandığında ise diklorometan ile üretilen homojen polikarbonat membranlarının daha düşük geçirgenlik ve seçicilikler gösterdiği görülmüştür. Aynı zamanda bu membranların performansları tavlama süresinden daha az etkilenmektedir.

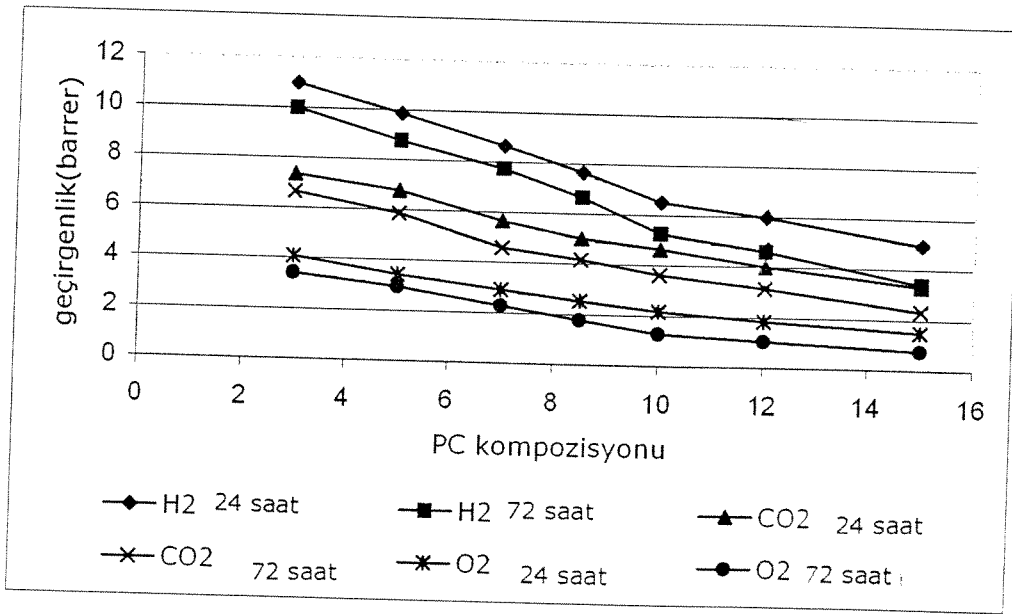
TABLO-3.4: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların seçicilik değerleri (7% PC/CH₂Cl₂)

Gas	SEÇİCİLİKLER				α (X/N ₂)
	(8 saat)	(24 saat)	(72 saat)	(154 saat)	
Ar	2.00	2.01	2.10	2.06	
CH ₄	1.22	1.23	1.25	1.24	
CO ₂	20.4	20.3	20.4	20.3	
H ₂	32.6	32.7	33.7	33.0	
O ₂	11.1	11.2	11.2	11.1	

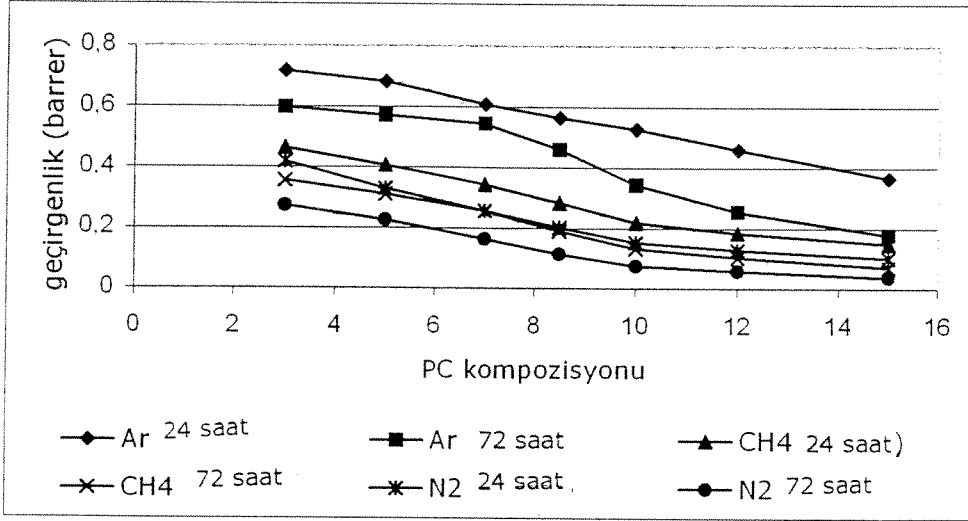
Bu çalışma boyunca önemle incelenen diğer bir parametre ise döküm çözeltisinin kompozisyonu olmuştur. PC kompozisyonunun membran üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla 3, 5, 7, 8.5, 10, 12, 15% (w/v)'lik PC çözeltileri damlatma yöntemiyle dökülmüştür. Bu metodla 10%'in üzerindeki PC kompozisyonlarında çalışır membranlar elde edilememiştir. Filmlerin kalınlıkları damlatma yöntemi kullanılarak sabitlenememektedir ve belirli bir kompozisyon yüzdesinin üzerine çıktığında üretilen membranlar, membran hücresinin içerisine yerleştirildiğinde

çatlamaktadır. Bu noktada ortaya çıkan problem otomatik film uygulayıcısı kullanılarak çözümlenmiştir. Bunlara ek olarak döküm yönteminin membran performansı üzerinde herhangi bir etkisinin bulunup bulunmadığını incelemek üzere %7'lik PC kompozisyonunda her iki yöntem kullanılarak filmler dökülmüş ve geçirgenliklerinde bir fark gözlenmemiştir. Daha düşük kompozisyonlar dikkate alındığında ise PC çözeltisinin az viskoz özelliği sebebiyle uygulanamamıştır.

Şekil 3.2a ve 3.2b'de de görüldüğü üzere PC kompozisyonu arttıkça gaz geçirgenlikleri çarpıcı bir şekilde düşmekte ve bu davranış tüm gazlarda görülmektedir. aynı zamanda tavlama süresi 24 saatten 72 saate çıkarıldığında ise bütün kompozisyonlarda geçerli olmak üzere 72 saatlik tavlama uygulanmış filmlerin gaz geçirgenlikleri daha düşük olmaktadır. İdeal seçicilikler hesaplandığında ise PC kompozisyonuna bağlı olarak artış gözükmemekte ve daha uzun süreli tavlanan filmler ise en yüksek seçicilikleri göstermektedir. Seçicilik ve geçirgenliklerdeki bu değişime en uygun sebep olarak, artan PC kompozisyonu ve tavlama süresinin daha yoğun bir film yapısıyla sonuçlanması ve evaporasyonu gerçekleşen çözücü miktarının yapıda bıraktığı izler düşünülmektedir. Bu konuda literatürde herhangi bir bulguya rastlanmamaktadır.



ŞEKİL 3.2a. Değişik kompozisyonlarda hazırlanmış olan yoğun homojen saf polikarbonat membranların geçirgenlik değerleri



ŞEKİL 3.2b. Değişik kompozisyonlarda hazırlanmış olan yoğun homojen saf polikarbonat membranların geçirgenlik değerleri

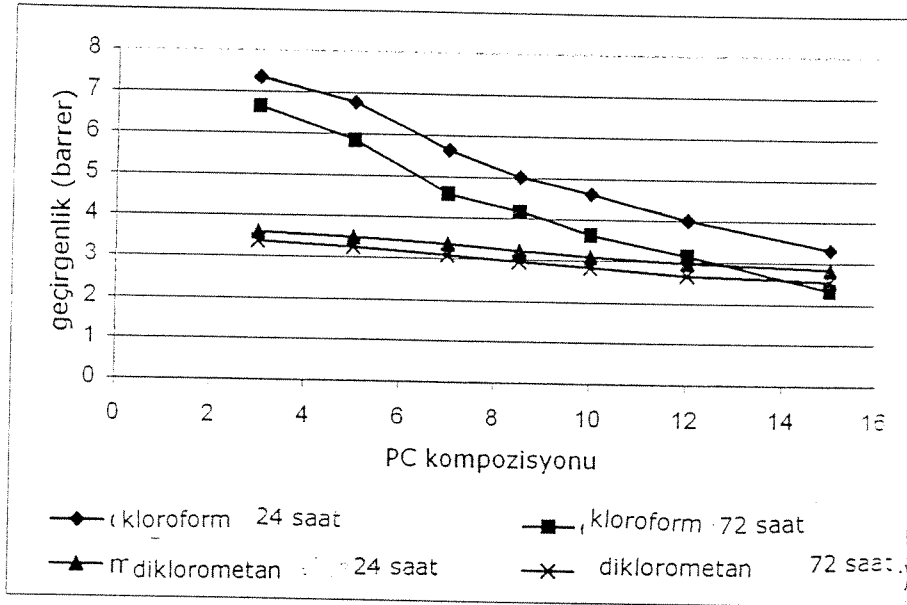
Aynı zamanda döküm çözeltisinin kompozisyonunun membran performansı üzerindeki etkisi de ikinci bir çözücüyle incelenmiştir. Kloroformun çözücü olarak kullanıldığı membranlar hem daha yüksek geçirgenlikler hem de daha yüksek seçicilikler göstermiştir. Diklorometanın çözücü olarak kullanıldığı filmler ise PC kompozisyonun değişiminden performans parametreleri bakımından az miktarda etkilenmektedir. Geçirgenlik ve seçiciliklerdeki farklılıklar Tablo-3.5 ve Tablo-3.6'da sırasıyla görülmektedir.

TABLO-3.5: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların farklı tavlama sürelerindeki geçirgenlik değerleri (7% PC/CH₂Cl)

Gaz	GEÇİRGENLİK			
	(8 saat)	(24 saat)	(72 saat)	(154 saat)
Ar	0.341	0.334	0.321	0.326
CH ₄	0.209	0.203	0.19	0.195
CO ₂	3.46	3.36	3.09	3.2
H ₂	5.54	5.42	5.12	5.21
O ₂	1.88	1.85	1.70	1.76
N ₂	0.17	0.166	0.152	0.158

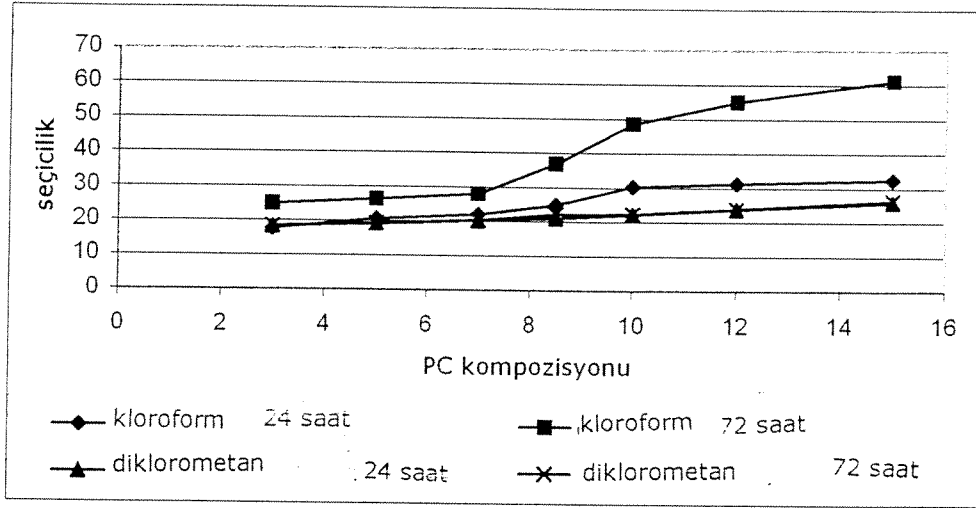
TABLO-3.6: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların farklı PC kompozisyonlarındaki geçirgenlik değerleri (% PC/CH₂Cl₂)

Gaz		GEÇİRGENLİK (Barrer)						
		(3%)	(5%)	(7%)	(8.5%)	(10%)	(12%)	(15%)
Ar	(24 saat)	0.35	0.34	0.33	0.32	0.31	0.31	0.30
	(72 saat)	0.34	0.33	0.32	0.31	0.31	0.30	0.29
CH ₄	(24 saat)	0.24	0.22	0.20	0.18	0.17	0.16	0.14
	(72 saat)	0.23	0.21	0.19	0.17	0.16	0.15	0.13
CO ₂	(24 saat)	3.60	3.49	3.36	3.22	3.10	2.97	2.85
	(72 saat)	3.37	3.25	3.09	2.95	2.84	2.67	2.56
H ₂	(24 saat)	5.78	5.61	5.42	5.25	5.08	4.92	4.82
	(72 saat)	5.43	5.26	5.12	4.92	4.72	4.58	4.46
N ₂	(24 saat)	0.19	0.18	0.16	0.15	0.14	0.12	0.11
	(72 saat)	0.18	0.16	0.15	0.13	0.12	0.11	0.09
O ₂	(24 saat)	2.05	1.94	1.85	1.74	1.62	1.50	1.41
	(72 saat)	1.92	1.80	1.70	1.52	1.48	1.35	1.25



ŞEKİL.3.3a. Yoğun homojen saf polikarbonat membranların CO₂ geçirgenlik değerleri

Ayrıca farklı çözücüler ile değişik tavlama sürelerinde hazırlanan membranların performansları Şekil 3.3a ve 3.3b'de daha açık bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Bu şekilde yalnızca CO₂ gazının geçirgenlik ve seçicilikleri yer almaktadır, diğer gazlar aynı davranışı göstermektedir.



ŞEKİL 3.3b. Yoğun homojen saf polikarbonat membranların seçicilik değerleri (CO_2/N_2)

Literatürden elde edilen bilgilere göre kloroform polikarbonatın tetra-çözücüsüdür ve $61.15^{\circ}C$ 'lik bir kaynama sıcaklığına ve $85 \text{ m}^3/\text{mol}$ 'lük bir molar hacime sahiptir. Diklorometan ise $44^{\circ}C$ 'lik bir kaynama sıcaklığına ve $64 \text{ m}^3/\text{mol}$ 'lük bir molar hacime sahiptir. Bu da çözücü moleküllerinin membran matrisiyle etkileşimlerinin fiziksel özelliklere bağlı olduğu ve gaz ayırım performanslarını etkili bir biçimde değiştirdiğini göstermektedir. Diğer bir olasılık ise kloroformun matris polimeri ile hidrojen bağı yapabilme özelliğine dayanmaktadır. Hidrojen bağları sayesinde matris polimerinin zincirleri birbirlerinden uzak durmak zorunda kalmaktadır ve tavlama süresi arttıkça matristeki çözücü miktarı azalmakta ve zincirler birbirlerine yaklaşmakta böylelikle de gaz geçirgenlikleri düşmektedir. Bu özellik diğer bir çözücü olan diklorometan için geçerli değildir ve membran performansı sonuçları da bunu desteklemektedir (Tablo-3.7).

TABLO-3.7: Yoğun homojen saf polikarbonat membranların seçicilik değerleri (% PC/CH₂Cl₂)

Gaz	SEÇİCİLİKLER α (X/N ₂)						
	(3%)	(5%)	(7%)	(8.5%)	(10%)	(12%)	(15%)
Ar (24 saat)	1.76	1.87	2.01	2.14	2.28	2.49	2.78
(72 saat)	1.84	1.95	2.10	2.34	2.42	2.60	2.97
CH ₄ (24 saat)	1.20	1.22	1.23	1.23	1.23	1.27	1.30
(72 saat)	1.23	1.20	1.25	1.29	1.30	1.34	1.34
CO ₂ (24 saat)	18.4	19.2	20.2	21.0	22.1	23.8	25.9
(72 saat)	18.4	19.2	20.3	22.2	22.4	23.8	26.4
H ₂ (24 saat)	29.5	30.8	32.6	34.3	36.3	39.3	43.8
(72 saat)	29.7	31.1	33.7	36.9	37.2	40.8	45.9
O ₂ (24 saat)	10.4	10.7	11.1	11.4	11.6	12.0	12.8
(72 saat)	10.5	10.7	11.2	11.4	11.7	12.1	12.9

3.2. Polipirol-polikarbonat karışık yapılı gaz ayırım membranlarının performansları

3.2.1. Elektrokimyasal yöntemle üretilmiş polipirol-polikarbonat karışık yapılı gaz ayırım membranlarının performansları

Literatürden elde edilen bilgiler ve projenin ilk kısmının yorumlanması doğrultusunda farklı çözücülerin membranların performansları üzerinde oldukça etkili oldukları görülmüş ve buna dayanarak ikinci kısımda da incelenen ilk parametre kloroformun ve diklorometanın membran üretimine etkisi olmuştur. İki çözücü varlığında da %7'lik (w/v) polikarbonat konsantrasyonu ve %5'lik (kuru baz) elektrokimyasal yöntemle üretilmiş olan polipirol tozu içeren membranlar damlatma yöntemiyle dökülmüştür. Çok az miktarda dolgu maddesi katıldığı durumlarda bile kloroform ile dökülen membranlarla başarı elde edilememiştir. Bunun bir sebebi daha önce de bahsedildiği üzere kloroformun matris polimeri ile etkileşim gösterebilme kapasitesine sahip olması ve matrise dolgu maddelerinin eklenmesi sonucunda da membran matrisinin bozulması olabilir. Buna karşılık membranlar diklorometan kullanılarak döküldüğünde başarılı performanslar göstermişler (Tablo-3.8) ve bundan sonraki çalışmalar boyunca da aynı çözücü kullanılmıştır.

TABLO-3.8: Yoğun homojen PC membranları ile %5'lik dolgu maddesi yüzdesine sahip PC-PPy membranlarının geçirgenlikleri

Gazlar	GEÇİRGENLİKLER (BARRER)	
	Saf PC Membranları	PC-PPy Membranları
Ar	0.334	2.24
CH ₄	0.209	5.36
CO ₂	3.41	7.91
H ₂	5.42	19.45
N ₂	0.16	3.7
O ₂	1.85	6.61

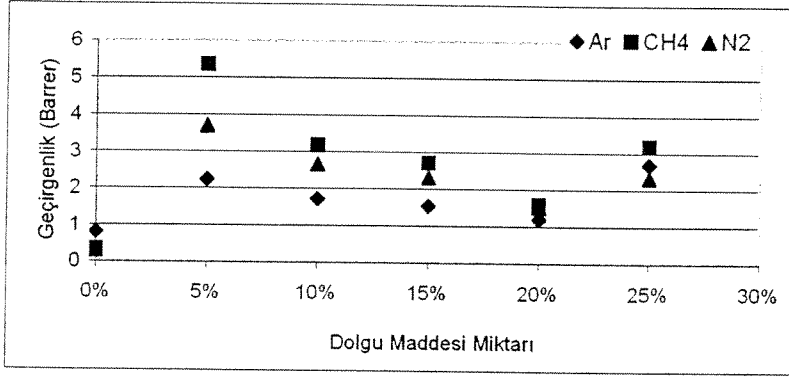
Aynı zamanda matris polimer konsantrasyonunun da gaz ayırımı üzerindeki etkisini inceleyebilmek amacıyla %7'lik ve %9'luk (w/v) polikarbonat ve değişik konsantrasyonlarda dolgu maddesi içeren membranlar dökülmüştür. Dolgu maddesi miktarı karışık yapılı membranlar çalışır özelliklerini kaybedene kadar arttırılmıştır (%25-30 yükleme). Farklı matris polimer konsantrasyonları içeren membranların benzer geçirgenlik değerlerine sahip oldukları Tablo-3.9'da açıkça görülmektedir.

TABLO-3.9: PC-PPy karışık yapılı membranlarının geçirgenlikleri

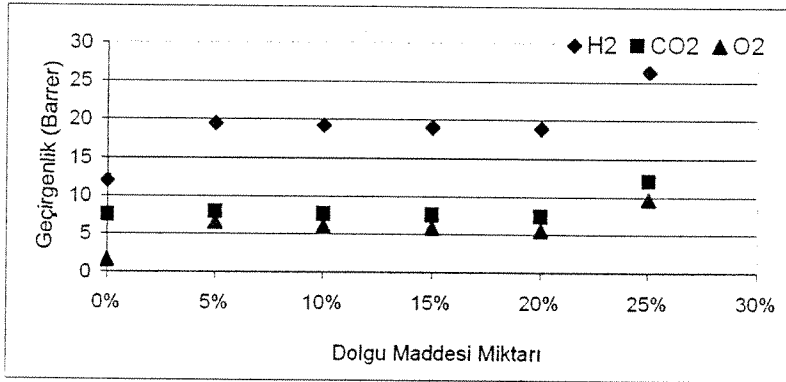
MEMBRAN KODU	GEÇİRGENLİKLER (BARRER)					
	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂
CPC-7-5	2.24	5.36	7.91	19.45	3.7	6.61
CPC-7-10	1.72	3.18	7.65	19.19	2.67	6.03
CPC-7-15	1.54	2.71	7.53	19.01	2.32	5.88
CPC-7-20	1.20	1.60	7.39	18.88	1.54	5.53
CPC-7-25	2.70	3.20	12.12	26.32	2.34	9.7
CPC-7-30	12.34	14.54	19.87	37.02	9.71	16.48
CPC-9-5	2.38	5.48	8.06	19.58	3.85	6.79
CPC-9-10	1.86	3.33	7.79	19.36	2.8	6.13
CPC-9-15	1.68	2.85	7.64	19.16	2.44	6.01
CPC-9-20	1.37	1.76	7.55	19.02	1.71	5.58
CPC-9-25	12.54	14.72	19.1	37.19	9.91	16.7

Şekil-3.4a'de açıkça görüldüğü üzere Ar, CH₄ and N₂ geçirgenlikleri %5'lik bir yükleme karşısında yüksek bir değere ulaşmış sonra ise %20'lik polipirol yüklemesinde tekrar yükselmiştir. Buna karşılık, H₂, CO₂ and O₂ geçirgenlikleri bu aralıkta hemen hemen sabit

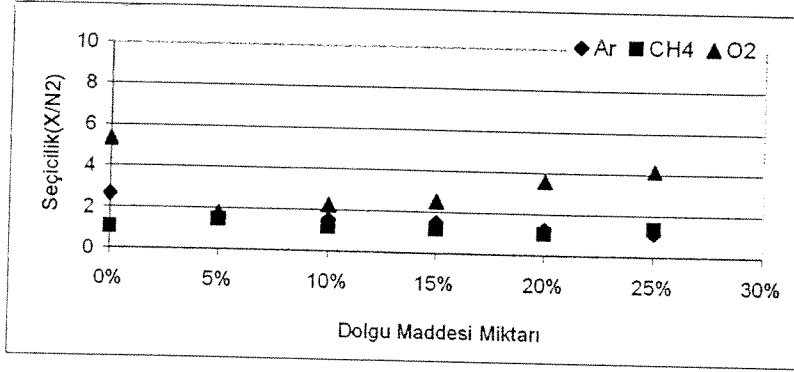
kalmıştır (Şekil-3.4b). Burda dikkat çeken nokta saf polikarbonat geçirgenlikleri göz önünde tutulduğu takdirde oldukça yüksek geçirgenliklere seçiciliklerdeki ortalama düşüğe karşılık ulaşılmış olmasıdır (Şekil-3.5a ve b).



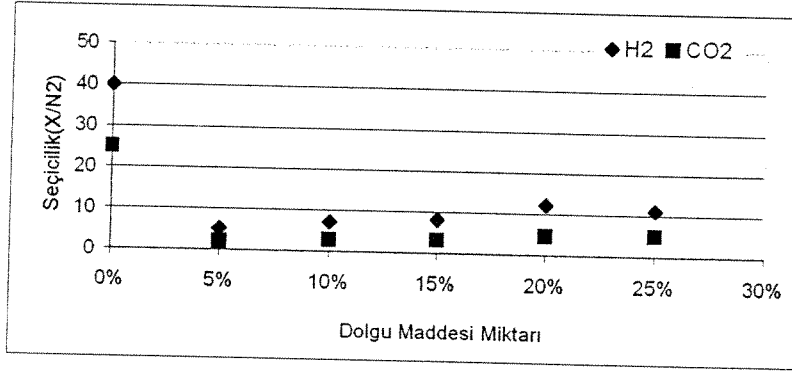
ŞEKİL 3.4a. Karışık yapı polipirol-polikarbonat membranlarının geçirgenlik değerleri (Ar, CH₄, N₂)



ŞEKİL 3.4b. Karışık yapı polipirol-polikarbonat membranlarının geçirgenlik değerleri (H₂, CO₂, O₂)

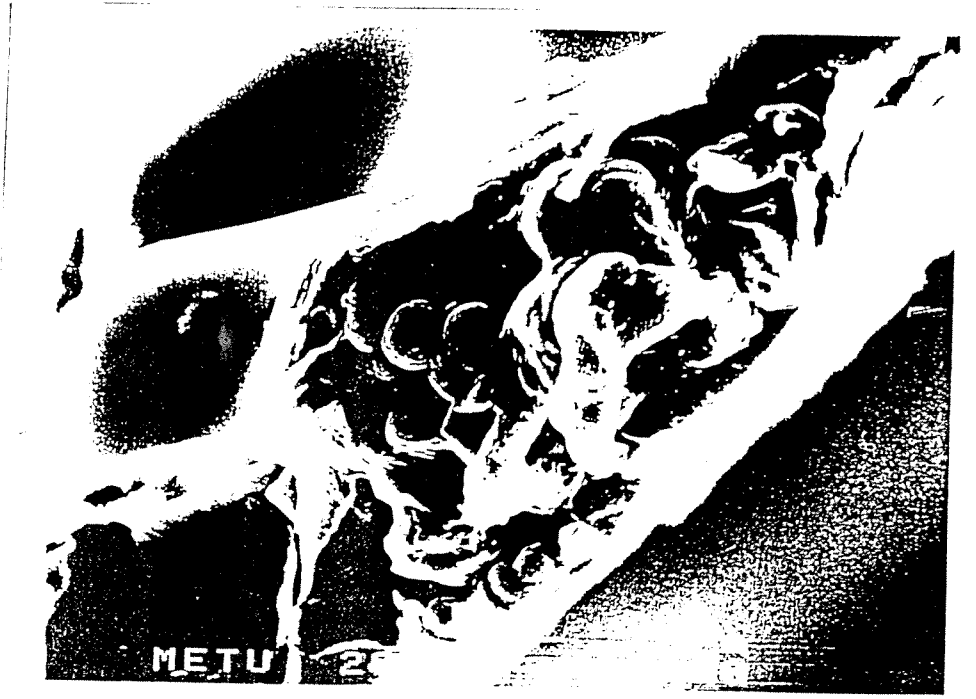


ŞEKİL 3.5a. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının seçicilik değerleri Ar, CH₄, O₂)



ŞEKİL 3.5b. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının seçicilik değerleri (H₂, CO₂)

SEM filmleri (Şekil 3.6a-d) incelendiği takdirde elektrokimyasal yöntemle üretilmiş olan polipirol tozlarının polikarbonat matrisi içerisinde mağaramsı yapılar oluşturduğu görülmüş ve bu da polipirolün polikarbonat matrisi ile kısmi olarak uyumsuzluk göstermesine bağlanmıştır. Dolgu maddesi konsantrasyonu arttırıldıkça polipirol tozlarının kendileri arasında kurdukları bağın baskın olması dolayısıyla etraflarında oluşan mağaramsı yapıların birleşerek gazların difüzyonu için alternatif bir yol oluşturdukları tahmin edilmektedir. Bu gözlemler aynı zamanda gazların geçirgenlik ve de seçicilik değerleri ile uyum göstermektedir.



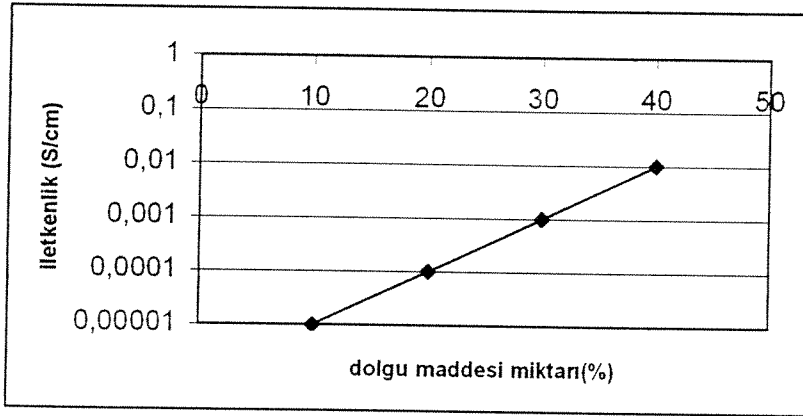
Şekil-3.6a. 7w% polikarbonat-15w% polipirol içeren karışık yapılı membranın SEM fotoğrafı



Şekil-3.6b. 9w% polikarbonat-15w% polipirol içeren karışık yapılı membranın SEM fotoğrafı

BET analiz sonuçları ise elektrokimyasal yöntemle üretilmiş olan polipirol tozlarının poroz olmayan bir yapı içerdiklerini ortaya koymaktadır.

ECPPY-PC membranlarının iletkenlikleri $10^{-5} - 10^{-2}$ S/cm aralığında değerlere sahiptir. Bu sonuçlar saf polipirol filmlerinin iletkenlikleri ile kıyaslandığında yüksek iletkenlikler için şart olan sürekli bir polipirol yapısı içermemelerine rağmen oldukça başarılıdır. Artan dolgu maddesi konsantrasyonlarında doğal olarak iletkenliklerde artış gözlemlenmiş ama bunların gaz yırım performansları üzerinde direk bir etkisi olmadığı sonucuna ulaşılmıştır (Şekil-3.7).



ŞEKİL-3.7. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının iletkenlik değerleri

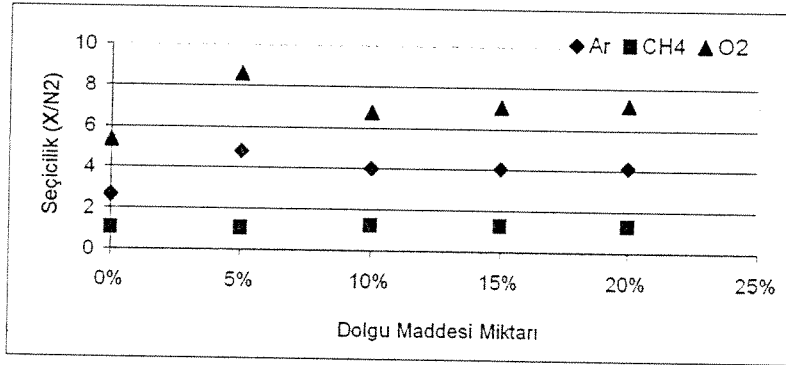
3.2.2. Kimyasal yöntemle üretilmiş polipirol-polikarbonat karışık yapılı gaz ayırım membranlarının performansları

Tablo-3.10'da da açıkça görüldüğü üzere kimyasal yöntemle sentezlenmiş polipirol-polikarbonat membranlarının çıkabildiği en yüksek dolgu maddesi yüzdesi 20 olup, elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş polipirol-polikarbonat membranları ile kıyaslandığında düşük bir değer olarak göze çarpmaktadır. İlk etapta % 5'lik dolgu yüklemesinde geçirgenliklerde hafif bir düşüş görülse de artan konsantrasyonlarda saf polikarbonat membranlarının

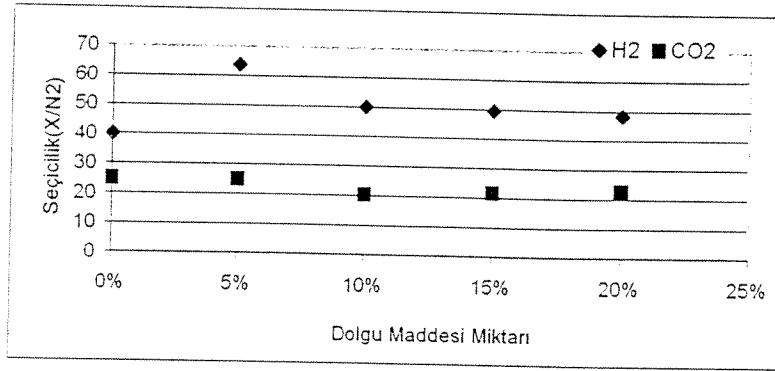
geçirgenliklerine hemen hemen ulaşılmıştır. Buna karşılık, seçiciliklerdeki artış kayda değer olup özellikle %5'lik dolgu yüklemesinde H₂/N₂ seçiciliği dikkat çekmektedir (Şekil-3.8a ve b).

TABLO-3.10: CPPY-PC karışık yapılı membranlarının geçirgenlikleri

MEMBRAN KODU	GEÇİRGENLİKLER (BARRER)					
	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	N ₂	O ₂
PC [27, 28]	0.8	0.32	7.5	12.0	0.3	1.6
CPPY-PC-7-5	0.72	0.14	3.8	9.56	0.15	1.30
CPPY-PC-7-10	0.80	0.25	4.1	9.98	0.20	1.35
CPPY-PC-7-15	0.85	0.27	4.5	10.40	0.21	1.48
CPPY-PC-7-20	0.92	0.30	5.2	11.10	0.23	1.65



ŞEKİL-3.8a. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının seçicilik değerleri (Ar, CH₄, O₂)



ŞEKİL-3.8b. Karışık yapılu polipirol-polikarbonat membranlarının seçicilik değerleri (H₂, CO₂)

Bu membranların başarısı ile ilgili olan en önemli nokta kimyasal polimerizasyon koşullarının yüksek performanslı membranların elde edilmesinde oldukça etkili olması ve uygun koşullar sağlanmadığı takdirde çalışır membranlar elde edilememesidir. Bu da polipirolün yapısında en ufak bir değişimin membran matrisi ile uyumu etkilemesi dolayısıyla da membran ayırım performanslarının da etkilenmesiyle sonuçlanmaktadır.

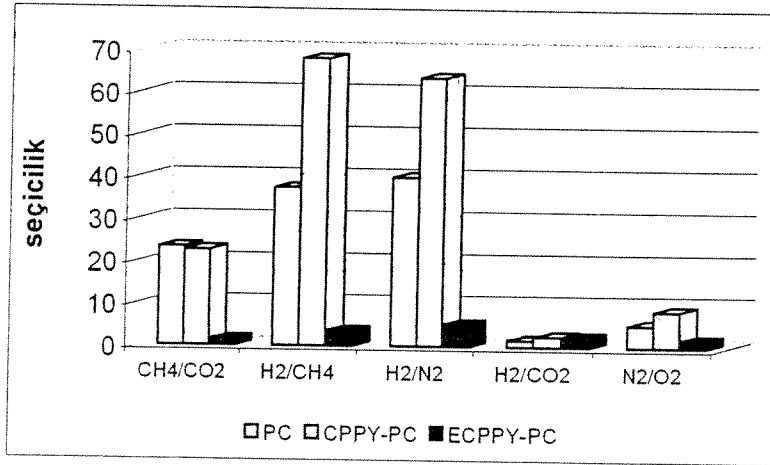
SEM filmleri incelendiğinde ise kimyasal yöntemle sentezlenmiş olan polipirolün matrisle eklenmesiyle tümüyle farklı bir morfolojiye sahip oldukları gözlemlenmektedir. Oldukça yoğun ve aynı zamanda homojen bir dağılımın gazların geçirgenliğini kısıtladığı tahmin edilmektedir. Böylelikle gazların matris ve dolgu yüzeylerinin her ikisinde difüzyonunun gerçekleşmesiyle seçiciliklerin artmış olabileceği düşünülmektedir.

BET analizleri ise yine elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polipirolerden farklı olarak poroz bir yapıya sahip olduklarını ortaya çıkarmıştır. Aynı zamanda daha uyumlu ve yoğun bir matris oluşumunun sebeplerinden biri olarak görülmektedir.

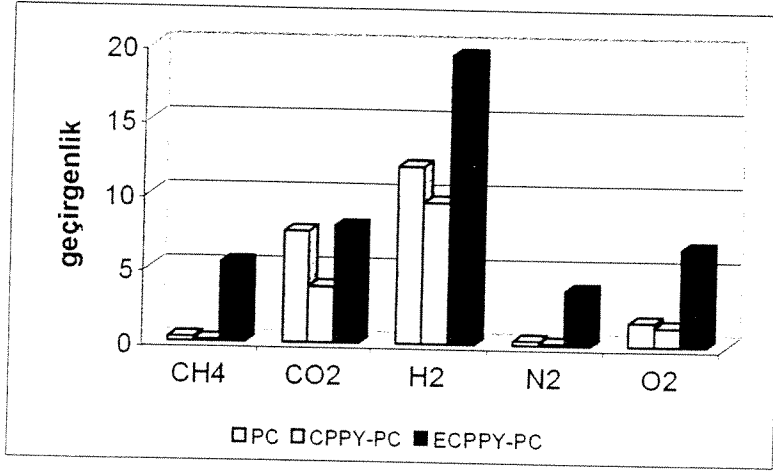
CPY-PC membranlarının iletkenlikleri ölçüldüğünde ise ancak %30'luk bir yüklemde 10⁻⁴ S/cm civarında bir değere ulaşılmıştır ki, bu yüzdede çalışır membranlar elde edilememektedir. SEM filmlerinde de görülmekte olan çok ince bir polikarbonat yüzeyinin

karışık yapılı membranı kaplaması dolayısıyla ölçümlerde zorluklar çekildiği tahmin edilmektedir.

Polikarbonat-polipirol sistemlerinin geçirgenlik özelliklerinin polimerizasyon metoduna ve de koşullarına tümüyle bağlı olduğu bu çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Endüstriyel olarak önem taşıyan (CO_2/CH_4 , H_2/N_2 , O_2/N_2 ve H_2/CH_4) gaz çiftlerinin seçicilikleri incelendiğinde H_2/N_2 , O_2/N_2 ve H_2/CH_4 çiftlerinin geçirgenliklerdeki hafif bir düşüğe karşılık CPPY-PC membranlarının başarısı açıkça görülmektedir (Şekil-3.9). Buna karşılık ECPPY-PC membranları düşük seçiciliklerine rağmen oldukça yüksek geçirgenlik değerleri ile dikkat çekmektedir (Şekil-3.10).



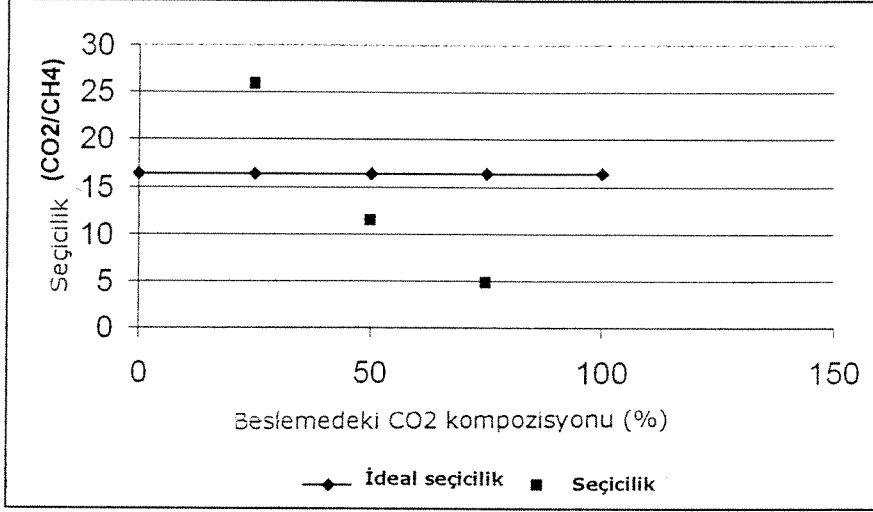
ŞEKİL-3.9. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının değişik gaz çiftlerine göre seçicilik değerleri



ŞEKİL-3.10. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının değişik gaz çiftlerine göre geçirgenlik değerleri

3.3. Kimyasal yöntemle üretilmiş polipirol-polikarbonat karışık yapılı gaz ayırım membranlarının ikili gaz performansları

Literatürde de önemle üzerinde durulduğu üzere ikili gaz çalışmaları sonucunda üçüncü bir bileşenin ideal seçiciliklerde değişimlere yol açtığı görülmüştür. Aynı zamanda bu değişimlerin eğilimi her gaz çiftine göre değişimler göstermektedir. Bu çalışma kapsamında %10 kimyasal yöntemle üretilmiş olan polipirol içeren membranların CO₂/CH₄ performansları değişen kompozisyonlarda incelenmiştir. İlk etapta %25'lik CO₂ kompozisyonunda seçiciliklerde bir artış gözükse bile, artan kompozisyonlarda ikili gaz seçicilikleri ideal seçicilik değerlerinin altına düşmüştür (Şekil-3.11). Bunun sebebi olarak membrandan daha hızlı geçen gazın membran matrisi ile etkileşimi görülebilir. Aynı zamanda CO₂ gazının membran matrisinde artan kompozisyonlarda plastizasyon etkisi yaratması da mümkündür. Önemli olan diğer bir faktör, kimyasal yöntemle üretilmiş olan polipirol dolgulu polikarbonat membranlarının oldukça ilginç bir morfolojiye sahip olmalarıdır. Bu membranlar yoğun ve de aynı zamanda oldukça homojen bir morfolojiye sahiptir. Bu yeni morfoloji ile çalışan gaz çiftinin bileşenlerinin matrisle olan ayrı ayrı etkileşimlerini engellemeleri sözkonusudur, bu da sonuç olarak direk seçicilikleri etkilemektedir. Geçirgenlik performansları incelendiğinde ise CO₂ artan kompozisyonlarında beklendiği üzere geçirgenliklerde artış görülmüştür.



ŞEKİL-3.11. Karışık yapılı polipirol-polikarbonat membranlarının CO₂/CH₄ seçicilikleri

3.4.Öneriler

Polipirol-polikarbonat karışık yapılı kompozit membranlarının performansları yoğun homojen polikarbonat gaz ayırım membranlarının performansları ile kıyaslandığında oldukça etkili değişimler olduğu saptanmaktadır. Ayrıca farklı polipirol polimerizasyon yöntemlerinin de geçirgenlikler ve seçicilikler üzerinde ayrı ayrı etkileri olduğu görülmüştür. Kimyasal yöntemle üretilen polipirolün polikarbonat matrisi ile uyum göstermesi daha yoğun bir membran morfolojisi ile sonuçlanmış ve de böylelikle geçirgenliklerdeki düşüşe karşılık yüksek seçicilikler elde edilmiştir. Elektrokimyasal polipirol dolgu maddesi olarak kullanıldığında ise membranlar tam tersi bir davranış göstererek yüksek geçirgenliklere karşılık düşük seçicilikler elde edilmiştir. Bu sonuçlar farklı polimerizasyon yöntemlerinin, polimerizasyon ortamının (çözücü, sıcaklık, destek elektrolit tipi ve konsntrasyonun) dolgu maddesi üretiminde oldukça etkili olduğunu göstermektedir. İkili gaz ayırım çalışmaları ise ortamda üçüncü bir bileşenin varlığının ideal

seçiciliklerde sapmaya neden olduğunu göstermekte ve membran performanslarının ölçümünde kesinlikle üzerinde durulması gereken bir nokta olduğunu belirtmektedir. Polipirol-polikarbonat karışık yapıli membranlarının başarılı performansları bu tip membranların performanslarının özellikle de ikili gaz ölçümlerinin sürdürülmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Bundan sonraki çalışmalarda polimer matrisi ile dolgu maddesi arasındaki etkileşimi arttıracakı düşünölen düşük moleküler ağırlıklı organik uyumlaştıncıların membran matrisine eklenmesi hedeflenmiştir. Böylelikle üstün performanslı karışık matrisli gaz ayırım membranlarının üretim metodolojisi geliştirilecek ve yapılan tekli ve ikili gaz geçirgenlik çalışmalarıyla da membranların gaz geçirim mekanizmaları hakkında bilgi edinilebilecektir.

REFERANSLAR

1. R. Singh, 'Industrial Membrane Separation Processes', Chemtech., (1998) 33-44.
2. A.K. Fritzsche, R.S. Narayan, 'Gas Separation By Membrane Systems', Chem. Econ. & Eng. Rev., 19 (1987) 19-31.
3. B.D. Freeman, 'Basis of Permeability/Selectivity Trade off Relations in Polymeric Gas Separation Membranes', Macromolecules, 32 (1999) 375-380.
4. M. Jia, K. V. Peinemann, R.D. Behling, 'Molecular Sieving effects of Zeolites Filled Silicone Rubber Membranes', J. Memb. Sci., 57 (1991) 289.
5. Kulprathipanja, 'Separation of Fluids By Means of Mixed Matrix Membranes', US PATENT, 1988.
6. T. Gürkan, N. Baç, G. Kiran, T. Gür, 'A New Composite Membrane for Selective Transport of Gases', J. Memb. Sci., 93 (1994) 283.
7. C.A. Smolders, J.M. Duval, B. Folkers, M.H.V. Mulder, 'Adsorbent Filled Membranes for Gas Separation. Part 1. Improvement of The Gas Separation Properties of Polymeric Membranes By Incorporation of Microporous Adsorbents', J. Memb. Sci., 80 (1993) 189-198.
8. M.G. Sür, N. Baç, L. Yılmaz, 'Gas Permeation Characteristics of Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membranes', J. Memb. Sci., 91 (1994) 77-86.
9. T. Battal, N. Baç, L. Yılmaz, 'Effect of Feed Composition on the Performance of Polymer Zeolite Mixed Matrix Gas Separation Membranes', Sep. Sci. and Tech., 30 (1995) 2365-2384.
10. M. R. Anderson, B.R. Mattes, H. Reiss, R. B. Kaner, 'Conjugated Polymer Films for Gas Separations', Science, 252 (1991) 1412-1415.

11. C.R. Martin, W. Liang, V. Menon, R. Parthasarathy, A. Parthasarathy, 'Electronically Conductive Polymers as Chemically-Selective Layers for Membrane Based Separations', *Synth. Met.*, 55-57 (1993) 3766-3773.
12. S. Kuwabata, C.R. Martin, 'Investigation of the Gas Transport Properties of Polyaniline', *J.Memb. Sci.*, 91 (1994) 1-12.
13. R. V. Parthasarathy, V. P. Menon, C. R. Martin, 'Unusual Gas Transport Selectivity in a Partially Oxidized Form of the Conductive Polymer Polypyrrole', *Chem. Mater.*, 9 (1997) 560-566.
14. L. Rebattet, M. Escoubes, E. Genies, M. Pieri, 'Sorption and Interactions of Gases in Polyaniline Powders of Different Doping Levels', *J.Appl. Polym. Sci.*, 58 (1995) 923-932.
15. X. L. Chen, S. A. Jenekhe, 'Bipolar Conducting Polymers: Blends of P-type Polypyrrole and N-type Ladder Polymer', *Macromolecules*, 30 (1997) 1728-1733.
16. D. Gülşen, MS Thesis, 'Effect of Preparation Parameters on the performance of conductive composite gas separation membranes', METU, September 1999.

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: MİSAG-150
Proje Başlığı: HAZIRLAMA PARAMETRELERİNİN İLETKEN KARIŞIK YAPILI KOMPOZİT GAZ AYIRIM MEMBRANLARININ PERFORMANSI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. Levent Yılmaz Prof. Dr. Levent Toppare Pelin Hacıoğlu
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Ankara 06531
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Kasım 2000-Kasım 2002
Öz (en çok 70 kelime): Bu proje ile son zamanlarda gittikçe ön plana çıkan endüstriyel gazların sentetik membranlarla ayrılması amaçlanmıştır. Elektrik iletken bir polimer olan polipirol'ün değişik yöntemlerle elde edilen filmleri dolgu maddesi haline getirilerek, karışık yapılı kompozit polikarbonat membranlarında kullanılmış ve bu membranların gaz geçirgenlikleri ve seçicilikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal yöntemle üretilen filmleri ile kimyasal yöntemle üretilen polipirol'ün dolgu maddesi olarak kullanıldığında membran morfolojisini etkili bir şekilde değiştirdiği ve böylelikle membran performansında geliştirilebildiği saptanmıştır. Tekli ve ikili gazlarla yapılacak olan çalışmaların ise gaz-gaz-polimer etkileşimlerine ışık tutması amaçlanmıştır
Anahtar Kelimeler: Gaz ayırımı, membranlar, iletken polimer, polipirol, polikarbonat
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: Hacıoğlu P., Toppare L., Yılmaz L., <i>CONDUCTIVE POLYCARBONATE-POLYPYRROLE MIXED MATRIX GAS SEPARATION MEMBRANES</i> , J. Memb. Sci. Hacıoğlu P., Toppare L., Yılmaz L., <i>EFFECT OF PREPARATION PARAMETERS ON THE PERFORMANCE OF DENSE HOMOGENEOUS POLYCARBONATE GAS SEPARATION MEMBRANES</i> , J. Appl. Poly. Sci. (admitted)
Bilim Dalı: Doçentlik Bilim Dalı Kodu: