

**MFI Tipi Zeolit Membranların Yüksek Sıcaklıkta Basınçlı-Geri  
Döngülü Akış Sistemlerinde Sentezi**

**Proje No: 110M402**

Doç.Dr. Halil Kalıpçılar

Aylin Önder

KASIM 2011

ANKARA

## ÖNSÖZ

Bu projede MFI tipi zeolit membranlar makrogözenekli bir destek üzerinde yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan geri döngülü akış sisteminde sentezlenmiştir. Sentez iç tarafı nanoboyutta tohum kristalleri ile kaplanmış alümina tüpler üzerinde yapılmıştır. Projede sentez sıcaklığının membranın özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Membranlar ve sentez kabında eş zamanlı olarak oluşan toz malzemeler X-ışını kırınımı, tarama elektron mikroskobu, tanecik boyu dağılımı, N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Membranların metan ve n-butan karışımlarının ayırımında farklı sıcaklıklarda gösterdiği performans incelenmiştir.

Proje kapsamında Aylin Önder'in "Akışlı sistemlerde zeolit membranların sentezlenmesi" isimli yüksek lisans tez çalışması yürütülmektedir. Proje Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir (Proje no: 110M402)

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. YAZIN TARAMASI.....	3
2.1.MFI Tipi Zeolitlerin Tanımlanması ve Yapıları.....	3
2.2.Membranların Tanımlanması.....	4
2.3.Zeolit MFI Membranların Klasik Üretim Yöntemi.....	5
2.4.Literatürdeki Sürekli Sistemlerde Zeolit Membran Sentezi Uygulamaları.....	7
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	9
3.1.Akış Sisteminin Kurulması.....	9
3.2.Toz ve Membran Sentezi için Kullanılan Malzemeler.....	11
3.3.Toz MFI kristallerinin ve MFI Tohum Kristallerinin Sentezi.....	12
3.4.Kesikli ve Akışlı Sistemde Membran Üretimi.....	16
3.5.MFI Toz ve Membranların Karakterizasyonu.....	18
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	23
4.1.Toz MFI tipi zeolit sentezi ve karakterizasyonu.....	23
4.2.Alumina tüplerin MFI tipi tohum kristalleri ile kaplanması.....	30
4.3.Kesikli sistemde sentezlenen membranların karakterizasyonu.....	34
4.4.Geri-döngülü Akış Sisteminde Sentezlenen Membranların Karaterizasyonu.....	37
4.5.Geri-döngülü Akış Sisteminde Sentezlenen Membranların Gaz Geçirgenlik ve Gaz Ayırımı Performansları.....	44
5. SONUÇLAR.....	51
KAYNAKLAR.....	52
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU.....	56

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<b>Şekil 2.1:</b> MFI tipi zeolitlerin gözenek yapısı.....	<b>3</b>
<b>Şekil 2.2:</b> Membranın besleme, kalan kısım ve geçen kısım ile şematik sunumu.....	<b>4</b>
<b>Şekil 3.1:</b> Peristaltik pompa içeren sentez sistemi(Sistem 1).....	<b>9</b>
<b>Şekil 3.2:</b> Santrifüj pompalı geridöngülü sentez sistemi(Sistem 2).....	<b>10</b>
<b>Şekil 3.3:</b> Yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı geridöngülü sentez sisteminin son hali(sistem 3).....	<b>11</b>
<b>Şekil 3.4:</b> MFI X-ışını kırınım deseni örneği ve yüzde kristallik hesabında kullanılan kırınım tepeleri yıldızla gösterilmiştir.....	<b>14</b>
<b>Şekil 3.5:</b> Daldırarak Tohumlama düzeneği.....	<b>15</b>
<b>Şekil 3.6:</b> Kesikli sistem otoklavı ve içine yerleştirilmiş alümina tüp destek.....	<b>17</b>
<b>Şekil 3.7:</b> Tek gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı düzenek.....	<b>21</b>
<b>Şekil 3.8:</b> Çift gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı düzenek.....	<b>22</b>
<b>Şekil 4.1:</b> 90-160 °C sıcaklık aralığında sentezlenen MFI kristallerine ait sentez boyunca farklı zamanlarda alınan örneklerin XRD desenleri.....	<b>23</b>
<b>Şekil 4.2:</b> Sentez sıcaklık etkisinin kristallenme hızına etkisi.....	<b>24</b>
<b>Şekil 4.3:</b> 125 °C'de sentezlenen kristallerin ortalama parçacık boyutunun zamanla değişimi.....	<b>25</b>
<b>Şekil 4.4:</b> Kesikli ve akışlı sistemde 140 °C ve 28 saatte sentezlenmiş tozların X-ışını kırınım desenleri.....	<b>25</b>
<b>Şekil 4.5:</b> a) Kesikli ve b) Akışlı sistemde sentezlenmiş tozların SEM görüntüleri.....	<b>26</b>
<b>Şekil 4.6:</b> 140 °C sentez sürecinde farklı zamanlarda alınan örneklerin XRD desenleri.....	<b>26</b>
<b>Şekil 4.7:</b> Kesikli ve akışlı sistemde 140 °C ve 24 saatte sentezlenmiş tozların X-ışını kırınım desenleri.....	<b>27</b>



<b>Şekil 4.8:</b> 140 °C’de sentezlenen kristallerin ortalama parçacık boyutunun zamanla değişimi.....	<b>28</b>
<b>Şekil 4.9:</b> 140 °C’de sentezlenen kristallere ait FTIR spectrumlarının kompozisyonla (a) ve zamanla (b) değişimi (A1:Silika kaynağı:Ludox;A2:Silika kaynağı:TEOS).....	<b>29</b>
<b>Şekil 4.10:</b> N <sub>2</sub> adsorpsiyonu izotermelerinin kompozisyonla değişimi.....	<b>29</b>
<b>Şekil 4.11:</b> Kesikli ve akışlı sistemde 140°C ve 27 saatte sentezlenmiş tozların X-ışını kırınım desenleri.....	<b>30</b>
<b>Şekil 4.12:</b> Tekil dağılımlı tohum MFI kristallerinin (a) X-ışınları kırınım deseni, (b) SEM mikrograf, (c) parçacık boyut dağılımı.....	<b>31</b>
<b>Şekil 4.13:</b> Tohum kristallerinin kalsine edilmeden ve edildikten sonra X-ışını kırınım desenleri .....	<b>32</b>
<b>Şekil 4.14:</b> Kompozisyon A2 ile sentezlenen tohum kristallerine ait parçacık boyut dağılımı.....	<b>33</b>
<b>Şekil 4.15:</b> a)Kuru ovalama ve b)Islak ovalama yöntemleriyle tohumlanmış destek yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	<b>33</b>
<b>Şekil 4.16:</b> Islak ovalama ile tohumlanmış destek malzemelerinden 1.5saat sentez çözeltisi akıtıldıktan sonraki SEM görüntüleri a)genel b)detay.....	<b>34</b>
<b>Şekil 4.17:</b> Kesikli sistemde A2 kompozisyonuyla sentezlenen membranın tek gaz geçirgenlik sonuçları.....	<b>35</b>
<b>Şekil 4.18:</b> AON-28’in sentezinden elde edilen tozun X-ışını kırınım deseni.....	<b>35</b>
<b>Şekil 4.19:</b> AON-28’in sentezinden elde edilen tozun parçacık boyutu dağılımı.....	<b>36</b>
<b>Şekil 4.20:</b> Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:98 sentez koşulları: 150°C, 28 saat, kompozisyon:D).....	<b>36</b>
<b>Şekil 4.21:</b> Kompozisyon D ile sentezlenen membranın (AON-98) ve ıslak tohumlama yöntemiyle tohumlanmış destek yüzeyinin x-ışını kırınım desenleri.....	<b>37</b>

<b>Şekil 4.22:</b> Tohumlu tüp destek üzerinde düşük akış hızında sentezlenen membranın ve membrana ait toz örneğin X-ışını kırınım desenleri (sentez koşulları: 140°C, 28 saat, kompozisyon:A1).....	<b>38</b>
<b>Şekil 4.23:</b> Tohumlu tüp destek üzerinde düşük akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:1 sentez koşulları: 140°C, 28 saat, kompozisyon:A1).....	<b>39</b>
<b>Şekil 4.24:</b> Yüksek akış hızında sentezlenen membranın ve membrana ait toz örneğin X-ışını kırınım desenleri (sentez koşulları: 140°C, 28 saat, kompozisyon:A1).....	<b>39</b>
<b>Şekil 4.25:</b> Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:69 sentez koşulları: 140°C, 28 saat, kompozisyon:A1).....	<b>40</b>
<b>Şekil 4.26:</b> Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında A2 kompozisyonuyla sentezlenen membranın ve membrana ait toz örneğin X-ışını kırınım desenleri (sentez koşulları: 140°C, 24 saat, AON-51).....	<b>41</b>
<b>Şekil 4.27:</b> 140 °C’de geri döngülü sistemde sentezlenen membrana ait toz örneğin parçacık boyut dağılımı (sentez koşulları: 140°C, sentez süresi:24 saat, kompozisyon:A2).....	<b>41</b>
<b>Şekil 4.28:</b> Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:51 sentez koşulları: 140°C, 24 saat, kompozisyon:A2).....	<b>42</b>
<b>Şekil 4.29:</b> Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında A2 kompozisyonuyla sentezlenen membranın ve membrana ait toz örneğin X-ışını kırınım desenleri (sentez koşulları: 140°C, 24 saat, AON-77).....	<b>42</b>
<b>Şekil 4.30:</b> Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:77 sentez koşulları: 140°C, 24 saat, kompozisyon:A2).....	<b>43</b>
<b>Şekil 4.31:</b> 140°C, 160°C ve 180°C’de kompozisyon A2 ile membran sentezinden kalan tozların X-ışını kırınım desenleri.....	<b>44</b>

<b>Şekil 4.32:</b> Tek gaz geçirgenliğinin ve seçiciliğın grubumuzda yapılan eski çalışmalar ve literatür ile karşılaştırılması.....	<b>47</b>
<b>Şekil 4.33:</b> Tek gaz geçirgenliğinin ve seçiciliğın geçirgenlik sıcaklığı açısından literatür ile karşılaştırılması.....	<b>47</b>
<b>Şekil 4.34:</b> İkili gaz geçirgenliğinin ve seçiciliğın grubumuzda yapılan eski çalışmalar ve literatür ile karşılaştırılması.....	<b>49</b>
<b>Şekil 4.35:</b> İkili gaz geçirgenliğinin ve ayırım faktörünün geçirgenlik sıcaklığı açısından literatür ile karşılaştırılması.....	<b>50</b>

## ÇİZELGELER LİSTESİ

<b>Çizelge 3.1:</b> MFI tipi toz zeolit krsitallerinin üretiminde kullanılan kompozisyonlar.....	<b>13</b>
<b>Çizelge 3.2:</b> Sentezlenen membranlar ve sentez koşulları.....	<b>18</b>
<b>Çizelge 3.3:</b> X-ışını kırınım cihazının çalışma şartları.....	<b>19</b>
<b>Çizelge 3.4:</b> Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan parametreler.....	<b>20</b>
<b>Çizelge 3.5:</b> Gaz Kromotografi çalışma koşulları.....	<b>20</b>
<b>Çizelge 4.1:</b> Kesikli sistemde sentezlenen membranların sentez değişkenleri.....	<b>34</b>
<b>Çizelge 4.2:</b> Kompozisyon B ve D ile sentezlenen membranları tek gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri.....	<b>37</b>
<b>Çizelge 4.3:</b> Kompozisyon A2 ile 140°C, 160°C ve 180°C'de membran sentezinden kalan tozların özellikleri.....	<b>43</b>
<b>Çizelge 4.4:</b> Sentezlenen membranların tek gaz geçirgenlikleri ve CH <sub>4</sub> /n-C <sub>4</sub> ideal seçiciliği.....	<b>45</b>
<b>Çizelge 4.5:</b> Membranların CH <sub>4</sub> ve n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> karışımını ayırmada geçirgenlik ve n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> / CH <sub>4</sub> ayırım faktörü değerleri.....	<b>48</b>

## ÖZET

### MFI TİPİ ZEOLİT MEMBRANLARIN YÜKSEK SICAKLIKTA BASINÇLI-GERİ DÖNGÜLÜ AKIŞ SİSTEMLERİNDE SENTEZİ

Kimya sanayiinde gazların saflaştırılması amacıyla membranla ayırım teknolojileri üzerinde son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. En önemli hedeflerden birisi de yeni membran malzemelerinin geliştirilmesidir. Zeolitler nanogözenekli yapılarıyla kinetik çapı küçük olan gaz karışımların ayırımında kullanılabilecek malzemelerdir.

Zeolit membranlar gözenekli bir destek ve destek üzerindeki ince bir zeolit tabakadan oluşur. Genellikle hidrotermal yöntemlerle kesikli sistemlerde üretilirler. Bu projede de MFI (silikalit ve ZSM-5) tipi zeolit membranlar makro gözenekli alumina tüp destekler üzerinde üretilmiştir. MFI türü zeolitler yaklaşık 0.55 nm olan gözenek çapları ile küçük organik moleküllerden oluşan gaz karışımlarının ayırımı için uygun membran malzemelerdir.

Son yıllarda birim hacimde daha büyük alana sahip zeolit membranların üretilmesi amacıyla sürekli ve geri döngülü akış sistemleri üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Akış sistemlerinde membran boyunca sentez koşullarının homojenliğinin daha iyi sağlanabileceği ve karmışık membran geometrilerinin kolaylıkla kullanılabileceği düşünülmektedir. Geri döngülü sistemde sentez çözeltisi destek malzeme içinden akıtılarak bir rezervuara, oradan da tekrar destek malzemeye pompalanır.

Bu proje kapsamında literatürde ilk kez MFI tipi zeolit membranlar yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan geri döngülü akış sisteminde üretilmiştir. Sentez sıcaklığı 180°C'ye, sistem basıncı ise yaklaşık 20 bar'a çıkartılmıştır. Üretilen membranlar XRD ve SEM ile analiz edilmiştir. Membranların CH<sub>4</sub> ve n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> tek gaz geçirgenlikleri ve %50-%50 CH<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> karışımlarının ayırımın performansları incelenmiştir. En iyi membranın 25°C'deki CH<sub>4</sub> geçirgenliği 1.45x10<sup>-6</sup> mol/m<sup>2</sup>-s-Pa ve CH<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ideal seçiciliği de 35'dir. Gaz karışımlarının ayırımında membranlar n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>'e seçici olup, 25°C'deki n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> ayırma seçiciliği 43.6 ve toplam geçirgenlik yaklaşık 0.8x10<sup>-6</sup> mol/m<sup>2</sup>-s-Pa'dır. Sonuçlar yüksek

kaliteye sahip MFI tipi membranların yüksek sıcaklıkta çalışan geri döngülü akış sistemlerinde üretilebileceğini göstermektedir.

**Anahtar Sözcükler:** zeolit membran, MFI membran, gaz ayırımı, akış sisteminde zeolit sentezi

## ABSTRACT

### **SYNTHESIS OF ZEOLITE MEMBRANES IN PRESSURIZED RECIRCULATING FLOW SYSTEMS AT HIGH TEMPERATURES**

An intensive research has been conducted in recent years on the membrane separation technologies for the purification of gases in chemical process industries. Those studies have essentially been focused on the development of new membrane materials. Zeolites with nanoporous structures are good membrane materials for the separation of mixtures formed from gases with small kinetic diameters.

Zeolite membranes are formed from a porous support with a thin zeolitic layer on the support. They usually synthesized by hydrothermal methods in batch systems. In this project MFI type (silicalite-1 and ZSM-5) zeolite membranes have been produced on macroporous tubular alumina supports. MFI type zeolites with approximately 0.55 nm pore size are appropriate membrane materials to separate gas mixtures containing small organic molecules.

A number of studies have been conducted to produce zeolite membranes with large surface area per unit volume by continuous and recirculating flow systems in the recent years. In the continuous flow systems, homogenous conditions can be achieved throughout the synthesis, besides these systems can be applied for supports with more complex geometries. During the synthesis in the recirculating flow system, the synthesis mixture is flown between the reservoir and the membrane module which includes the support material.

In this project, MFI type zeolite membranes have been synthesized in a recirculating flow system at elevated temperatures for the first time in the literature. The synthesis temperature was increased to 180°C and the system pressure was increased approximately to 20 bar. The CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> single gas permeances were measured through the membranes and the performance of membranes was investigated in the separation of 50%-50% CH<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> mixtures. The best membrane had a CH<sub>4</sub> single gas permeance of 1.45x10<sup>-6</sup> mol/m<sup>2</sup>-s-Pa and CH<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ideal selectivity of 35 at 25°C. The membranes preferentially permeated n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> in the separation of mixtures. The n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> separation selectivity was 43.6 with a total permeance of approximately 0.8x10<sup>-6</sup> mol/m<sup>2</sup>-s-Pa at 25°C. The results showed that it

is possible to produce high quality MFI membranes by a recirculating flow system operating at elevated temperature.

**Key words:** zeolite membrane, MFI membrane, gas separation, synthesis in recirculating flow system



## 1. GİRİŞ

Zeolitler yapılarında su bulunduran, alkali ve toprak alkali metallerin aluminosilikatlarıdır. Zeolit kristalleri bir çok molekülün boyutuna yakın büyüklükte gözeneklere sahiptirler. Bu sebeple adsorpsiyon, membran ve kataliz uygulamalarındaki kullanımları yaygındır. Yapılarındaki gözenek boyunun 0.4-1.2 nm arasında olması sebebiyle zeolitler, molekülleri boyutlarına göre adsorplayabilir ya da reddedebilirler (Breck,1974).

Membranlar seçici-geçirgen yapıya sahip malzemeler olup, ayırma işlemlerde son yıllarda kullanımları yaygınlaşmaya başlamıştır.. Membranlı ayırma işlemlerinin temel prensibi, bir itici güç vasıtası ile karışımdaki bir veya daha fazla bileşenin seçici-geçirgen tabakanın bir yüzeyinden diğer yüzeyine taşınmasıdır (Mulder,1996). Membranlar düşük enerji gereksinimleri ve verimli ayırma potansiyelleri sayesinde endüstriyel kullanımda her geçen gün önem kazanmaktadır (Koros,2004). Endüstrideki potansiyel uygulamaları sebebiyle zeolit membranların üretilmesi ilgi çeken araştırma konularından biri olmuştur (Caro,2008). Zeolitler düzenli ve moleküler büyüklükte gözenekleri olan kristal yapılardır. Ondörtten fazla zeolit yapısı membran hazırlanmasında kullanılmıştır (Bowen, 2004).

Zeolit membranlar ince bir zeolit tabakasının gözenekli bir destek malzemesi üzerinde sentezlenmesi yöntemi ile elde edilirler. Bu membranlar, kimyasal olarak kararlı, ısı ve mekanik açıdan dayanıklı olup, idealde tek tip gözenek boyuna sahiptirler. Zeolit membranların sentezi genel olarak hidrotermal yöntem ile otoklavlar içerisinde gerçekleştirilir. Destek malzemesi otoklavın içine yerleştirilir ve otoklavın içi sentez çözeltisi ile doldurulur. Gerekli sentez koşullarının sağlanması durumunda zeolitler destek yüzeyinde ve sentez çözeltisi içerisinde sentezlenirler (Funke,1996; Hedlund,2002).

İyi kaliteli MFI membranlar genellikle kesikli sistemlerde ve yüksek sıcaklıklarda (~180°C) sentezlenmiş olup, bu membranların n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> ideal seçicikleri 145°C'de 0.08 (Hedlund,1999) ve 105°C'de 4.6 (Noack,2005) olarak gözlemlenmiştir. Wohlrab ve çalışma arkadaşları (Wohlrab,2011) ve Vroon ve çalışma arkadaşları (Vroon,1998) yaptıkları çalışmalarda 50/50 n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> karışımlarının ayırımında, ayırım faktörünü sırasıyla 12.4 ve 102 olarak bulmuşlardır. Arruebo ve grubu (Arruebo,2001) ise doğal gazdan hidrokarbonların ayırımını yaptığı çalışmada n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> ayırım faktörü 14.2 olan membranlar üretmiştir. Xomeritakis ve grubu (Xomeritakis,2000) ise ikincil gelişim yöntemiyle sentezlediği MFI membranların n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> tek gaz akı oranını 0.58 ve ikili gaz akı oranını ise 53 olarak

bulmuştur. Kwan ve grubunun (Kwan,2010) silikon destek üzerinde üretmiş olduğu ZSM-5 mikromembranların n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/ i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> tek gaz geçirgenlik oranları 30 ve 65 arasındadır.

Özellikle büyük boyuttaki destek malzemelerinin kullanıldığı kesikli sistemlerde yapılan sentezlerde bazı problemlerin ortaya çıkması beklenebilir. Kesikli sistemlerde, zaman içinde sentez kompozisyonunda ve dolayısıyla da destek yüzeyi boyunca kompozisyon farklılıkları olması beklenmektedir (Pina,2004;Çulfaz,2006). Destek boyunca oluşan kompozisyon farklılıkları; homojen olmayan membran özellikleri (Pina,2004), membran üzerinde istenmeyen kristal fazlar (Pina,2004; Çulfaz,2006; Pera-Titus,2006) ya da amorf birikintiler (Pera-Titus,2006) gibi problemlere sebep olabilirler. Akışlı sistemde membran boyunca olabilecek farklılıklar en aza indirilebilir. Böylece geniş yüzey alanına ve tek düze özelliklere sahip membranlar üretilebilir (Pina,2004; Aguado,2009; Çulfaz,2006). Sentez için gerekli olan kimyasal malzemelerin tüketimi açısından geri-döngülü akışlı sistemi sürekli akışın olduğu sistemlere göre daha ekonomiktir (Çulfaz,2005).

Literatürde sentez süresince akışın kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma vardır. Richter ve grubu (Richter,2003) sentez çözültisinin bir rezervuardan diğerine 25cm'lik alümina tüpler ve kılcal tüplerden 0.25cm/dk hızla akıtılarak 72 saatlik bir sürede ZSM-5 membranların sentezini gerçekleştirmiştir. Sentez 180°C gerçekleştirilmiş olup sentez çözültisinin otoklavdan akışı basınçlı azot ile itirme yöntemiyle yapılmıştır. Grubumuzda yapılan bir çalışmada ise, Çulfaz ve çalışma arkadaşları (Çulfaz,2006) atmosferik basınçta geri-döngülü akış sisteminde, sentez sıcaklığının 80°C ve 95°C olduğu ve sentez sıcaklığının tekdüzeliğinin sisteminin yağ banyosuna yerleştirilmesi ile elde edildiği MFI membranlar sentezlenmiştir.

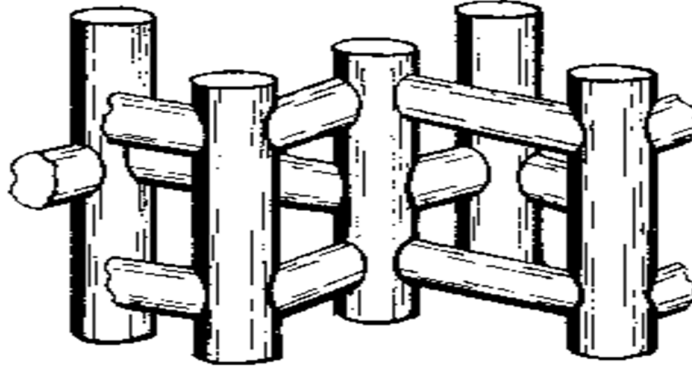
Literatürde MFI tipi zeolit membranlar genellikle 180°C civarında kendinden oluşan basınç altında üretilmektedir. Bu sıcaklıklarda üretilen membranlar düşük sıcaklıklarda üretilen membranlara göre daha kalın, daha düşük akıya sahip ancak daha seçici olmaktadır. Bu nedenlerle akışlı sistemlerde de sentez sıcaklığının yükseltilmesi membran kalitesini arttırabilir. Bu çalışmada MFI tipi zeolit membranların alumina destekler üzerinde geri döngülü akış sisteminde sentezlenmesi hedeflenmiştir. Membran sentezi suyun normal kaynama sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ve basınçlı ortamda gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında geri-döngülü sistem kullanılarak zeolit membranların sentezine ilişkin literatürde çalışma bulunmamaktadır. Bu bağlamda yapılan çalışma literature önemli bir katkıda bulunmuştur. Proje kapsamında üretilen membranlar CH<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ikili hidrokarbon gaz karışımlarının ayırımında kullanılarak karakterize edilmiştir.

## 2. YAZIN TARAMASI

### 2.1. MFI Tipi Zeolitlerin Tanımlanması ve Yapıları

Zeolitler, doğada bulunabilen ya da yapay olarak üretilebilen bir malzeme grubudur. 1A ve 2A grubu elementlerinin sulu aluminosilikatları olan zeolitler gözenekli yapıya sahip kristallerdir (Breck,1974). Zeolitlerin kafes yapısı  $AlO_4$  ve  $SiO_4$  tetrahedrallerinin birleşmesiyle oluşmuştur. Bu kafes yapısı katyonları ve su ile dolu olan kanal ve birbirine bağlı boşlukları içerir. Zeolitler yapılarına göre sınıflandırılmış olup, bu sınıflar uluslararası zeolit yapı birliği (SCIZA) vasıtasıyla belirlenen üç harfli kodlarla adlandırılmışlardır.

MFI tipi zeolitler hidrofobik olup, yapısında alüminyum bulundurup bulundurmamasına göre iki şekilde adlandırılırlar. Alüminyum içermeyen MFI çeşidine silikalit-1; alüminyum içeren, ki Si/Al oranı 20-∞ arasında olabilir, ise ZSM-5 adı verilmektedir. ZSM-5 ve silikalit-1'in kimyasal bileşimleri sırasıyla  $(TPA,Na)_2O:Al_2O_3:5-100SiO_2:4H_2O$  ve  $(TPA)_2O:48SiO_2:H_2O$  empirik formülleriyle gösterilmektedir (Kokotailo,1978). MFI kristallerinin gözenek ağını birbirine bağlı 2 tip kanal yapısı oluşturmaktadır (Haiyang,2004). İlki 10-oksijenli halkadan oluşan  $0.51 \times 0.56nm$  büyüklüğündeki düz kanallar; ikincisi ise  $0.51 \times 0.54nm$ 'lik zigzaglı elips kanallardır (Szostak,1992). Bu yapı Şekil 2.1'de görülmektedir.

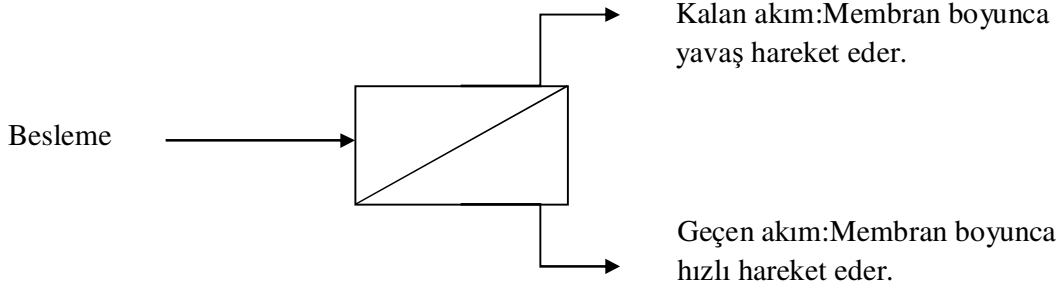


Şekil 2.1: MFI tipi zeolitlerin gözenek yapısı.

MFI tipi zeolitler, zeolit membran çalışmalarında (Lin,2001; Hedlund,2002; Li,2003) en sık rastlanan zeolit tipidir. MFI tipi zeolitlerin gözenek boyutları xylene izomerleri ya da hafif hidrokarbonlar gibi ticari açıdan önemli karışımların ayırımı için uygundur.

## 2.2. Membranların Tanımlanması

Membran, bazı bileşenlerin diğerlerinden daha hızlı geçtiği yarı-geçirgen engellerdir (Mulder,1996). Bir karışımda membrandan hızlı geçen bileşen, geçen akım ve yavaş geçen bileşen, kalan akım olarak adlandırılır (Şekil 2.2). Membran ayırımının sonucunda, bileşenlerden biri geçen akımda ve diğeri kalan akımda zengin hale gelmektedir ve böylece ayırım gerçekleştirilmektedir.



**Şekil 2.2:** Membranın besleme, kalan kısım ve geçen kısım ile şematik sunumu

Seçicilik ve geçirgenlik, membranlı ayırım işlemlerinde önemli iki değişkendir. Bir gazın membran boyunca geçirgenliği aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$Geçirgenlik = \frac{Molar\ akı}{İtici\ Güç}$$

İtici güç, genellikle membranın besleme ve geçen akım kısmı arasındaki basınç farkıdır. Bu iki değişken genellikle birbirine zıt değişim göstermektedir. Örnek olarak; membran kalınlığının artmasıyla seçicilik artabilirken, bunu akıdaki azalma takip etmektedir. Endüstriyel anlamda seçiliği yüksek ancak akısı düşük bir membranın kullanılabilirliği yoktur. Bu nedenle yüksek seçiliğe ve yüksek akıya sahip membranların sentezlenmesi endüstriyel kullanım açısından önemlidir.

Membran performansının ifadesinde ideal seçicilik; tek gaz geçirgenliklerinin oranı; ayırım faktörü ise; geçen akım ve kalan akımdaki kompozisyonları temel alan bir tanımdır.

$$İdeal\ Seçicilik_{A/B} = \frac{A'nın\ Geçirgenliği}{B'nin\ Geçirgenliği}$$

$$Ayırım\ faktörü = \frac{[X_A/X_B]_{geçen}}{[X_A/X_B]_{kalan}}$$

$X_i$ , geçen veya kalan akımdaki karışımlardaki bileşenlerin payını ifade etmektedir. Zeolit membranlarla ilgili yapılan çalışmalarda ayırım faktörü; besleme, geçen kısım ve kalan kısımdaki kısmi basınçları kullanarak karışımdaki gaz çiftlerinin birbirine oranı olarak tanımlanır (Arruebo,2001). Bu çalışmada ayırım faktörü hesaplamaları aşağıdaki tanım kullanılarak yapılmıştır.

$$\text{Ayırım Faktörü}_{A/B} = \frac{A'nın\ molar\ akısı / \Delta P_A}{B'nin\ molar\ akısı / \Delta P_B}$$

$\Delta P_{A,B}$  ise bileşenlerin basınç farkının logaritmik ortalamasıdır:

$$\Delta P_{A,B} = \frac{(P_{A,B}^{besleme} - P_{A,B}^{geçen}) - (P_{A,B}^{kalan} - P_{A,B}^{geçen})}{\ln \left( \frac{P_{A,B}^{besleme} - P_{A,B}^{geçen}}{P_{A,B}^{kalan} - P_{A,B}^{geçen}} \right)}$$

Endüstriyel anlamda kullanılan membranların neredeyse hepsi polimerik malzemelerdir. Ancak polimerik membranların kullanımı, 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve kimyasal olarak durağan karışımların ayırımı ile sınırlıdır (Seader,1998). Yüksek sıcaklık ve kimyasal olarak aktif karışımların ayırımında ise inorganik membranlar kullanılmaktadır. İnorganik membranlar içerisinde zeolit membranlar düzenli gözenek boyutuna sahip özel bir sınıfı oluşturmaktadır.

Zeolit membranlar genellikle kalın makrogözenekli bir destek malzemesinin üzerinde ince ve seçici bir tabaka(0.5-100µm) halinde (Lin,2001) olduğu gibi, kendinden destekli olanları (Gora,2000) da mevcuttur. Destekli zeolit membranlarda, makrogözenekli destek malzemesi ya seçilikte küçük bir artış ya da akıda küçük bir düşüş ile ince zeolit tabakasına mekanik dayanıklılık sağlar (Skoulidas,2005).

### **2.3.Zeolit MFI Membranların Klasik Üretim Yöntemi**

Zeolit membranların üretimi genellikle makrogözenekli destekler üzerinde iç içe geçmiş kristallerle ince bir tabakanın üretilmesi şeklindedir (Lin,2001;Coronas,1999). Membran üretimi doğrudan hiç bir işleme tabi tutulmamış destek üzerinde yapılabileceği gibi, tohumlanmış destek üzerinde de yapılabilir. Tohumlama tekniğinin kullanılmasıyla daha ince ve yönelimli olarak üretilmiş membranlar elde edilmiştir (Hedlund,2002; Bernal,2001). Bu tip membranların geçirgenliklerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Zeolit membranların kesikli sistemlerde hidrotermal sentezi yaygın bir uygulamadır. Tohumlu veya tohumuz destek malzemesi otoklavın içine yerleştirilir ve otoklavın içi sentez jeli (Funke,1996; Lassinati,2001) veya berrak çözelti (Hedlund,2002; Xomeritakis,2000) ile doldurulur. Bu otoklav sentez sıcaklığındaki etüve yerleştirilir ve böylece zeolit, destek yüzeyinde membran olarak ve sentez çözeltisinde yığın olarak büyür. MFI membranların sentezinde sentez sıcaklığı genel olarak 150-200°C arasında tercih edilmiştir (Xomeritakis,2000; Funke,1996; Hedlund,1999). Bu sıcaklıklarda sentezlenen membranların kalınlığı tipik olarak 10-30 µm arasındadır.

Vroon ve çalışma arkadaşları (Vroon,1998) MFI membranları 100°C ve 185°C aralığında alümina disklerin üzerinde sentezlemiştir. 185°C'de iki basamakta sentezlenen membranın kalınlığı 5.5µm civarındadır. Bu membranın 25°C'de n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> ideal seçiliği 0.15 ve aynı sıcaklıktaki ayırım faktörü ise 102 olarak bulunmuştur.

Hedlund ve çalışma arkadaşları (Hedlund,2002; Hedlund,2003,) ise tohumların destek malzemesinin gözeneklerine girmesini engellemek amacıyla öncelikle desteğin bir çeşit balmumuyla doldurulduğu meşakkatli bir sentez yöntemi uygulamıştır. Sonra destek malzemesinin yüzey elektrik yükünü tersine çevirmek amacıyla katyonik polimer destek malzemesine adsorbe edilmiş ve destek malzemesi tohum çözeltisine daldırılarak nano boyuttaki silikalit kristalleriyle tohumlanmıştır. Bu tohumlu destek malzemelerinde, hidrotermal metod ile 500-1100 nm kalınlığındaki membranlar üretilmiştir. Bu membranlar yüksek N<sub>2</sub> akısı ve 10-22 arasında N<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> seçiciliği göstermiştir. Ayrıca oda sıcaklığında 10<sup>-6</sup>-10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup> s Pa mertebesinde n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> geçirgenliği ve 1.3-9 arasında n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/ i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> karışım seçiciliği göstermiştir.

Kanezashi ve Lin (Kanezashi,2009) tohumlu ve şablon moleküllerinin kullanılmadığı bir sentez kompozisyonuyla 180°C'de MFI membranların sentezini gerçekleştirmiştir. Membran kalınlığının 7 µm civarında olduğu bu membranlarda 200°C'de H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> seçiciliği yaklaşık 20 olarak bulunmuştur ve bu da Knudsen seçiliğinin(8.5) yaklaşık iki katı kadardır.

Ayrılacak karışım için yüksek geçirgenlik ve ayırma seçiciliği, üretimin tekrarlanabilir ve uygun maliyetli olması, membran geometrisinin alan/hacim oranının yüksek olması ve tekrar tekrar rejenere edilebilen ve hasarlarını tamir edebilecek teknolojinin mümkün olması zeolit membranların endüstriyel uygulamaları için önemli faktörlerden bazılarıdır (Noack,2002). Büyük yüzey alanına sahip membranların kesikli sistemlerde

sentezinde bazı problemler oluşabilir. Sentezlenecek membranın yüzey alanı arttıkça kullanılacak otoklav büyütülmelidir. Böyle bir sentez ortamında sentez koşullarında kompozisyonun membran boyunca tekdüze olmaması gibi problemlerle karşılaşılabilir (Pina,2004; Noack,2002; Coronas,1999). Bu da kalınlığın tekdüze olmamasına ve istenmeyen fazların oluşumuna sebep olabilir. Bu problemler membran performansı etkileyip düşürecektir.

Sentez çözeltisinin akıtılması sentez sistemlerinde yerel sıcaklık ve konsantrasyon farklılıklarını engellemektedir. Bu tarz bir sentez endüstriyel alanda kullanılabilir geniş yüzey alanına sahip membranların sentezlenmesi için daha uygun olmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek basınca dayanıklı akışlı bir sistem homojen, kaliteli ve tekrarlanabilir membranların sentezi için umut vadecidir.

#### **2.4.Literatürdeki Sürekli Sistemlerde Zeolit Membran Sentezi Uygulamaları**

Literatürde sürekli sistemlerde membran sentezine dair kısıtlı sayılı çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan sadece iki tanesi MFI tipi ve diğerleri LTA tipi membranların sentezi üzerine yapılmış çalışmalardır.

Richter ve çalışma arkadaşları (Richter,2003) sentez çözeltisinin bir rezervuardan diğerine alümina tüpler ve kılcallardan 0.25cm/dk hızla akıtılarak 72 saatlik bir sürede ZSM-5 membranların sentezini gerçekleştirmiştir. 25cm'lik tüp desteklerin ve 300ml'lik otoklavın kullanıldığı bu sistemde hesaplara göre tek aşamalı bir sentezde yaklaşık 11 litrelik sentez çözeltisine ihtiyaç duyulmaktadır. Tek aşamalı kristallizasyonun ardından, 30µm kalınlığındaki bu membranların H<sub>2</sub> geçirgenliği 4.0-4.7×10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup> s Pa arasında ve H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ideal seçiciliği 20 ve 31 arasında değişim göstermektedir.

Grubumuzda yapılan çalışmalarda ise (Çulfaz,2006) atmosferik basınçta geri-döngülü akış sisteminde 6.24 ve 48ml/min akış hızlarıyla MFI membranlar sentezlenmiştir. Sentez sıcaklığının 80°C ve 95°C olduğu bu çalışmada, sentez sıcaklığının tekdüzeliği rezervuar, membran modülü ve boru sisteminin yağ banyosuna yerleştirilmesi ile elde edilmiştir. Geri-döngülü akış sisteminde sentezlenen membranların oda sıcaklığında H<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub> ideal seciliği 9.1-14.9 arasında ve n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/ i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ideal ve ayırım seçiciliği sırasıyla 2.6-70.7 ve 4-8.5 arasında bulunmuştur.

LTA tipi membranların sürekli sistemlerde sentezi ilk kez Yamazaki ve Tsutsumi (Yamazaki,2000) tarafından hidrojelini sıvı kısmının körüklü pompa yardımıyla devr-i daimi

ile gerçekleştirilmiştir. 50ml/dk lık bir akış hızıyla membran sentezi 80-130°C aralığında denenmiş ve membran oluşum mekanizması hakkında sonuçlar elde edilmiştir.

Pina ve çalışma arkadaşları (Pina,2004) sentez jelinin belirli aralıklarla yenilediği yarı-sürekli bir sistemde alümina tüp desteklerin dış yüzeyinde LTA tipi membranları sentezlemiştir. Sentez jeli otoklava 10 bar basıncındaki kuru azot ile pompalanmıştır. Sentez jeli pnömatik vanalar vasıtasıyla 10ml'lik bölümler halinde otoklav dışına alınmıştır. 5 saatlik bir sentez sürecinde 13dk'dan 73dk'ya yenilenme hızları ile otoklavdavi sentez jeli yenilenmiştir. Bu membranlar su ve etanol karışımının (ağırlıkça %10 su) pervaporasyonla ayırımında 94-3603 ayırım faktörü ve 2.2-3.8 kg/h.m<sup>2</sup> su akısına sahiptir.

Pera-Titus ve grubu (Pera-Titus,2006) bir önceki çalışmada kullanılan sentez sistemini kullanarak tohumladıkları tüplerin iç yüzeyinde LTA membranlar sentezlemiştir. Bu çalışmada sentez 90-100°C'de 5 saatlik bir sentez süresinde sentez jelinin 10 dakikada bir yenilenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Belirlenen değişkenlerle iki aşamada sentezlenmiş membranların su ve etanol karışımının (ağırlıkça %10 su) pervaporasyonla ayırımında ayırım faktörü 16000 ve akı 0.5 kg/h.m<sup>2</sup>'dir.

Aynı grup ilerleyen yıllarda titanyum destek üzerine sürekli sistemde NaA membranların sentezini gerçekleştirmiştir (Pera-Titus,2008). Bu çalışmada sürekli akış yerçekimden faydalanılarak sağlanmış olup akış hızı 1.5-4ml/dk'dır. 6-7 saatlik 85°C'de gerçekleştirilen sentez sonucunda 10-20µm kalınlığında membranlar elde edilmiştir. Tohumlu desteklerle sentezlenmiş membranlar ağırlıkça %92 etanol-%8 su içeren karışımın pervaporasyon ile ayırımında seçicilik 8500 ve akı 1.2 kg/h.m<sup>2</sup>'dir.

Son zamanlarda Aguado ve grubu HPLC pompa ile sentez çözeltisinin devr-i daimini sağlamış ve NaA membranlar sentezlemiştir. 80-90°C'de sentezlenen membranların kalınlığı 5µm kalınlığında olup N<sub>2</sub> geçirgenliği 5.0×10<sup>-7</sup> - 1.0×10<sup>-6</sup> mol/m<sup>2</sup>sPa'dır.

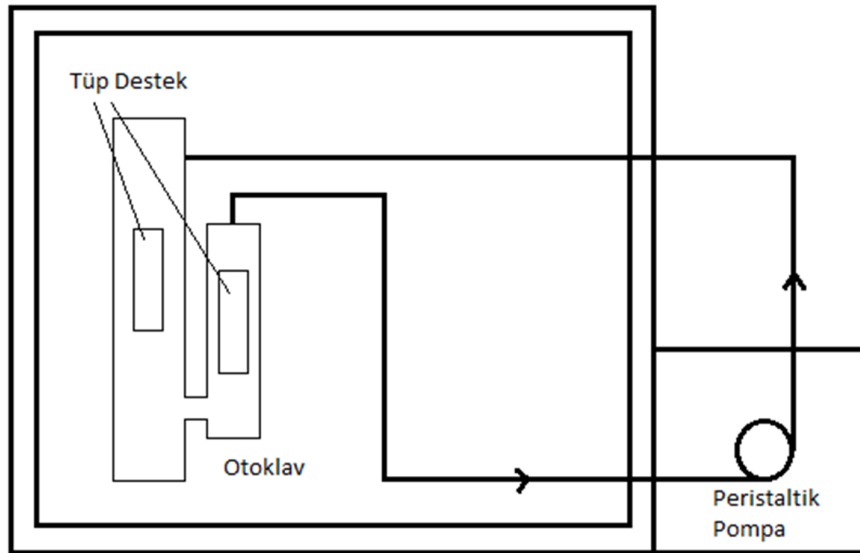


### 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1.Akış Sisteminin Kurulması

Geridöngülü akış sisteminin geliştirilmesi 3 aşamada incelenebilir. Birincisi peristaltik pompa içeren sistem, ikincisi santrifüj pompa içeren sistem ve sonuncusu daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve santrifüj pompa içeren sistemdir.

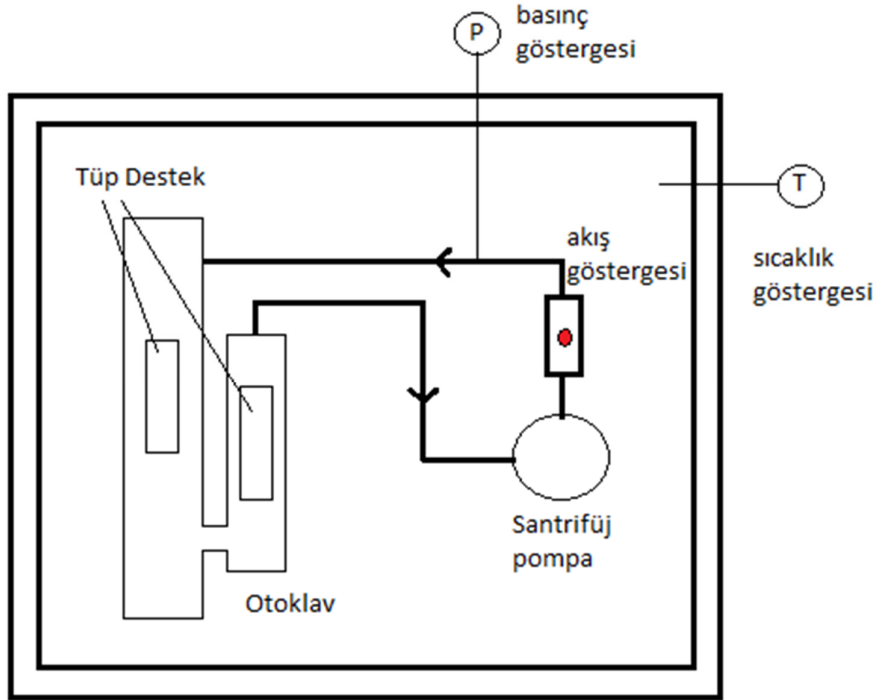
İlk aşamada peristaltik pompa içeren geri-döngülü akış sistemi Şekil 3.1 gösterilmiştir. Sentezde kullanılan çelik otoklav giriş ve çıkış bağlantıları içerip iki bölmeden oluşmaktadır. Bu otoklavda destek malzemesi otoklavın küçük ve büyük bölmelerine yerleştirilmektedir. Büyük bölmede akış; tüpün üstünden altına doğru, küçük bölmede ise tüpün altından üstüne doğrudur. Sistemdeki peristaltik pompa etüvün dışına yerleştirilmiştir ve buradaki akış hızı 10ml/dk dır. Bu sistemde tek seferlik sentez için yaklaşık 140ml sentez çözeltisine ihtiyaç bulunmaktadır. Sistemde bağlantılar silikon hortumlar ile yapılmıştır. Ancak silikon hortumun yüksek sıcaklıklarda oluşan basınca dayanmaması ve su buharı geçirgenliğinin yüksek olması nedeniyle sentez kompozisyonun önemli orand değişmesi bu hortumların kullanımını önemli oranda engellemiştir. Yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı farklı tip hortumların diğer sistemlerde kullanılması ile de peristaltik pompada değiştirilmiştir.



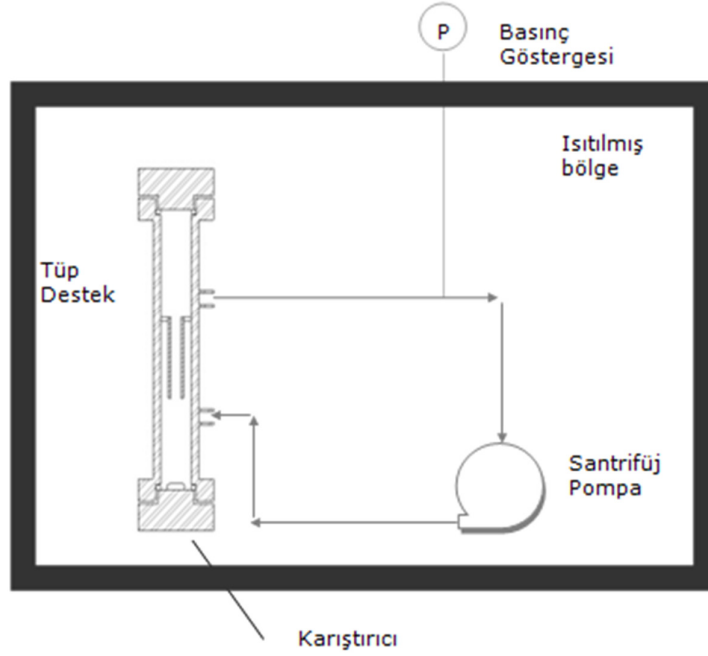
Şekil 3.1: Peristaltik pompa içeren sentez sistemi(Sistem 1)

Sistemin ihtiyaçları doğrultusunda peristaltik pompa, santrifüj pompa (yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı) ile değiştirilmiştir. Bu pompa tarafımızdan tasarlanmış ve ODTÜ Kimya Mühendisliği atölyesinde imal edilmiştir. Ayrıca bu sisteme bir akış ve basınç göstergesi eklenmiştir (Şekil 3.2). Sistemde yaklaşık olarak 100ml sentez çözeltisine ihtiyaç duyulmaktadır ve sentez çözeltisi tüpün içerisinden 100ml/dk hızla akıtılmıştır. Bu sistemde bağlantı amacıyla PTFE hortumlar kullanılmıştır. Bu nedenle sistemin dayanabileceği maksimum basınç yaklaşık 10 bar'dır. Bu da sentez sıcaklığının 150°C'nin üstüne çıkarılmasını engellemiştir.

Sistemin daha yüksek sentez sıcaklıkları daha yüksek basıçlara dayanıklılığa duyduğu gereksinim nedeniyle sistemdeki hortumlar; dışı çelik örgülü, içi PTFE olan hortumlarla değiştirilmiştir. Bu hortumlar 120 bar basınca dayanabilmektedir. Ayrıca yüksek basınca dayanıklılığı düşüreceği düşünölen parçalar, akış göstergesi ve otoklavın küçük bölmesi de sistemden çıkartılmıştır (Şekil 3.3) Bu haliyle sistem tek aşamalı bir sentezde yaklaşık 65 ml sentez çözeltisi kullanımını gerektirmektedir.



Şekil 3.2: Santrifüj pompalı geridöngölü sentez sistemi(Sistem 2)



**Şekil 3.3:** Yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı geridöngülü sentez sistemi(sistem 3)

### 3.2.Toz ve Membran Sentezi için Kullanılan Malzemeler

Tohum kristallerinin ve membranların sentezinde, LUDOX HS-40 kolloidal silika (Aldrich, suda ağırlıkça %40), LUDOX AS-30 kolloidal silika (Sigma Aldrich, suda ağırlıkça %30), Tetraetilortosiloksan (TEOS, Merck, %98 saflıkta) tetrapropilamonyum hidroksit (TPAOH, Merck, suda ağırlıkça 40%), Tetrapropilamonyumbromür (TPABr, Merck), Sodyum hidroksit taneleri (Carlo Erba, %98 saflıkta) ve mineralsiz su kullanılmıştır.

Membran desteği olarak Inocermic'den alınan iç çapı 0.7 cm ve duvar kalınlığı 0.15 cm olan  $\alpha$ -alumina tüpler kullanılmıştır. Tüpler asimetrik bir yapıya sahip olup iç yüzeyinde 200 nm boyunda gözeneklere sahip ince bir tabaka ve daha büyük gözenekli kalın bir tabakadan oluşmaktadır. 25 cm'lik tüpler yaklaşık 4.5 cm uzunluğunda kesilmiş ve 2 saat mineralsiz su içinde kaynatılıp, bir gece 120°C'de kurutulmuştur. Bu tüpler gaz geçirgenlik ve ayırma deneylerinde herhangi bir kaçağı engellemek için iki ucundan yaklaşık 1 cm olacak şekilde Duncan IN1001 Envision Glaze ile sırlanmıştır. Bunun sonucunda verimli membran alanı olarak bir tüp 5.5 cm<sup>2</sup>'lik bir alan sahiptir. Sırlı membranlar 1.5°C/dk ısıtma ve soğutma hızlarıyla 900°C'de 1 saat tutularak ısıl işleminden geçirilmişlerdir.

### 3.3.Toz MFI kristallerinin ve MFI Tohum Kristallerinin Sentezi

MFI kristallerinin sentezi için 3 farklı sentez kompozisyonu kullanılmıştır ve bunlar:  $80\text{SiO}_2.16\text{TPAOH}.1536\text{H}_2\text{O}$  (A1),  $80\text{SiO}_2.16\text{TPAOH}.1536\text{H}_2\text{O}.320\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (A2) ve  $9.8\text{SiO}_2.1\text{TPAOH}.0.025\text{Na}_2\text{O}.0.019\text{Al}_2\text{O}_3.602.27\text{H}_2\text{O}.39.16\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (B) 'dir. Kompozisyon A1 ve A2 birbirine çok benzer kompozisyonlardır ve kompozisyondaki farklılık sentez jelinin hazırlanmasında kullanılan silika kaynağından kaynaklanmaktadır. Kompozisyon A1'de Ludox HS-40 ve kompozisyon A2'de TEOS silika kaynağı olarak kullanılmıştır. Tohum kristalleri ise  $8\text{SiO}_2.30\text{TPAOH}.1536\text{H}_2\text{O}$  (C) ve A2 başlangıç kompozisyonları kullanılarak üretilmiştir.

A1 kompozisyonuyla 100 gramlık sentez çözeltisi hazırlamak için 33.65 g Ludox HS-40, 22.78 g TPAOH ve 43.63 g mineralsiz su kullanılmıştır. İlk önce silika kaynağı olan Ludox HS-40'ın tamamı ve şablon molekülü olan TPAOH'ın tamamı bir behere koyulur. Bu karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırmaya başlanır. Daha belirtilen miktardaki mineralsiz su bu karışıma eklenir ve elde edilen karışım yaklaşık bir saat süreyle karıştırıldıktan sonra sentez için hazır olmaktadır.

A2 kompozisyonu ile sentez çözeltisi hazırlamak için ise silika kaynağı olarak TEOS ve yine şablon molekülü olarak TPAOH ve mineralsiz su kullanılmıştır. 100 g'lık bir sentez çözeltisi hazırlanırken 17.15 g TPAOH'ın üzerine 47.89 g su eklenir ve bu karışım ağız parafilmle kapatıldıktan sonra yaklaşık  $50^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılıp 15 dakika karıştırılır. Bunun ardından 34.96 g TEOS bir pipet yardımıyla ısıtılmış ve karışmakta olan karışımın üzerine eklenir. Üç saat karıştırdıktan sonra elde edilen karışımla sentez yapılabilmektedir.

B kompozisyonu ile 100 gramlık sentez çözeltisi hazırlamak için 15.9 g TEOS, 3.88 g TPAOH, 0.027 g sodyum alüminat ve 80.193 g mineralsiz suya ihtiyaç duyulmaktadır. Önce bir beherde sodyum alüminat ve suyun dörtte biri karıştırarak çözülür. Aynı bir beherde ise TPAOH ve suyun kalan kısmı yaklaşık 15 dakika karıştırılır. TEOS damla damla bu karışıma eklendikten sonra ilk beherdeki çözelti ikinciye eklenir. Bu karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak yaşlandırılır ve sentez için kullanılır.

Kompozisyon C, kullanılan malzemeler ve sentez çözeltisinin hazırlanması açısından kompozisyon A1'e çok benzemektedir. C kompozisyonuyla 100 g'lık sentez çözeltisi hazırlamak için 31.16 g Ludox HS-40, 39.56 g TPAOH ve 29.27 g mineralsiz suya ihtiyaç duyulmaktadır. Kompozisyon A1 gibi silika kaynağı olan Ludox HS-40'ın tamamı ve şablon

molekölü olan TPAOH'ın tamamı bir behere koyulur. Bu karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırmaya başlanır. Belirtilen miktardaki mineralsız su bu karışıma eklenir ve elde edilen karışım yaklaşık bir saat süreyle karıştırıldıktan sonra sentez için hazır olmaktadır. Kompozisyon C ile 90°C'de ve 72 saatte kesikli sistemde daldırma yönteminde kullanılan tohum kristalleri sentezlenmiştir.

MFI tipi toz zeolit kristallerinin üretiminde kullanılan kompozisyonlar Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.1:** MFI tipi toz zeolit kristallerinin üretiminde kullanılan kompozisyonlar

Kod	Kompozisyon	Silika Kaynağı
A1	80SiO <sub>2</sub> :16TPAOH:1536H <sub>2</sub> O	Ludox HS-40
A2	80SiO <sub>2</sub> :16TPAOH:1536H <sub>2</sub> O:320C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	TEOS
B	9.8SiO <sub>2</sub> :1TPAOH:0.025Na <sub>2</sub> O:0.019Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :602.27H <sub>2</sub> O:39.16 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	TEOS
C	8SiO <sub>2</sub> :30TPAOH:1536H <sub>2</sub> O	Ludox HS-40

Ürün olarak elde edilen karışımlar 6000 devir/dk hızla 20 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Çöken ürün saf su ile yıkandıktan sonra santrifüj işlemi tekrar edilmiştir. Yıkama işlemi üç kez tekrar edildikten sonra üstteki sıvı dökülüp ürün 80°C'de kurutulmuştur. Kuruyan ürünler dairesel hareketlerle havanda ezilip iyice toz haline getirilmiştir.

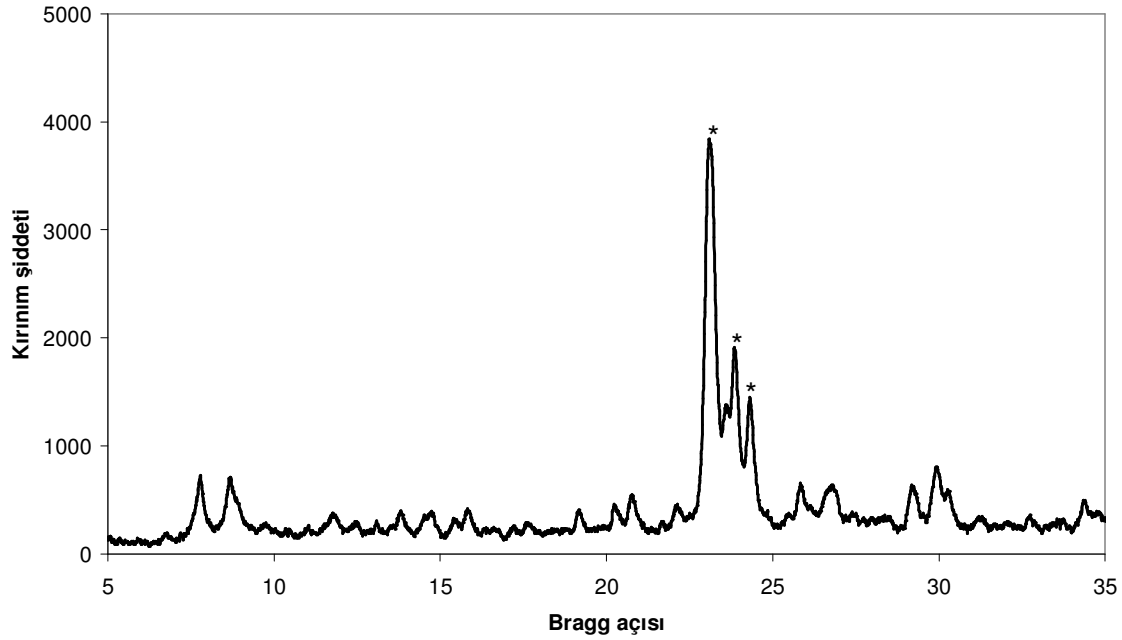
Yüzde verimin saptanması için kurutulmuş olan ürün tartılmıştır. Maksimum verim, sentez çözeltisindeki silikanın tamamının zeolite dönüşmüş olması durumunda elde edilecek zeolit miktarı olarak tanımlanmıştır. Elde edilen ürün miktarının bu maksimum miktara oranıyla yüzde verim bulunmaktadır.

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

Ürünlerdeki yüzde kristallik ise MFI'ye ait X ışını kırınım deseninde  $2\theta = 23^\circ, 24^\circ$  ve  $24.5^\circ$ 'deki üç tepenin (Şekil 3.4) kırınım şiddetleri baz alınarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%Kristallik = \frac{\sum_{i=1}^3 I_i}{(\sum_{i=1}^3 I_i)_{referans}} \times 100$$

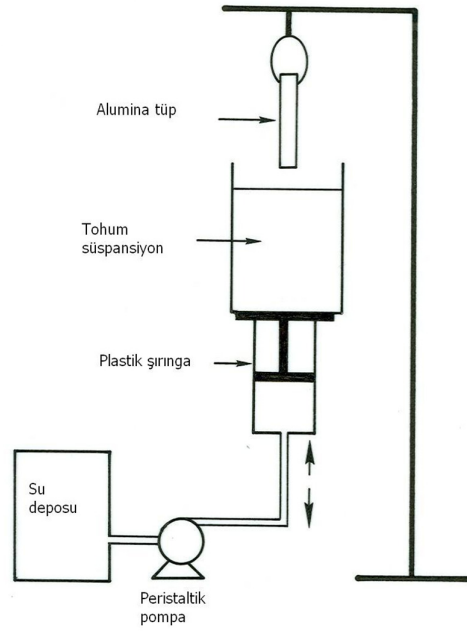
Bütün ürünler içinde bu üç tepenin kırınım şiddetleri toplamı en yüksek olan ürün %100 kristallikteki referans olarak belirlenmiş, diğer örneklerin kristallik derecesi de bu ürünün kırınım şiddetleri toplamına oranlanarak bulunmuştur.



**Şekil 3.4:** MFI X-ışını kırınım deseni örneği. Yüzde kristallik hesabında kullanılan kırınım tepeleri yıldızla gösterilmiştir.

Kesikli ve sürekli sistemde sentezlenen tüm membranlar tohumlanmıştır. Bu çalışmada destek yüzeylerinin tohumlanması için iki farklı yöntem kullanılmıştır; daldırma ve ıslak ovalama. Daldırma yönteminde kullanılan tohumlar kompozisyon C ile ve ıslak ovalama yönteminde kullanılan tohumlar kompozisyon A2 ile sentezlenmişlerdir.

Daldırarak tohumlama yönteminde alumina tüplerin dışı teflon bant ile sarılmıştır. Tüpler Şekil 3.5'te görüleceği gibi üstten sabitlenip şırınganın üzerindeki beherin içine koyulmuş olan ağırlıkça %0.25'lik tohum süspansiyonu içine 1.5 cm/saat hız ile daldırılıp, 10 dakika süspansiyon içinde bekletilip ve yine aynı hızla geri çekilmişlerdir. Bu işlem bitince tüpün yönü ters çevirilip aynı işlem bir kez daha tekrar edilmiştir. Tohum süspansiyonu 300 nm boyunda MFI tipi zeolit kristallerinden oluşmaktadır.



**Şekil 3.5:** Daldırarak Tohumlama düzeneği

Ovalama yönteminde ise kalsine edilmiş tohum kristalleri tüpün iç yüzeyine uygulanmıştır. Islak ovalama yönteminde, alümina tüplerin iç yüzeyi etanol-etilen glikol (hacimce 50/50) karışımıyla ıslatılmış ve tohum kristalleri tüplerin iç yüzeyinde nazikçe 5dk süreyle ovalanmıştır. Islatma yapılan karışımın topaklamayı engellemesi ve tekil dağılımlı taneciklerin dizilimini arttırması beklenmektedir.

Daldırma veya ıslak ovalama tekniğiyle tohum kaplanan tüpler 140°C'deki fırında 4 saat boyunca kurutulmuştur. Böylece tohum kristallerinin tüp yüzeyi üzerinde tutunmaları sağlanmıştır.

### 3.4. Kesikli ve Akışlı Sistemde Membran Üretimi

Toz sentezinde de kullanılan  $80\text{SiO}_2.16\text{TPAOH}.1536\text{H}_2\text{O}$  (A1),  $80\text{SiO}_2.16\text{TPAOH}.1536\text{H}_2\text{O}.320\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (A2),  $9.8\text{SiO}_2.1\text{TPAOH}.0.025\text{Na}_2\text{O}.0.019\text{Al}_2\text{O}_3.602.27\text{H}_2\text{O}.39.16\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (B) ve ayrıca  $1\text{Na}_2\text{O}.25\text{SiO}_2.6.9\text{TPABr}.1136\text{H}_2\text{O}$  (D) kesikli ve akışlı sistemde membran sentezinde başlangıç jel kompozisyonları olarak kullanılan jel kompozisyonlarıdır.

Kompozisyon D ile sentez sonucunda toz halde MFI kristalleri oluşmamıştır, ancak MFI kristalleri alumina yüzey üzerinde oluşmuş ve bu kompozisyonla da membran üretimi yapılmıştır. 100 g'lık bir çözelti hazırlamak için 20.97g Ludox AS-30, 0.34g sodyum hidroksit tanecikleri, 7.69g TPABr ve 71g mineralsiz su kullanılmaktadır. Bir beherde TPABr ve sodyum hidroksit tanecikleri suyun beşte dördü karıştırılarak çözülmüştür. Aynı bir beherde ise Ludox AS-30 ve suyun kalan kısmı 15 dakika kadar karıştırılmıştır. İkinci karışım ilkinde eklenerek 1 saat kadar karıştırılıp sentez için kullanıma hazır hale getirilmiştir.

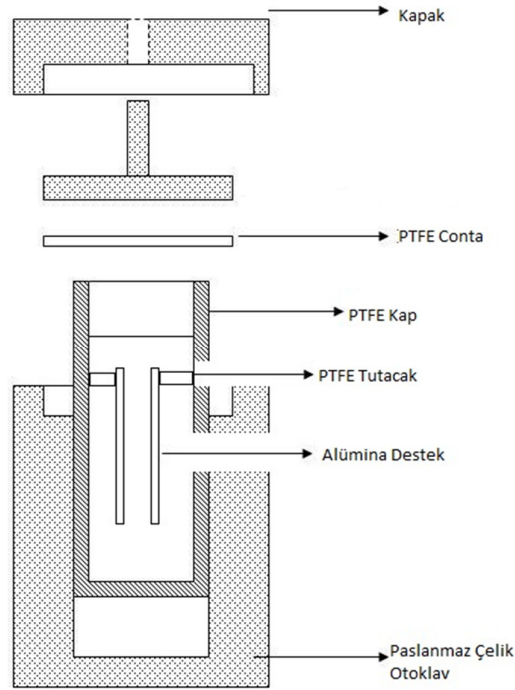
Kompozisyon A1, A2, B ve D ile membran sentezi hem kesikli hem de yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışabilen geri-döngülü akışlı sistemde çalışılmıştır. Ancak kompozisyon D ile yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışabilen geri-döngülü akışlı sistemde sentez jelinin jöle kıvamına gelmesi dolayısıyla sentez gerçekleştirilememiştir.

Kesikli sistemde membran sentezinde önce tohumlanmış tüplerin dışı PTFE bantla sarılmıştır ve tohumlanan tüpler dik duracak şekilde teflon tutacak yardımıyla çelik otoklavın içindeki PTFE kabın içine yerleştirilmiştir (Şekil 3.6). Seçilen kompozisyonla hazırlanan sentez çözeltisi PTFE kabın yaklaşık %80'ini ve tüpü tamamen kaplayacak şekilde PTFE kabın içerisine dökülmektedir. PTFE kap paslanmaz çelik otoklavın içine yerleştirilir ve PTFE conta da kullanarak otoklavın kapağı kapatılır. Otoklav sentez için belirlenen sıcaklıkta önceden ısıtılmış etüvde belirlenen süre boyunca kristalizasyona bırakılır. Sentezden çıkarılan otoklavın sıcaklığı, otoklavı soğuk su dolu başka bir kaba koyarak aniden düşürülür. Sentezden çıkarılan membran mineralsiz su ile yıkandıktan sonra bir gece 80°C'de kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan membranların zeolit dışı gözenekleri 1 bar'lık basınç farkıyla  $\text{N}_2$  gazı ile test edilir. Azot gazını geçirmeyen membranlar yapıdaki şablon moleküllerini yok etmek



için ısıtılma işlemine tabi tutulurlar. Tüm membranlar 450°C’de 6 saat boyunca hava ortamında kalsine edilmiştir. Isıtma hızı 0.6°C/dk, soğuma hızı da ortalama 0.6°C/dk’dır. Azot gazını geçiren membranlar ise tekrar senteze tabi tutulup azot gazını geçirmez hale gelene kadar sentez tekrarlanır. Sentezin tekrarlanmasındaki amaç zeolit kristallerinin arasındaki boşlukları doldurup sürekli bir membran filmi elde etmektir.

Yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışabilen geri-döngülü akışlı sistemde sentez ise kesikli sistemdeki senteze çok benzemektedir. Dış yüzeyi teflon bantla sarılmış tohumlu destekler akışlı sistemin sentez otoklavının giriş ve çıkış bağlantılarının arasındaki bölgede PTFE bir tutucu ile yerleştirilirler (Şekil 3.3). Sistem otoklavın çıkış bağlantısını açacak kadar sentez çözeltisiyle doldurulur. Seçilen sentez özellikleriyle sentez gerçekleştirilir. Akışlı sistemde elde edilen membranlara da, kesikli sistemde sentezlenmiş olan membranlara uygulanan işlemler uygulanır.



**Şekil 3.6:** Kesikli sistem otoklavı ve içine yerleştirilmiş alümina tüp destek

Sentezlenen membranların kodları, sentez jeli kompozisyonları, sentez sıcaklıkları, sentez süreleri, tohumlama yöntemleri ve hangi sistemde sentezlendikleri Çizelge 3.2’de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.2:** Sentezlenen membranlar ve sentez koşulları

Membran Kodu	Sentez Jeli Kompozisyonu	Tohumlama Tekniği	Sentez Sistemi	Sentez Sıcaklığı (°C)	Sentez Süresi (Saat)	Membran Katmanı
AON-1	A1	Daldırma	Sistem 1	140	28	1
AON-28	A2	Daldırma	Kesikli	140	24	2
AON-51	A2	Daldırma	Sistem 2	140	24	4
AON-52	A2	Daldırma	Sistem 2	140	24	4
AON-69	A1	Daldırma	Sistem 2	140	28	1
AON-77	A2	Daldırma	Sistem 2	140	24	3
AON-98	D	Islak Ovalama	Kesikli	150	28	1
AON-108	A1	Islak Ovalama	Sistem 2	160	24	1
AON-110	B	Islak Ovalama	Kesikli	130	24	1
AON-119	A2	Islak Ovalama	Sistem 2	140	24	3
AON-127	D	Islak Ovalama	Kesikli	150	28	1
AON-141	B	Islak Ovalama	Sistem 2	130	27	1
AON-147	A2	Islak Ovalama	Sistem 3	160	16	2
AON-173	A2	Islak Ovalama	Sistem 3	180	13	2
AON-180	A2	Islak Ovalama	Sistem 3	180	13	1
AON-180/2	A2	Islak Ovalama	Sistem 3	180	13	2
AON-184	A2	Islak Ovalama	Sistem 3	160	16	2
AON-196	A2	Islak Ovalama	Sistem 3	180	13	1

### 3.5.MFI Toz ve Membranların Karakterizasyonu

Membranların ve tozların kristal faz tanımlaması X-ışını kırınım ölçeri (XRD, Philips PW 1840) kullanılarak yapılmıştır. Membranların analizinde, tüpler kırılarak iç yüzeyleri incelenmiştir. X-ışını kırınım cihazının çalışma şartları Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.3:** X-ışını kırınım cihazının çalışma şartları

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

Membranların ve tozların şekilleri de elektron tarama mikroskobu (SEM, Jeol JSM-6400) kullanılarak belirlenmiştir. Analizden önce numuneler altın-paladyum karışımı ya da altın ile kaplanmıştır. Sentezlenen tozlara yüzey alanı ve gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımı ( $N_2$  adsorpsiyon/dezorsiyon) (BET, Micromeritics), parçacık boyutu ve dağılımı (DLS, Malvern Mastersizer 2000) FTIR tayfı (Shimadzu IR-Prestige-21) ile ilgili karakterizasyon çalışmaları da yapılmıştır.

Membranlar sentezlendikten sonra kalsine edilmeden önce  $N_2$  geçirgenlikleri ölçülmüştür. Bu amaçla membran  $80^{\circ}C$ 'de bir gece,  $120^{\circ}C$ 'de de 2 saat kurutularak zeolit dışı gözeneklerde tutulmuş bulunan suyun uzaklaşması sağlanmaya çalışılmıştır. Bu ölçüm sentezlenen membranın destek yüzeyini ne ölçüde kesintisiz bir tabaka ile kapladığı hakkında bir fikir edinmek için kullanılan bir yöntemdir. Şablon molekül sentez sonrasında zeolit gözeneklerinin içinde bulunduğundan, sürekli bir zeolit tabakasının gaz geçirgenliğinin sıfıra yakın olması beklenmektedir.

Tek gaz geçirgenlik ölçümleri sonu tıkalı bir membran modülüyle  $25^{\circ}C$  ve  $150^{\circ}C$ 'de  $N_2$ ,  $CH_4$  ve  $n-C_4H_{10}$  gazları ile kalsine edilmiş membranlarla yapılmıştır. Besleme tarafından geçen tarafına sızıntı olması engellemek amacıyla o-halkaları kullanılmıştır. Ölçümler sabit basınç, değişken hacim yöntemiyle yapılmıştır. Geçen akımın basıncı atmosferik basınç (0.9 atm) iken besleme tarafının basıncı da 1.9 atm olarak ayarlanmıştır. Bu yöntemle göre bir modül içerisine yerleştirilen membranların besleme ve geçen kısımları arasındaki basınç farkı

sabit tutulmakta ve çıkıştaki akış hızı köpük akış ölçeri ile ölçülmektedir. Bu ölçümler sonucunda membranların geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri hesaplanmıştır (Bölüm 2.2) . Geçirgenlik molar akının membranın giriş ve çıkışı arasındaki basınç farkına oranıyken ideal seçicilik ise iki gazın tek gaz geçirgenliklerinin birbirine oranı olarak tanımlanmaktadır.

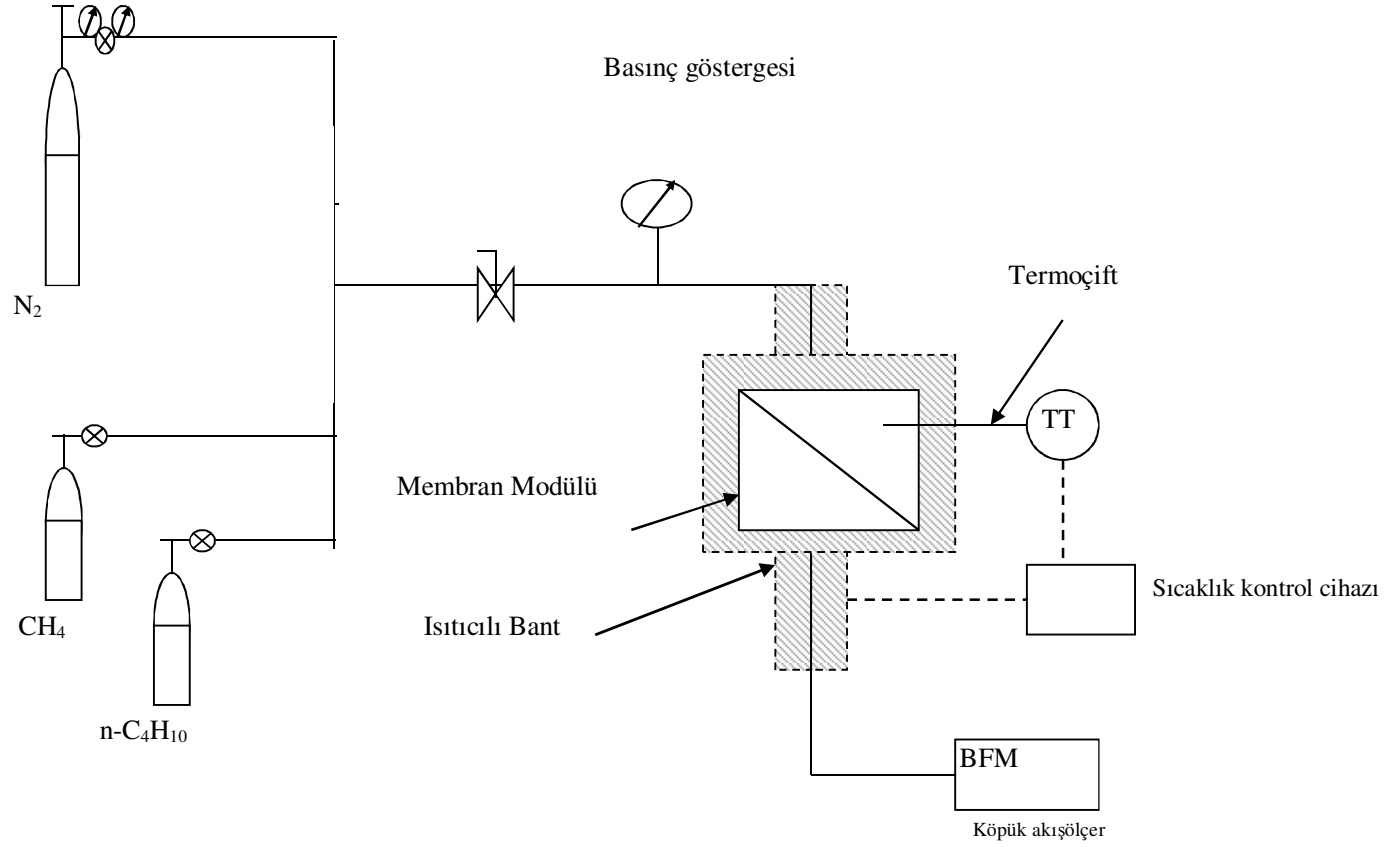
Membranlar aynı zamanda  $CH_4/n-C_4H_{10}$  karışımlarını ayırmada da kullanılmıştır. Ölçümler, %50-%50  $CH_4/n-C_4H_{10}$  karışımları ile, oda sıcaklığında, 50°C, 100°C ve 150°C’de yapılmıştır. Geçen akımın basıncı atmosferik basınç (0.9 atm) iken, besleme tarafının basıncı geri basınç vanaları ile 1.9 atm olarak ayarlanmıştır. Beslemedeki  $CH_4$  ve  $n-C_4H_{10}$  akışı kütle akış kontrol cihazları ile ayarlanmış, geçen ve kalan akımların akış hızları köpük akışölçerler ile ölçülmüştür. Geçen tarafın bileşimi sisteme bağlı Varian CP-3800 gaz kromatograf ile ölçülmüştür. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan parametreler ve gaz kromatografin çalışma şartları sırasıyla Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5’te gösterilmiştir. Çift gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı sistem şematik olarak Şekil 3.9’da gösterilmiştir.

**Çizelge 3.4:** Gaz geçirgenlik ölçümlerinde kullanılan parametreler

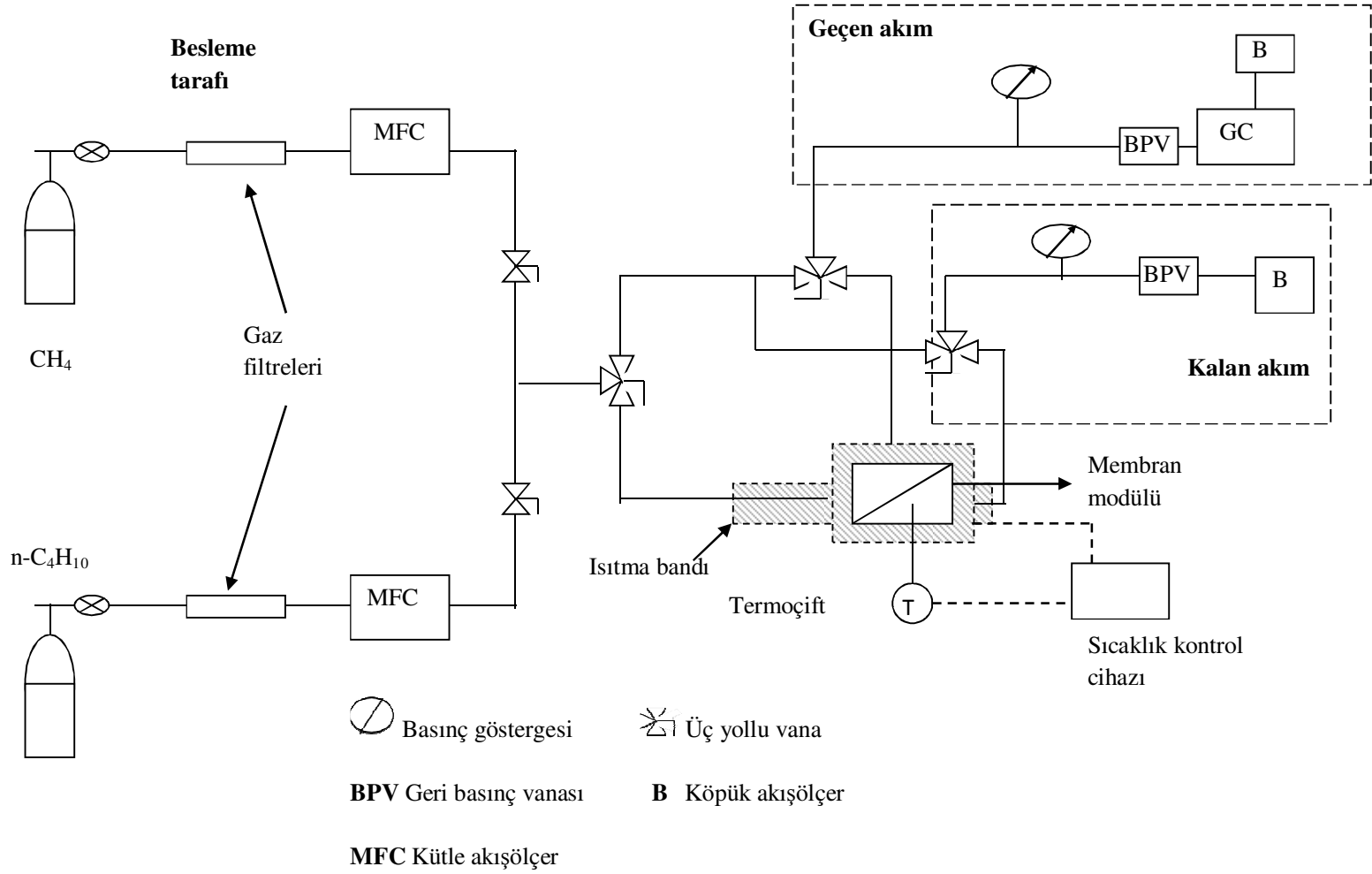
Membranın girişi ile çıkışı arasındaki basınç farkı	1 bar
Geçen akımın basıncı	0.9 bar
Sıcaklık	Oda sıcaklığı-50°C -100°C-150°C
Besleme akış hızı	40 mL/dk
Besleme bileşimi	Ağırlıkça %50 $n-C_4H_{10}$ – %50 $CH_4$

**Çizelge 3.5:** Gaz Kromotografi çalışma koşulları

Kolon	Propak T
Kolon ve sıcaklığı	100°C ve 120°C
Dedektör ve sıcaklığı	TCD ve 120°C
Numune ve referans akış hızları	50 mL/dk ve 30 mL/dk
Kolon basıncı	10.0 psi



**Şekil 3.7:** Tek gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı düzenek



**Şekil 3.8:** Çift gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı düzenek

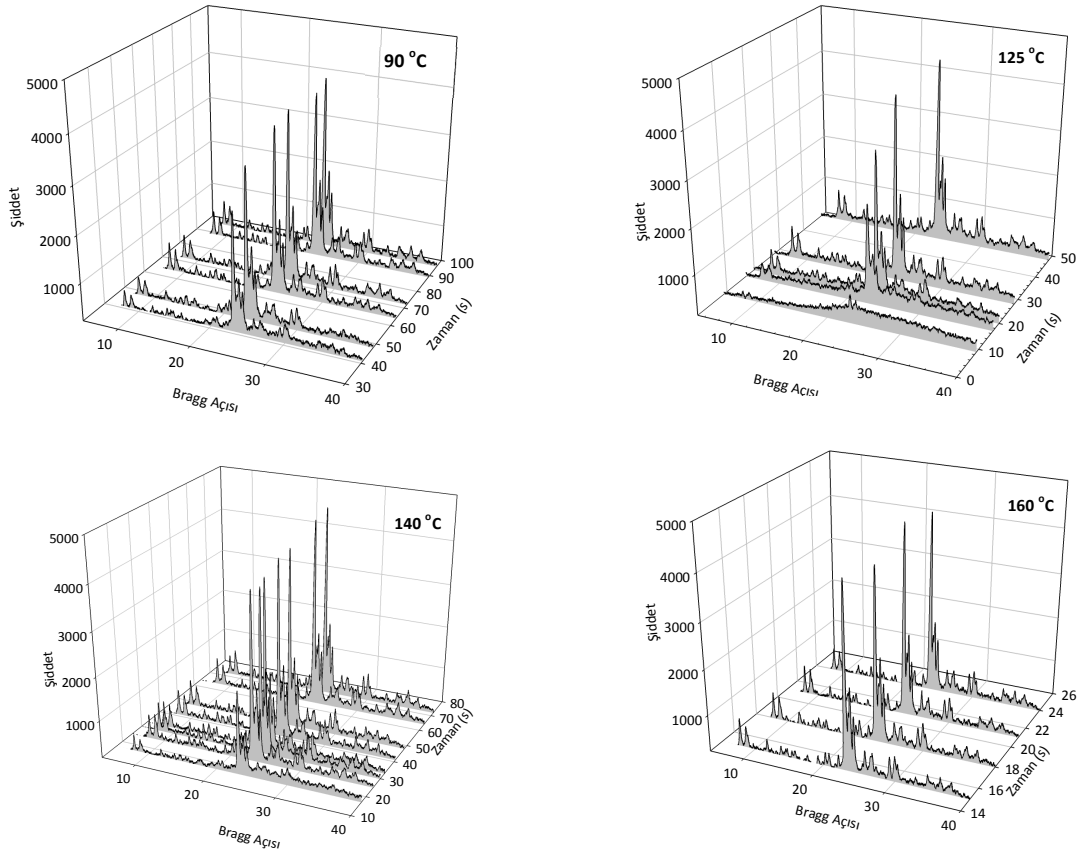
## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Proje iki ana bölümden oluşur. Birinci bölümde MFI tipi zeolit kristalleri üretilmiş. Bu malzemeler X-ışını kırınım ölçeri, tarama elektron mikroskobu, tanecik boyu analizi ve N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. Projenin ikinci aşamasında ise MFI tip membranlar farklı sıcaklıklarda geri döngülü akış sisteminde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

### 4.1.Toz MFI tipi zeolit sentezi ve karakterizasyonu

#### Kompozisyon A1:

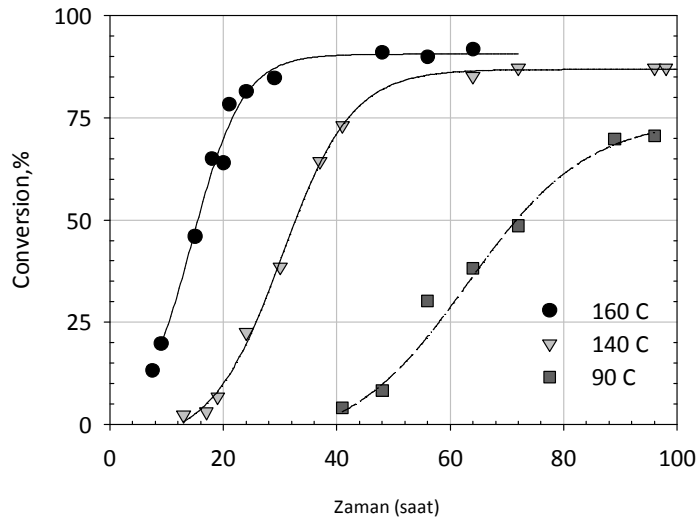
Geri döngülü sisteminde membranların sentez sürelerini belirlemek amacıyla, kesikli sistemde farklı sıcaklıklarda hazırlanan tozlara ait X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



**Şekil 4.1:** 90-160 °C sıcaklık aralığında sentezlenen MFI kristallerine ait sentez boyunca farklı zamanlarda alınan örneklerin XRD desenleri.

MFI yapısının oluştuğunu gösteren pikler tüm sıcaklıklarda gözlemlenmiş olup membran sentez süreleri kristalinitenin 100% olduğu sürelerde 90, 125, 140 ve 160°C için sırasıyla 40, 32, 28 ve 16 saat olarak belirlenmiştir. Belirlenen sürelerden sonra yapılan analizlerde yaklaşık olarak kristalliğin sabit kaldığı görülmüştür.

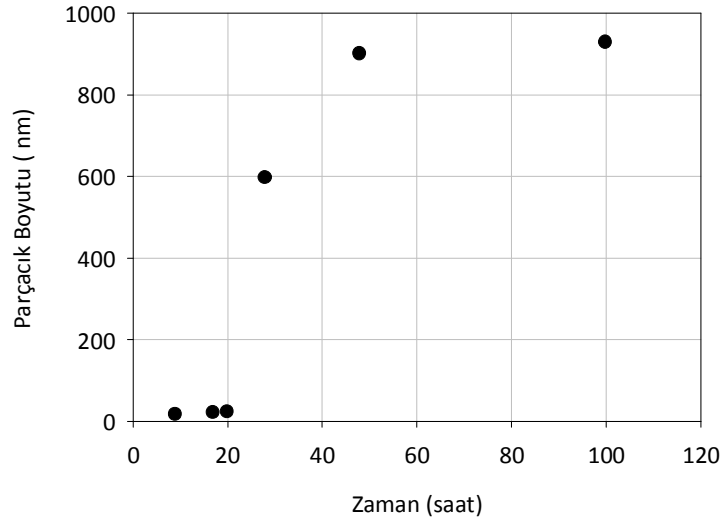
Kristallenme hızının sentez sıcaklığının artmasıyla birlikte çekirdeklenme süreci kısalması sonucu arttığı gözlemlenmiştir. Kristallenme hızları Şekil 4.2'de verilmiş olan % dönüşüm-zaman grafiklerinden 90, 140 ve 160 °C için sırasıyla 1.52, 2.66 ve 3.4 %/saat olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.2:** Sentez sıcaklık etkisinin kristallenme hızına etkisi.

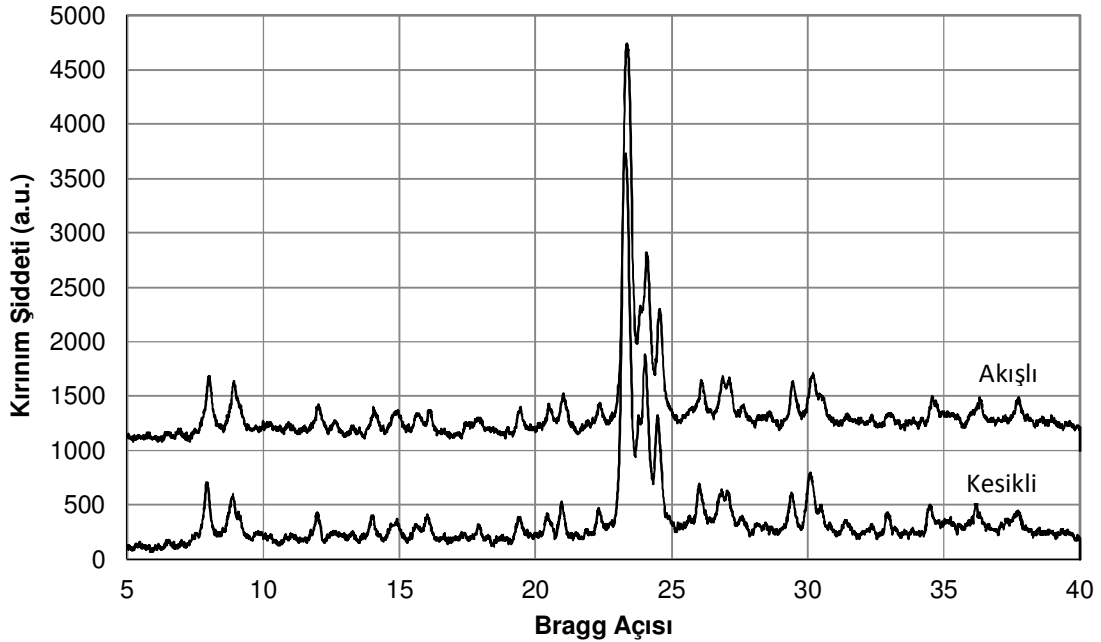
Sentez sıcaklığının 125 °C olduğu kesikli MFI sentezinde tane boyutunun zamanla değişimi takip edilmiştir. Tanecik hacmine göre oluşturulan ortalama parçacık boyutu-zaman grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir. Ortalama boyutu yaklaşık 15 nm olan tanecik popülasyonunun ilk 20 saat boyunca boyutu değişmemiş ve bu süre sonunda boyutta meydana gelen ani bir sıçramayla yaklaşık 900 nm'ye ulaşmıştır. Sabit hızla büyüme dönemi 50 saate kadar sürmüş olup parçacık boyutu daha sonra sabit kalmıştır. 125 °C'de MFI kristallerinin doğrusal büyüme hızı 30 nm/saat olarak belirlenmiştir.





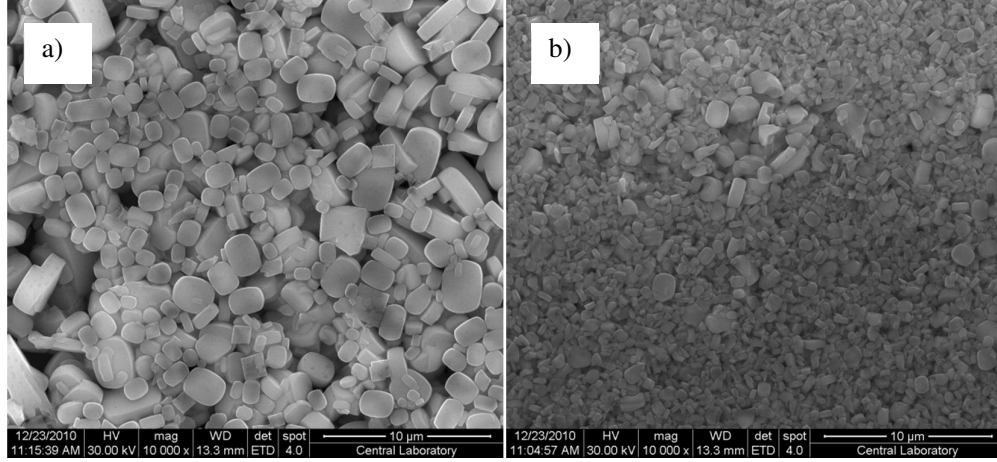
**Şekil 4.3:** 125 °C’de sentezlenen kristallerin ortalama parçacık boyutunun zamanla değişimi.

Şekil 4.4’da kesikli ve akışlı sistemde 140 °C ve 28 saatte sentezlenmiş tozların X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Akışlı ve kesikli sistemde sentezlenen tozların kristalliklerinin yüksek ve birbirine yakın olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.4:** Kesikli ve akışlı sistemde 140 °C ve 28 saatte sentezlenmiş tozların X-ışını kırınım desenleri

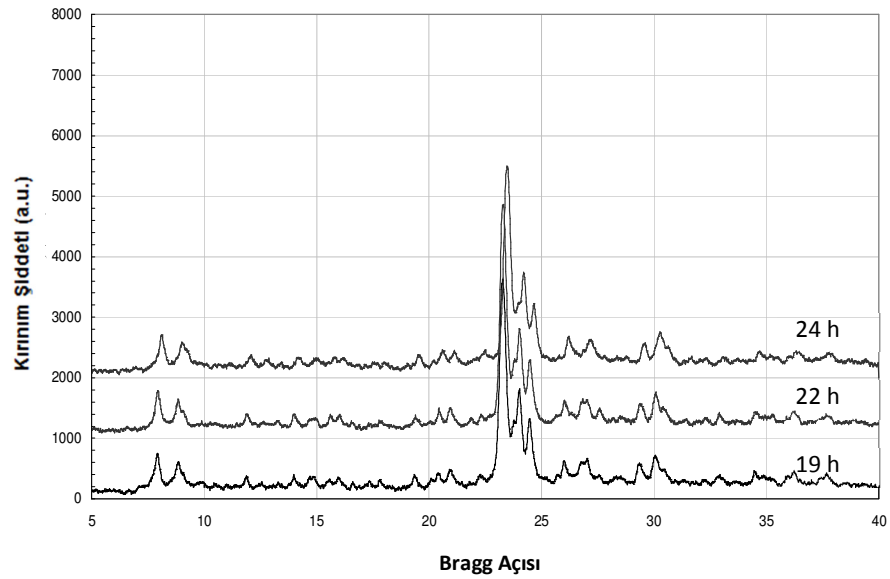
Şekil 4.5 ise kesikli ve akışlı sistemde 140 °C ve 28 saatte sentezlenmiş tozların SEM görüntülerini içermektedir. Her iki sentez durumunda da sentezlenmiş tozların kristal büyüklükleri tekdüze olmayıp kesikli sistemde sentezlenmiş olanlar daha büyük boyuttadır.



**Şekil 4.5:** a) Kesikli ve b) Akışlı sistemde sentezlenmiş tozların SEM görüntüleri

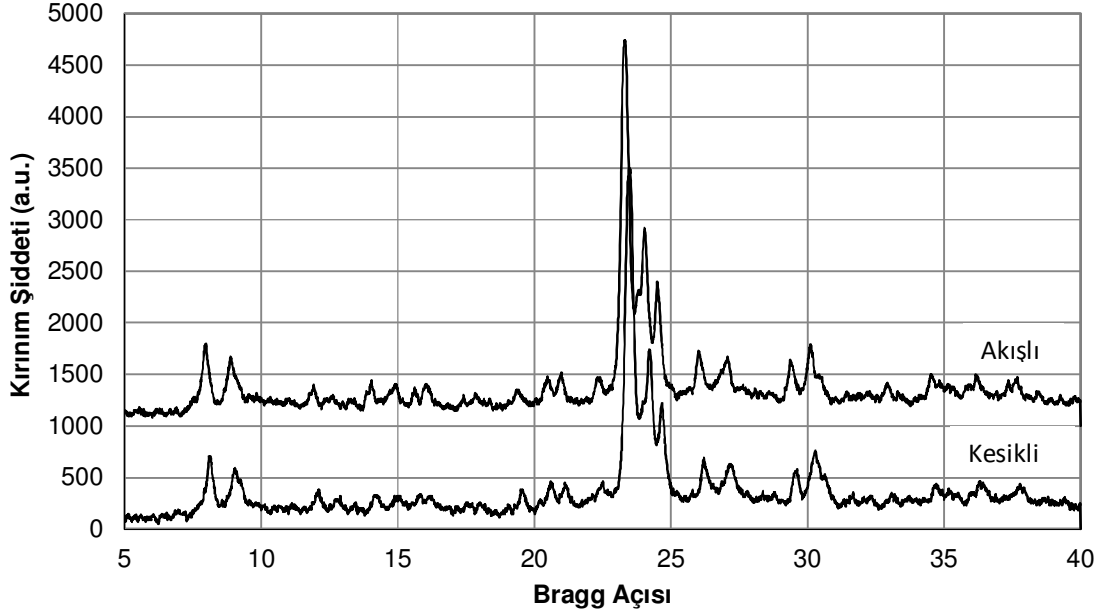
#### Kompozisyon A2:

Silika kaynağı olarak tetra etil orto siloksan kullanımı ile sentez süresi kısalmıştır. Şekil 4.6’da verilen XRD desenlerine göre, 19 saat sonunda kristalinite 100%’e ulaşmış olup 19-24 saat aralığında kristalinitenin sabit kaldığı tespit edilmiştir.



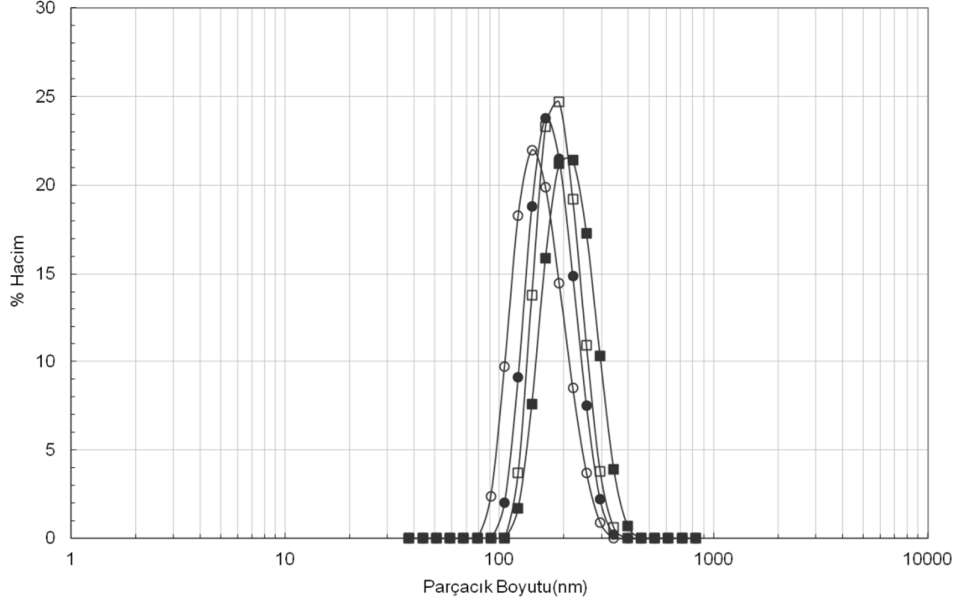
**Şekil 4.6:** 140 °C sentez sürecinde farklı zamanlarda alınan örneklerin XRD desenleri.

Şekil 4.7’de kesikli ve akışlı sistemde 140 °C ve 24 saatte sentezlenmiş tozların X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Akışlı ve kesikli sistemde sentezlenen tozların kristalliklerinin yüksek ve birbirine yakın olduğu görülmektedir.



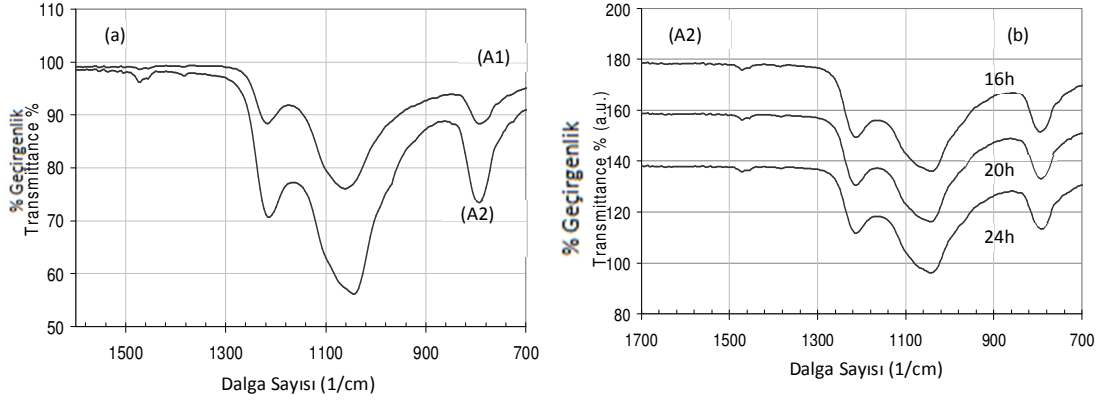
**Şekil 4.7:** Kesikli ve akışlı sistemde 140 °C ve 24 saatte sentezlenmiş tozların X-ışını kırınım desenleri

Şekil 4.8’da 140 °C’de sentezlenen MFI kristalleninin parçacık boyut dağılımı verilmiştir. 16-40 saat zaman aralığında tekil boyutlu kristallerin parçacık boyutu 140 nm ile 220 nm aralığında değişmiştir.



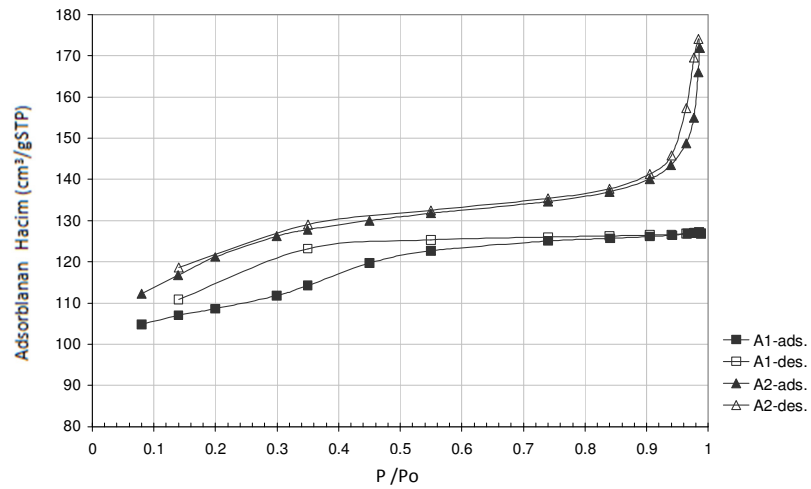
**Şekil 4.8:** 140 °C’de sentezlenen kristallerin ortalama parçacık boyutunun zamanla değişimi.

A1 ve A2 kompozisyonlarında 140 °C’de sentezlenen kristallere ait FTIR spektrumları Şekil 4.9’da verilmiştir. MFI yapısına ait asimetrik Si-O-Si ( $1220\text{ cm}^{-1}$ ) gerilme bandının şiddeti TEOS içeren kompozisyonda daha belirgin olup her iki kompozisyonda  $960\text{ cm}^{-1}$  silanol gerilme bandına rastlanmamıştır. Bu bandın var olmaması silanol gruplarının tükenerek yapının oluşmasına neden olduğunun göstergesi sayılabilir. Ayrıca  $800$  ve  $1070\text{ cm}^{-1}$ ’deki simetrik Si-O-Si titreşim bantları da spektrumlarda görülmüştür. Organik yapı yönlendirici katyonuna ait düşük şiddetteki bantlar da ( $1388, 1474\text{ cm}^{-1}$ ) her iki kompozisyon için de gözlemlenmiştir. Şekil 4.9 (b)’de verildiği üzere A2 kompozisyonuna ait 16 ve 24 saat aralığında pik şiddetlerinde değişim gözlemlenmemiş olup 16 saat sonunda oluşan MFI yapısının bu zaman aralığında korunduğunun göstergesi olabilir.



**Şekil 4.9:** 140 °C’de sentezlenen kristallere ait FTIR spektrumlarının kompozisyonla (a) ve zamanla (b) değişimi (A1:Silika kaynağı:Ludox;A2:Silika kaynağı:TEOS).

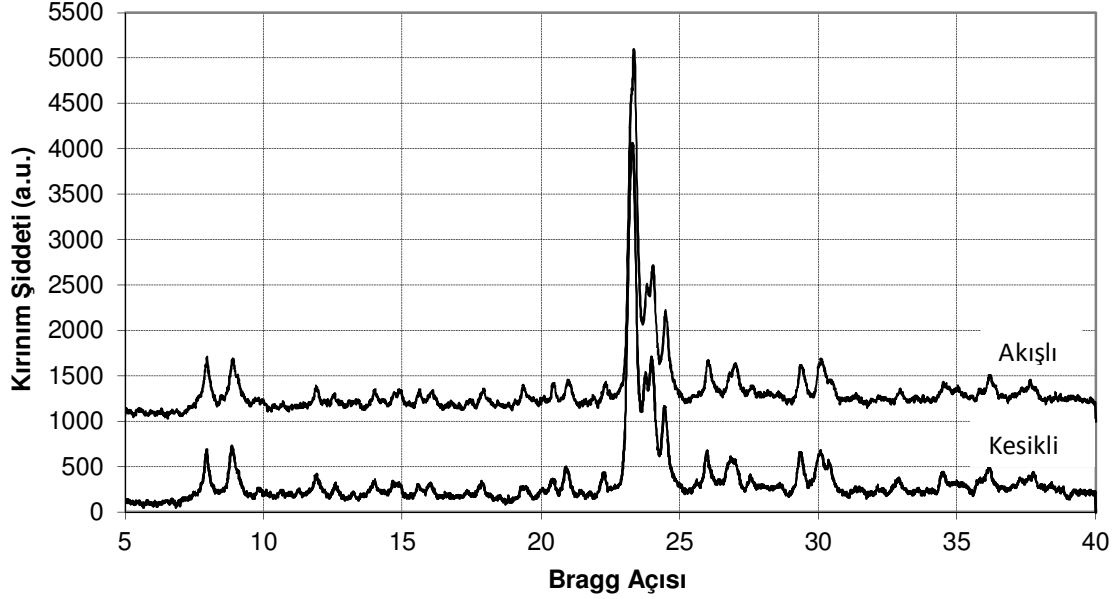
Azot adsorpsiyonu izotermelerinin kompozisyonla değişimi Şekil 4.10’da verilmiştir. A1 kompozisyonuna ait sentez süresi 28 saat olup, A2 kompozisyonunun sentez süresi 24 saattir. 450 °C’de ısıl işlem uygulanmış olan örneklerin her ikisi de mikrogözeneklere ait Tip 1 izotermi karakteristiği göstermiş olup farklı tiplerde histerezis gözlemlenmiştir. A1 kompozisyonunda 0.2-0.4 bağıl basınç aralığında, A2 kompozisyonunda 0.94-0.98 bağıl basınç aralığında gözlemlenen histerezis olayları, sırasıyla mezogözenekli yapı ve tanecikler arasında kalan boşluklarla ilgili olabileceğini göstermektedir. BET yüzey alanları karşılaştırıldığında A1 325 m<sup>2</sup>/gr, A2 372 m<sup>2</sup>/gr yüzey alanına sahiptir.



**Şekil 4.10:** N<sub>2</sub> adsorpsiyonu izotermelerinin kompozisyonla değişimi.

## Kompozisyon B:

Şekil 4.11’de kesikli ve akışlı sistemde 130 °C ve 27 saatte sentezlenmiş tozların X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Akışlı ve kesikli sistemde sentezlenen tozların kristalliklerinin yüksek ve birbirine yakın olduğu görülmektedir.

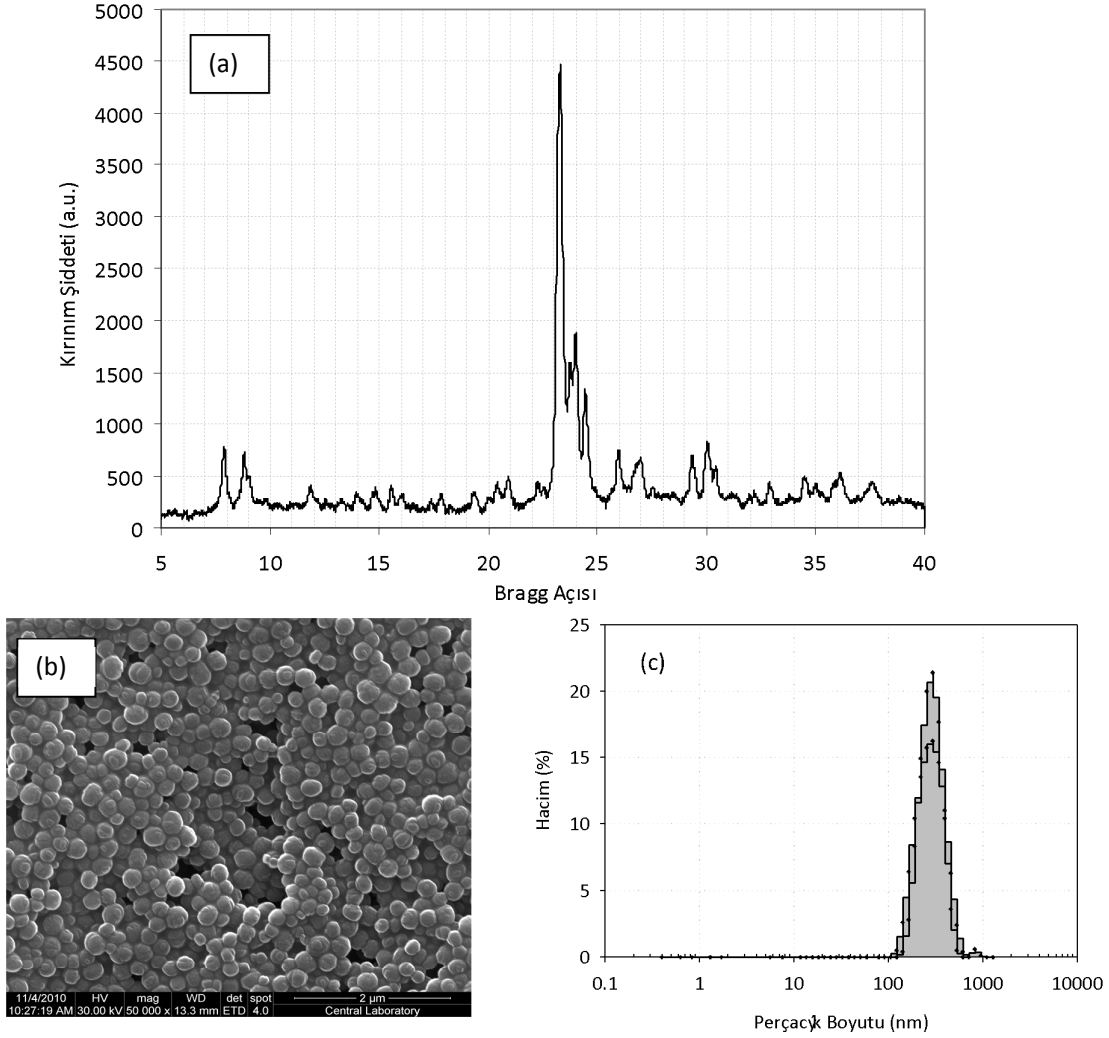


**Şekil 4.11:** Kesikli ve akışlı sistemde 140 °C ve 27 saatte sentezlenmiş tozların X-ışını kırınım desenleri

### **4.2.Alumina tüplerin MFI tipi tohum kristalleri ile kaplanması**

Yapılan toz MFI sentezi çalışmaları sonucu kompozisyon C ve A2 ile üretilen malzemelerin tohum kristali olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Bu bölümün başında tohum kristallerinin özellikleri bir kez daha özetlenmiş, daha sonrada alumina tüp yüzeyin tohum kristalleri ile kaplanması ile ilgili sonuçlar verilmiştir.

Şekil 4.12’de membranların hazırlanmasında daldırma yönteminde kullanılan ve kompozisyon C ile tohum olarak kullanılan MFI kristallerine ait (a) X-ışını kırınım deseni, (b) SEM mikrograf ve (c) parçacık boyut dağılımı verilmiştir. Tekil dağılımlı 260 nm MFI kristalleri küresel şekilde olup topaklar içermemektedir. Tohum kristallerinin topak oluşturmaması ve nano boyutta olması, sentezlenecek olan membranların morfolojileri, kalınlıkları ve buna bağlı olarak performanslarını etkileyecektir.

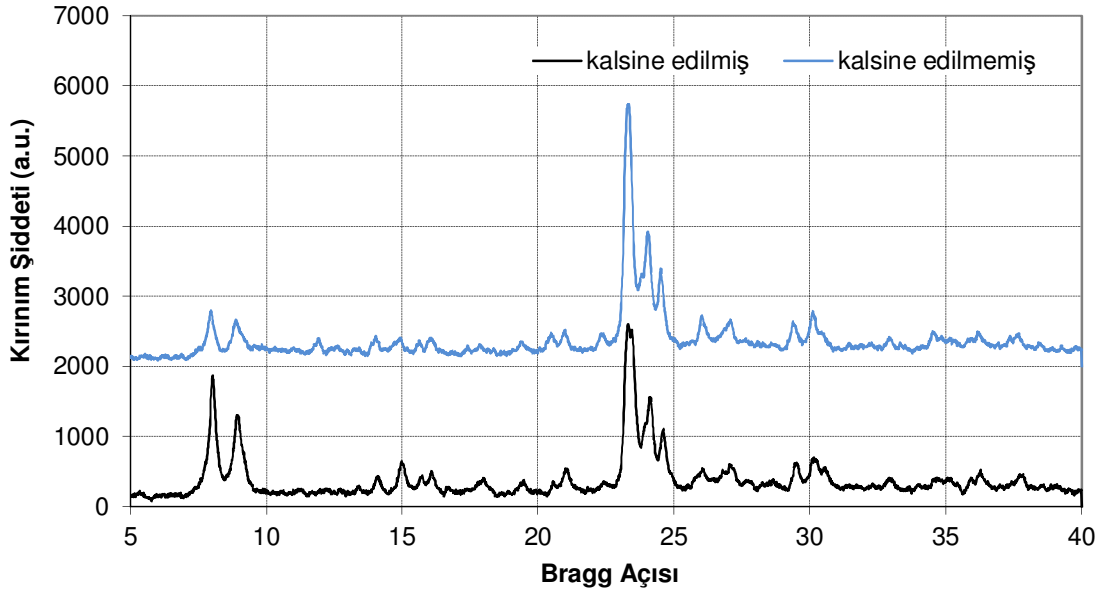


**Şekil 4.12:** Tekil dağılımlı tohum MFI kristallerinin (a) X-ışınları kırınım deseni, (b) SEM mikrograf, (c) parçacık boyut dağılımı.

Kompozisyon A2 ile kesikli sistemde ve 140°C, 16 saatte sentezlenen tohum kristallerinin sıvı azot kullanılarak yapılan analizi sonucunda BET yüzey alanı 392m<sup>2</sup>/g ve gözenek hacmi 0.288 cm<sup>3</sup>/g olarak bulunmuştur. Islak ovalama yönteminde kullanılan tohum kristalleri tohum olarak destek yüzeyine uygulanmadan önce 0.6°C/dk ısıtma ve soğutma hızlarıyla 500°C’de 6 saat süreyle ısıtma işlemine tabi tutulmuş, kalsine edilmiştir. Şekil 4.13’de bu kristallerin hem kalsine edilmeden önce ve hem de kalsine edildikten sonra elde edilmiş X-ışını kırınımı desenleri bulunmaktadır. Şekil 4.14 ise tekil dağılımlı ve yaklaşık 163nm çapı olan tohum kristallerinin hacimce parçacık boyu dağılımını göstermektedir. Şekil 4.15’te ise kuru ovalama ve ıslak ovalama yöntemleri ile tohumlanmış desteklerin yüzeyleri SEM görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Kuru ovalama yönteminde tohumların yüzeyi kesintisiz

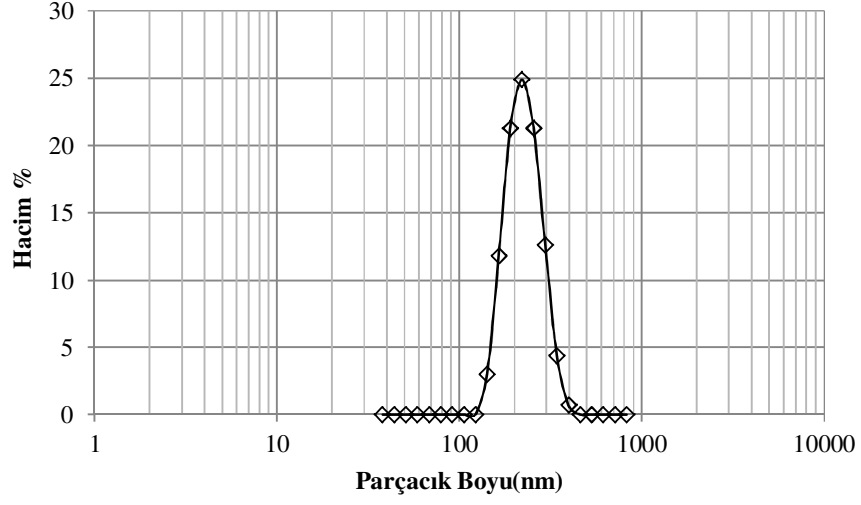
kaplayamadığı ve hatta tohumların arasından destek yüzeyinin görüldüğü gözlemlenmiştir. Ancak ıslak ovalama tekniğinde ise yüzeyde kesintisiz ve düzenli bir şekilde dizilmiş olan tohumlar gözlenmektedir. Sentez sisteminde hacimsel akış hızının yaklaşık 100ml/dk olduğu bilinmektedir. Böyle yüksek bir akış hızının destek yüzeyindeki tohumları yüzeyden süpürüp süpürmeyeceği, destek malzemesini sentez sistemine koyup 1.5 saat sentez çözeltisinin akıtılmasıyla test edilmiştir. Üzerinden akış yapılan tohumlu destek malzemesi kırılıp SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.5). Görüntülerden anlaşılacağı üzere ıslak ovalama tekniğiyle tohumlanmış desteklerde tohumlar destek yüzeyine sıkıca yapışmış ve akış tohumları yüzeyden uzaklaştıramamıştır.

Bu çalışmada incelenen daldırma, ovalama ve ıslak ovalama tekniği karşılaştırıldığında, daldırma tekniğinin uygulanmasının çok zaman gerektirdiği görülmüştür. Ovalama tekniği, daldırma tekniği ile karşılaştırıldığında çok hızlı bir tekniktir. Islak ovalama ise destek malzemesini ıslatmak için kullanılan etanol-etilen glikol karışımı sayesinde daha düzenli ve kesintisiz yüzey kaplaması sağlamıştır, ki bu membran kalitesini doğrudan etkilemektedir.

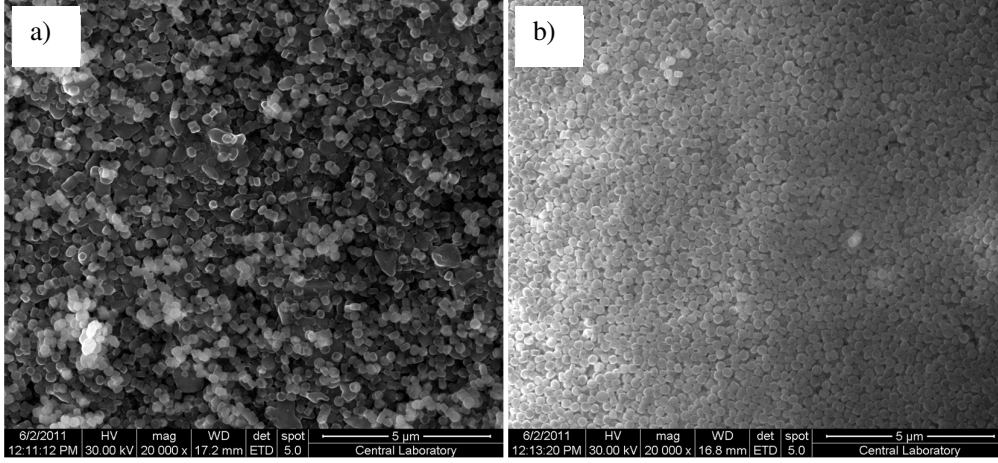


**Şekil 4.13:** Tohum kristallerinin kalsine edilmeden ve edildikten sonra X-ışını kırınım desenleri

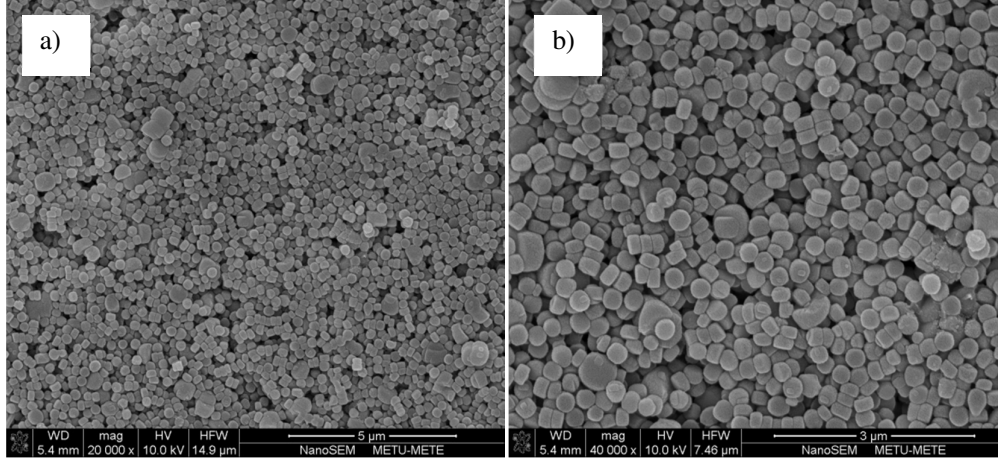




**Şekil 4.14:** Kompozisyon A2 ile sentezlenen tohum kristallerine ait parçacık boyu dağılımı



**Şekil 4.15:** a)Kuru ovalama ve b)Islak ovalama yöntemleriyle tohumlanmış destek yüzeylerinin SEM görüntüleri



**Şekil 4.16:** Islak ovalama ile tohumlanmış destek malzemelerinden 1.5saat sentez çözeltisi akıtıldıktan sonraki SEM görüntüleri a)genel b)detay

#### 4.3.Kesikli sistemde sentezlenen membranların karakterizasyonu

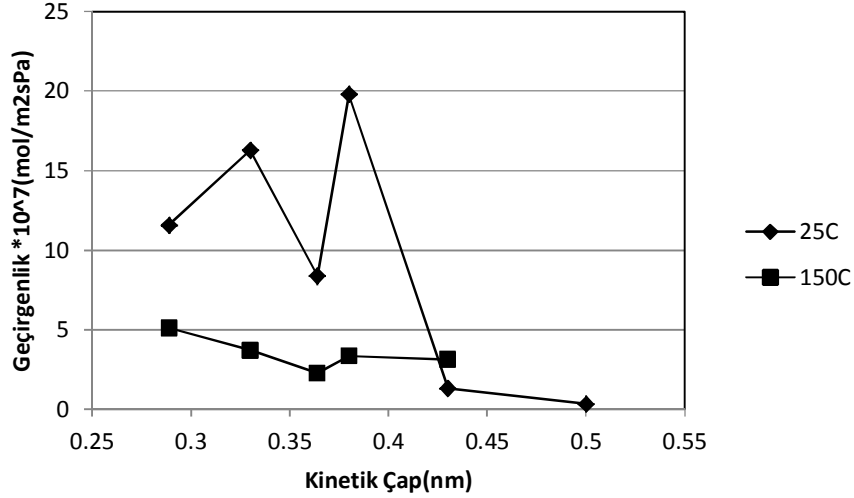
Kesikli sistemde membran sentezi kompozisyon A2, B ve D ile ve sırasıyla 140°C, 130°C ve 150°C’de gerçekleştirilmiştir. Bu kompozisyonla ilgili membran sentezlerindeki değişkenler Çizelge 4.1.’de verilmiştir. Kompozisyon B molar kompozisyonunda alimünyum içeren tek kompozisyonudur. Kompozisyon D yönelimli membranlar sentezlemekte kullanılan bir kompozisyon olup yüksek basınç ve sıcaklıkta çalışabilen geri-döngülü akışlı sistemde sentez jelinin jöle kıvamına gelmesi dolayısıyla sadece kesikli sistemde membran sentezinde kullanılmıştır.

**Çizelge 4.1:** Kesikli sistemde sentezlenen membranların sentez değişkenleri

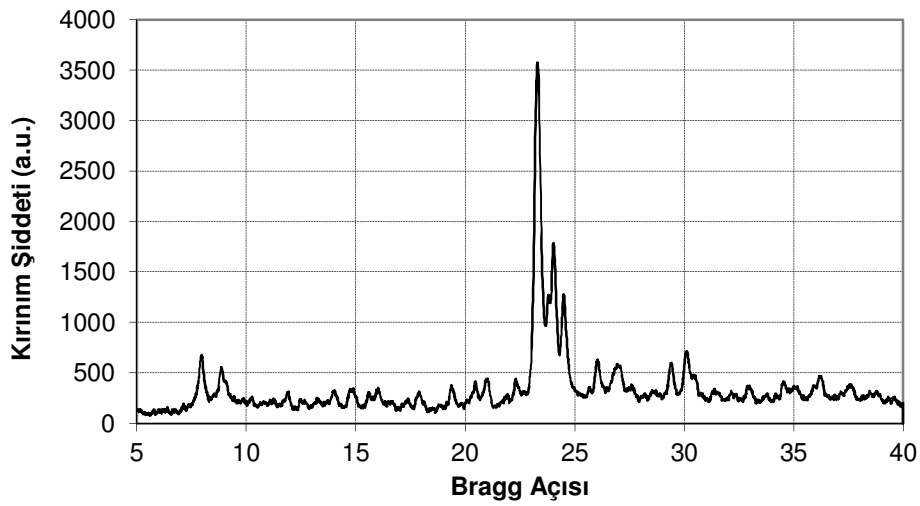
Membran Kodu	Sentez Jeli Kompozisyonu	Tohumlama Tekniği	Sentez Sistemi	Sentez Sıcaklığı (°C)	Sentez Süresi (Saat)	Membran Katmanı
AON-28	A2	Daldırma	Kesikli	140	24	2
AON-98	D	Islak Ovalama	Kesikli	150	28	1
AON-110	B	Islak Ovalama	Kesikli	130	24	1
AON-127	D	Islak Ovalama	Kesikli	150	28	1

Kompozisyon A2 ile sentezlenen membran sadece tek gaz geçirgenlik deneyleri ile karakterize edilmiştir. Bu membranın karakterizasyonu artan kinetik çapa göre H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>,

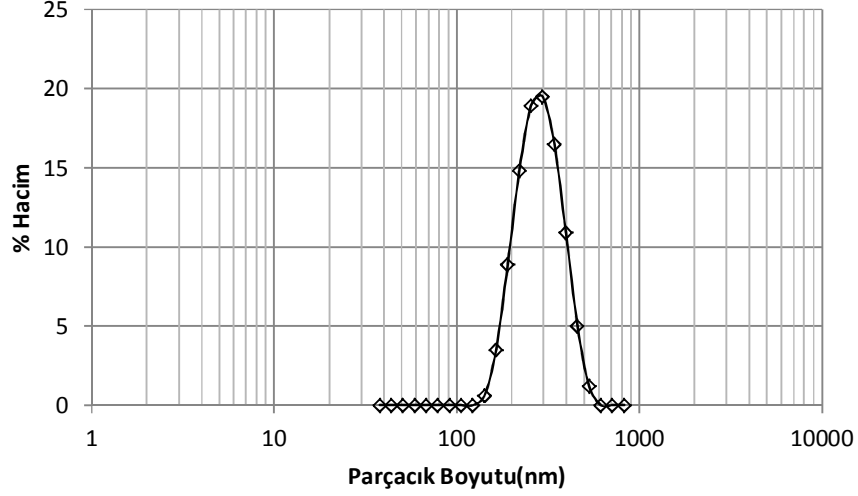
CH<sub>4</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ve i- C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> gazları ile 25°C ve 150°C’de yapılmıştır. Şekil 4.17’de tek gaz geçirgenlik değerleri artan kinetik çap değerlerine göre sıralanmıştır. 25°C’de en yüksek geçirgenliğe sahip olan gaz CH<sub>4</sub> iken, 150°C’de H<sub>2</sub>’dir. Bu membranın sentezinden elde edilen toz ise X-ışını kırınım deseni (Şekil 4.18) ve parçacık boyutu dağılımı (Şekil 4.19) ile karakterize edilmiş olup yüksek kristallığe sahip ve hacimce ortalama parçacık boyutu 295 nm’dir.



Şekil 4.17: Kesikli sistemde A2 kompozisyonuyla sentezlenen membranın tek gaz geçirgenlik sonuçları

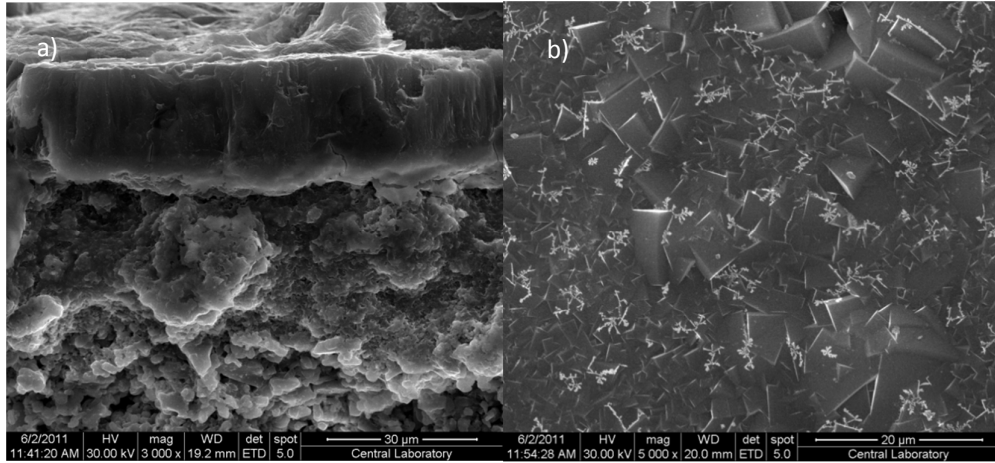


Şekil 4.18: AON-28’in sentezinden elde edilen tozun X-ışını kırınım deseni

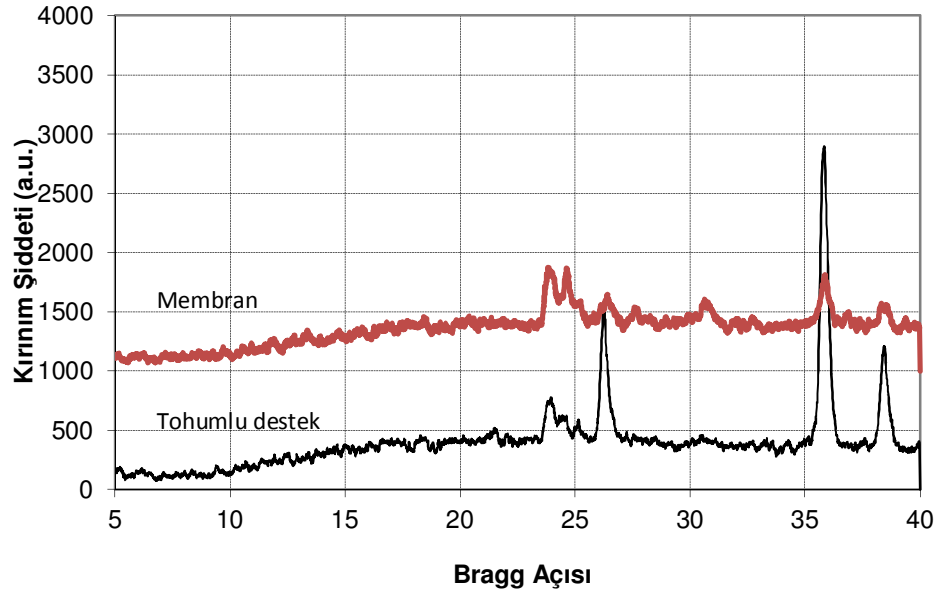


**Şekil 4.19:** AON-28'in sentezinden elde edilen tozun parçacık boyutu dağılımı

Kompozisyon D ile yapılan membran sentezlerinin sonucunda toz elde edilmemiştir. Membranların karakterizasyonu gaz geçirgenlik deneyleri, SEM görüntüleri ve X-ışını kırınım deseni ile yapılmıştır. Kompozisyon D ile 150°C'de 28 saate ve kesikli sistemde sentezlenen membranın kesit ve yüzey fotoğrafları Şekil 4.20'de görülmektedir. Membrana ve tohumlanmış desteğe ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.21'de verilmiştir. Membran ait desndeki tepe şiddetleri tohum kaplı yüzeye göre daha kuvvetlidir. Bu da tohum kristallerinin ve yeni nesil kristallerin büyüyerek alumina destek yüzeyini kapladığını göstermektedir.



**Şekil 4.20:** Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:98 sentez koşulları: 150°C, 28 saat, kompozisyon:D).



**Şekil 4.21:** Kompozisyon D ile sentezlenen membranın (AON-98) ve ıslak tohumlama yöntemiyle tohumlanmış destek yüzeyinin x-ışını kırınım desenleri

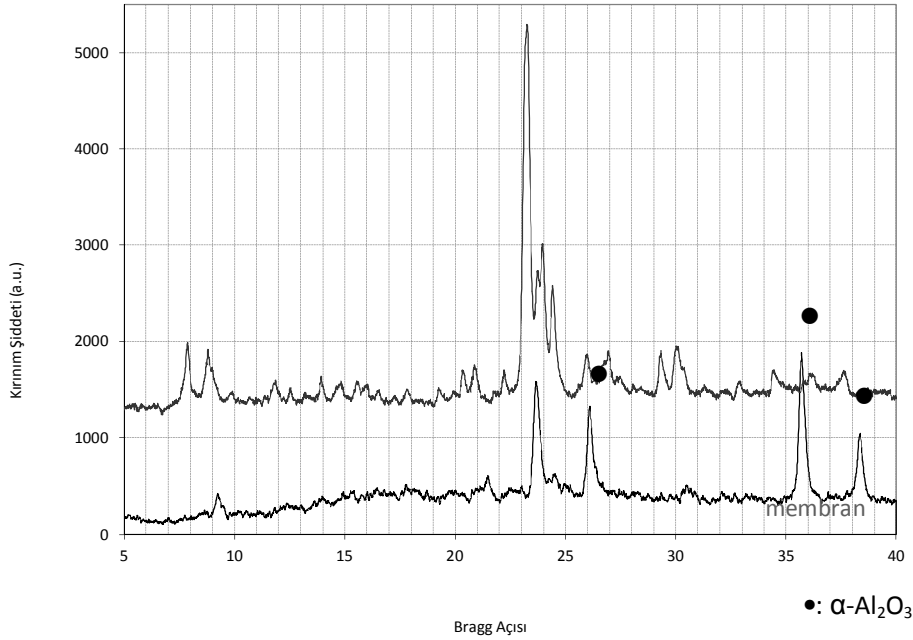
Çizelge 4.2’de B ve D kompozisyonuyla sentezlenen membranların  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $n-C_4H_{10}$  ve  $i-C_4H_{10}$  gazları tek gaz geçirgenlikleri ve  $N_2/n-C_4H_{10}$ ,  $CH_4/n-C_4H_{10}$ ,  $n-C_4H_{10}/i-C_4H_{10}$  ideal seçicilikleri verilmiştir. Yönelimli membranlar elde etmede kullanılan kompozisyon D ile sentezlenen AON-98 kodlu membranın  $CH_4/n-C_4H_{10}$  ideal seçiciliği 759 ile en yüksek değerdir.

**Çizelge 4.2:** Kompozisyon B ve D ile sentezlenen membranları tek gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri.

Membran Kodu	Sıcaklık (°C)	Geçirgenlik ( $mol/m^2sPa*10^8$ )				İdeal Seçicilik		
		$N_2$	$CH_4$	$n-C_4H_{10}$	$i-C_4H_{10}$	$N_2/n-C_4$	$CH_4/n-C_4$	$n-C_4/i-C_4$
AON-98	25	23.1	38.8	0.0511	0.426	452	759	0.12
	150	17.5	29.9	11.7	-	1.5	2.56	-
AON-127	25	25.5	37.1	1.91	-	0.69	19.42	-
AON-110	25	52	145	4.09	0.852	12.7	35.58	4.8

#### 4.4.Geri-döngülü Akış Sisteminde Sentezlenen Membranların Karakterizasyonu

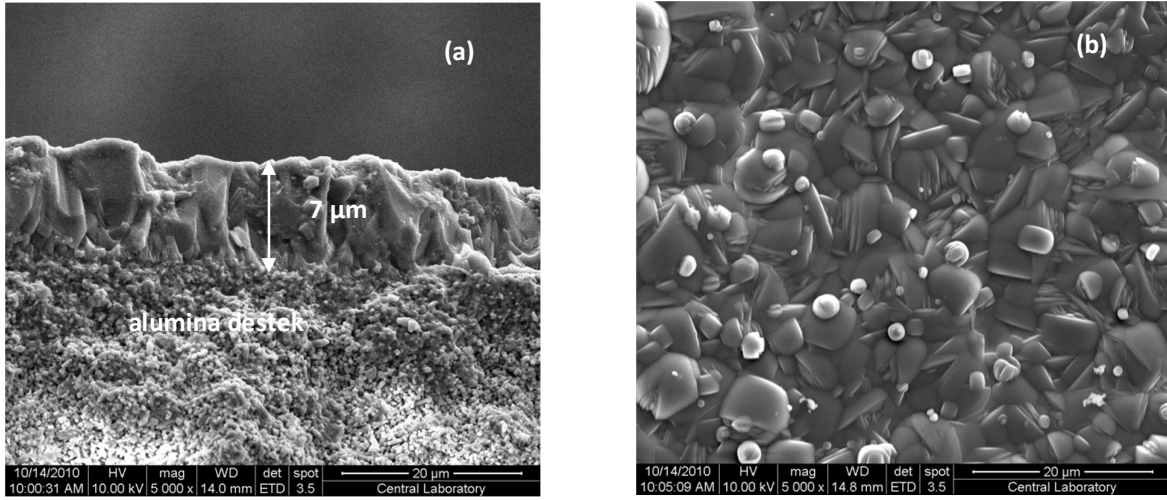
Şekil 4.22 tohumlu tüp destekler üzerinde geri döngülü sistemde, düşük akış hızında 140 °C'de 28 saat süreyle A1 kompozisyonunda sentezlenen membranın ve membrandan arta kalan tozun X-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Şekilde içi dolu yuvarlak işareti ile gösterilen pikler  $Al_2O_3$ 'ya, ok işareti ile gösterilen pikler ise MFI tipi zeolit kristallerine aittir. Zeolit kristallerinin hem destek yüzeyinde hem çözeltide büyüdüğü görülmektedir. Alumina tüpler üzerindeki tabaka ve membrandan arta kalan tozlar sadece MFI tipi zeolit kristallerinden oluşmaktadır. Birçok araştırmacıya göre, membran sentezi sırasında oluşan tozda bulunan faz membranı oluşturan faza kanıt oluşturmaktadır (Funke,1996). 23°, 24° ve 24.5° Bragg açılarındaki MFI pikleri şekil üzerinde membrana ait desende detaylandırılarak gösterilmiş olup oluşan membran katmanının MFI fazına ait olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.22:** Tohumlu tüp destek üzerinde düşük akış hızında sentezlenen membranın ve membrana ait toz örneğinin X-ışını kırınım desenleri (sentez koşulları: 140°C, 28 saat, kompozisyon:A1).

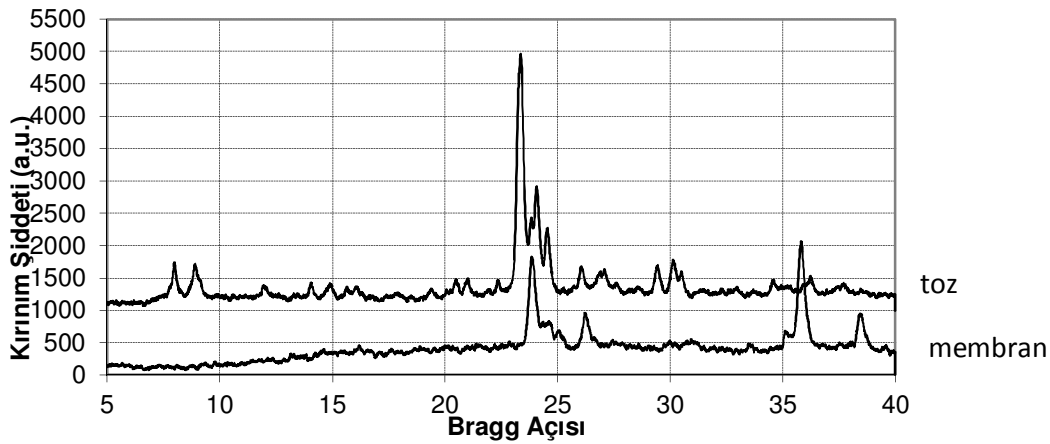
Şekil 4.23'de A1 kompozisyonunda 140 °C'de 28 saat süreyle geri-dönüşümlü sistemde düşük akış hızıyla sentezlenen membranların kesit ve yüzey fotoğrafları görülmektedir. Yüzey mikrofrafı membran üzerindeki zeolit tabakanın sıkı bir şekilde içiçe

büyümüş zeolit kristallerinden oluştuğunu gösterirken yaklaşık olarak 7  $\mu\text{m}$  kalınlığında sürekli zeolit tabakası kesit fotoğrafında görülmektedir.



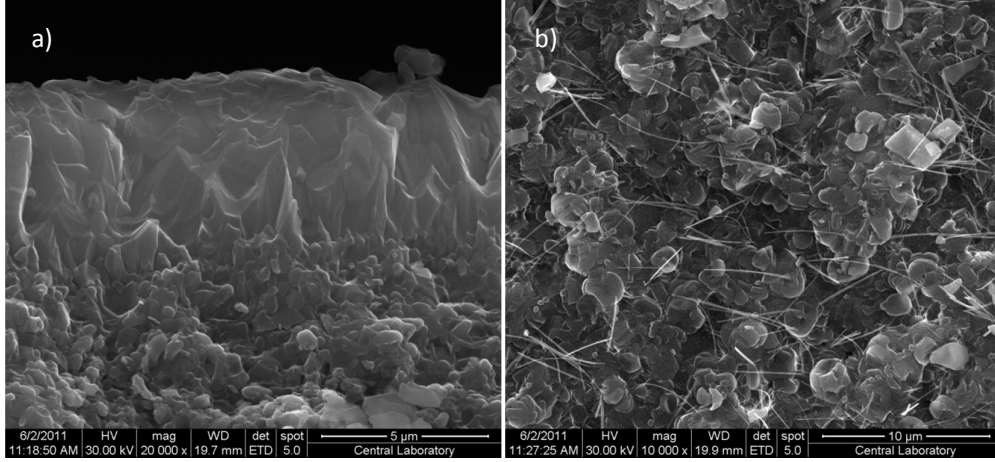
**Şekil 4.23:** Tohumlu tüp destek üzerinde düşük akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:1 sentez koşulları: 140°C, 28 saat, kompozisyon:A1).

Şekil 4.24'de ise kompozisyon A1 ile yüksek akış hızıyla ve aynı sentez değişkenleriyle sentezlenen membrana ve bu membran sentezinden elde edilen toza ait X-ışını kırınımı desenleri vardır. Bir önceki X-ışını kırınımı deseninde olduğu gibi, membrana ait desende hem MFI kristallerine ait hem de aluminaya ait pikler mevcuttur.



**Şekil 4.24:** Yüksek akış hızında sentezlenen membranın ve membrana ait toz örneğin X-ışını kırınım desenleri (sentez koşulları: 140°C, 28 saat, kompozisyon:A1).

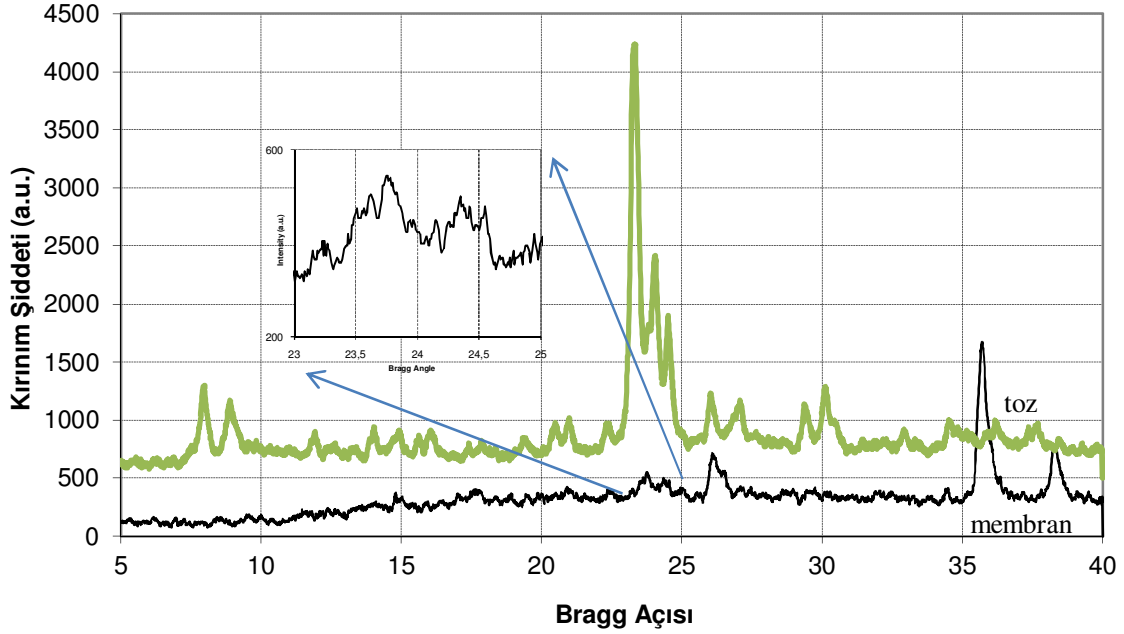
Şekil 4.25’de ise 4.23’de X-ışını kırınım deseni verilen, yüksek akış hızında ve A1 kompozisyonuyla 140 °C’de 28 saat süreyle geri-dönüşümlü sistemde sentezlenen membranın kesit ve yüzey fotoğrafları görülmektedir.



**Şekil 4.25:** Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:69 sentez koşulları: 140°C, 28 saat, kompozisyon:A1).

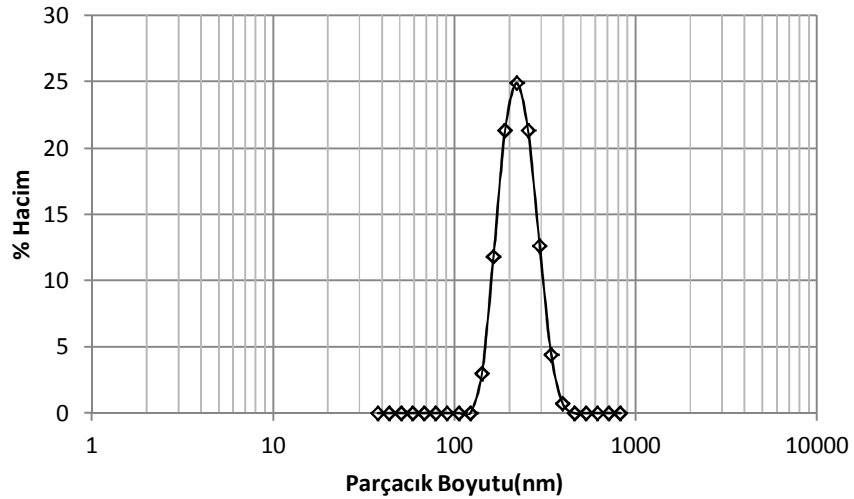
A2 kompozisyonu içerdiği TEOS’un hidroliz reaksiyonları sonucu ortaya çıkan etanol nedeniyle sentez esnasında daha yüksek basınca dayanıklı geri dönüşümlü sistemin gerekliliğini ortaya koymuştur. Sentez sırasında A1 kompozisyonuna ait kendiliğinden oluşan basınç 140 °C’de 3.2 bar iken, A2 kompozisyonunda basınç 6 bar’a yükselmiştir. Daha yüksek sıcaklık ve basınç aralığında kullanımı destekleyen santrifüj pompanın kullanımı akış hızının artmasına neden olmuştur. 140 °C ve 24 saatte kompozisyon A2 ile 4 katman sonucunda elde edilen membranın ve membran sentezinden kalan tozun X-ışını kırınım deseni Şekil 4.26’de verilmiştir.





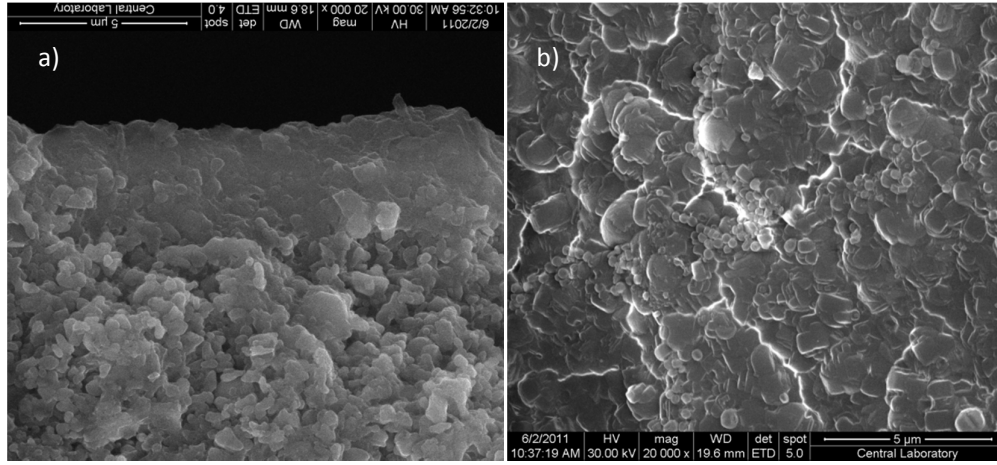
**Şekil 4.26:** Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında A2 kompozisyonuyla sentezlenen membranın ve membrana ait toz örneğin X-ışını kırınım desenleri (sentez koşulları: 140°C, 24 saat, AON-51).

140 °C’de sentezlenen membrandan (AON-51) arta kalan tozun tanecik boyu analizi Şekil 4.27’de verilmiştir. Kristaller tekdüze bir dağılım göstermiş olup ortalama 220 nm’dir.



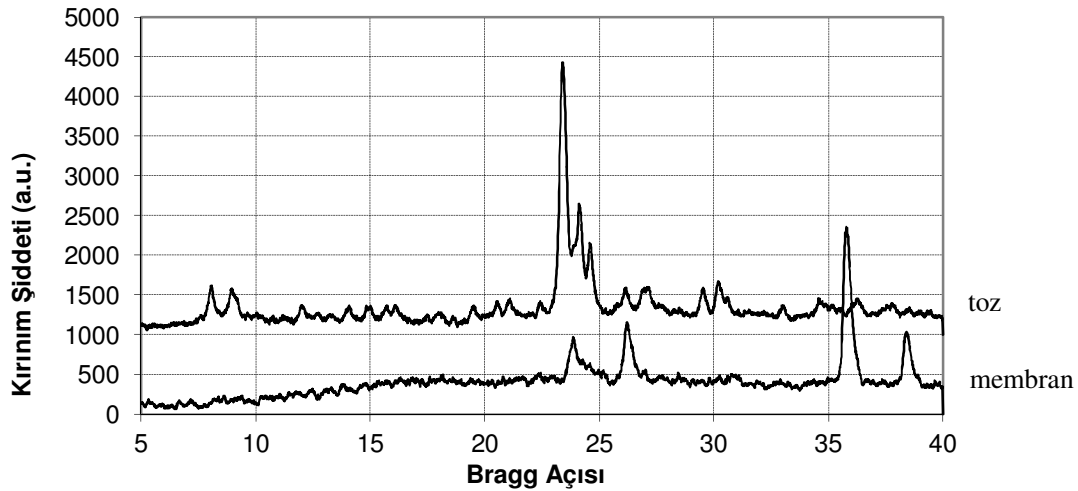
**Şekil 4.27:** 140 °C’de geri döngülü sistemde sentezlenen membrana ait toz örneğin parçacık boyut dağılımı (sentez koşulları: 140°C, sentez süresi:24 saat, kompozisyon:A2).

Şekil 4.28’de ise 4.25’de X-ışını kırınım deseni verilen, yüksek akış hızında ve A2 kompozisyonuyla 140 °C’de 24 saat süreyle geri-dönüşümlü sistemde sentezlenen membranın kesit ve yüzey fotoğrafları görülmektedir.



**Şekil 4.28:** Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:51 sentez koşulları: 140°C, 24 saat, kompozisyon:A2).

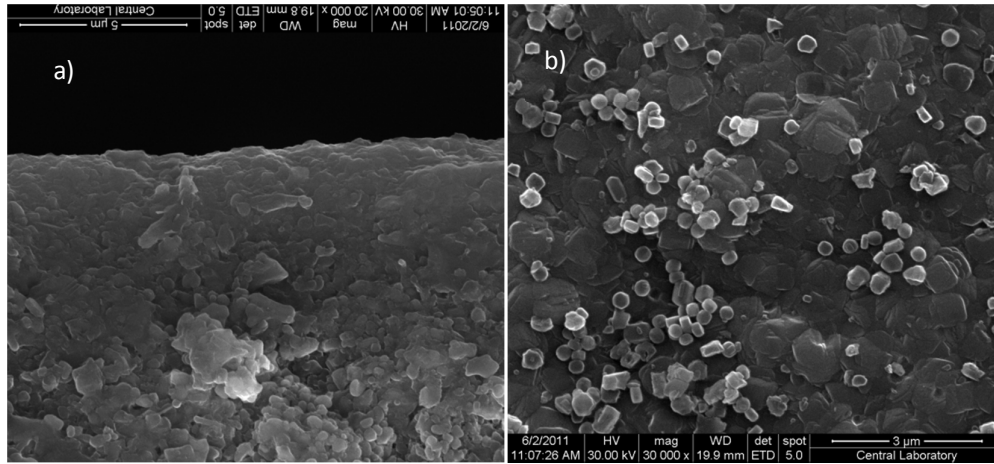
Bir önceki membranla aynı şekilde 140 °C ve 24 saatte kompozisyon A2 ile 3 katman sonucunda elde edilen membranın ve membran sentezinden kalan tozun X-ışını kırınım deseni Şekil 4.29’da verilmiştir.



**Şekil 4.29:** Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında A2 kompozisyonuyla sentezlenen membranın ve membrana ait toz örneğin X-ışını kırınım desenleri (sentez koşulları: 140°C, 24 saat, AON-77).

Şekil 4.30'da ise 4.29'da X-ışını kırınım deseni verilen, yüksek akış hızında ve A2 kompozisyonuyla 140 °C'de 24 saat süreyle geri-dönüştürme sistemde sentezlenen membranın kesit ve yüzey fotoğrafları görülmektedir. Membran yüzeyinin alt tabakasında birbiri içine geçmiş bir yapı gözlenmekte iken, üst tabakada ise bu tabakayla tam olarak içiçe geçmeyen ayrı küçük kristaller bulunmaktadır.

Kompozisyon A2 ile 160°C, 16 saat ve 180°C, 13 saat süreyle de membran sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ancak 160°C ve 180°C'de sentezlenen membranlar kırılmadığı için bu membranlara ait karakterizasyon çalışmaları gaz geçirgenlik ve gaz ayırımı deneyleri ile yapılmıştır. Bunun yanında bu sentezlerden kalan kalan tozların karakterizasyonu ile de ilgilenilmiştir. Çizelge 4.3'de 140°C, 160°C ve 180°C'de gerçekleştirilen membran sentezlerinden kalan tozların BET yüzey alanları, gözenek hacimleri ve parçacık boyu gibi özellikleri verilmiştir.

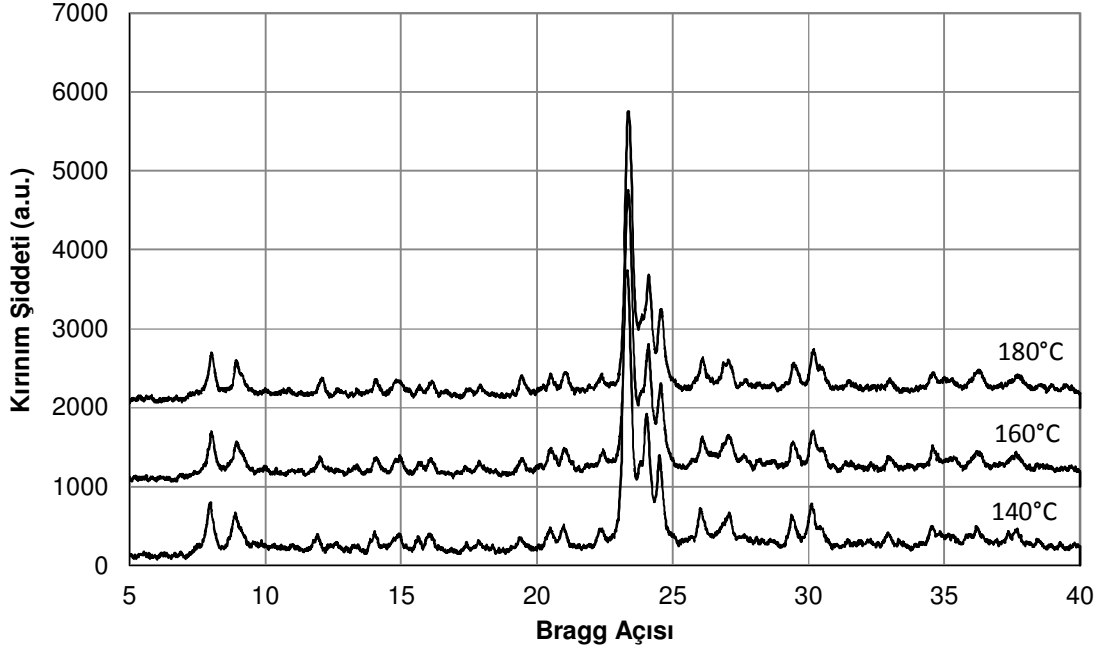


**Şekil 4.30:** Tohumlu tüp destek üzerinde yüksek akış hızında sentezlenen membrana ait electron tarama mikroskobu (a)kesit ve (b) yüzey görüntüleri (AON:77 sentez koşulları: 140°C, 24 saat, kompozisyon:A2).

**Çizelge 4.3:** Kompozisyon A2 ile 140°C, 160°C ve 180°C'de membran sentezinden kalan tozların özellikleri

Sentez Sıcaklığı(°C)	Parçacık Boyu(nm)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi(cm <sup>3</sup> /g)
140	220	377	0.288
160	257	369	0.240
180	228	400	0.264

Şekil 4.31’ de ise Çizelge 4.3’de özellikleri verilen 140°C, 160°C ve 180°C’de kompozisyon A2 ile membran sentezinden kalan tozların X-ışını kırınım desenleri verilmiştir. Bu sıcaklıklarda yapılan sentezlerden kalan tozlar yüksek kristalliğe sahiptir.



**Şekil 4.31:** 140°C, 160°C ve 180°C’de kompozisyon A2 ile membran sentezinden kalan tozların X-ışını kırınım desenleri

#### **4.5.Geri-döngülü Akış Sisteminde Sentezlenen Membranların Gaz Geçirgenlik ve Gaz Ayırımı Performansları**

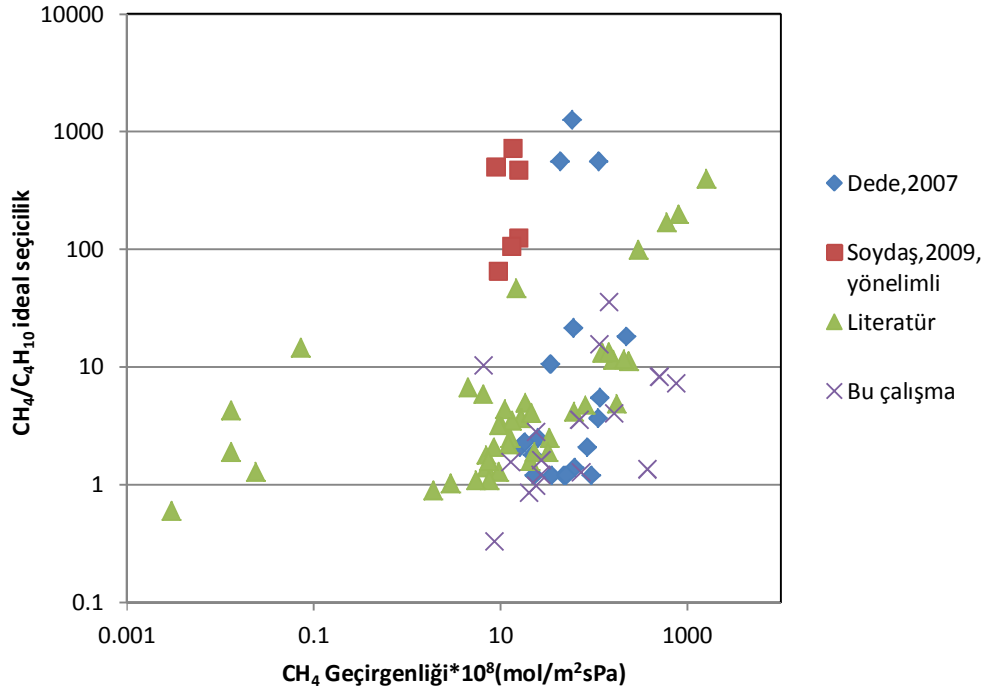
Tek gaz geçirgenlik ölçümleri sonu tıkalı bir membran modülüyle 25°C ve 150°C’de N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> gazları ile kalsine edilmiş membranlarla yapılmıştır. Tek gaz geçirgenlik deneylerinde, geçen akımın basıncı atmosferik basınç (0.9 atm) iken besleme tarafının basıncı da 1.9 atm olarak ayarlanmıştır. Bu ölçümler sonucunda membranların geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.4’de sentezlenen membranların tek gaz geçirgenlik sonuçları verilmiştir.

**Çizelge 4.4:** Sentezlenen membranların tek gaz geçirgenlikleri ve CH<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub> ideal seçiciliği

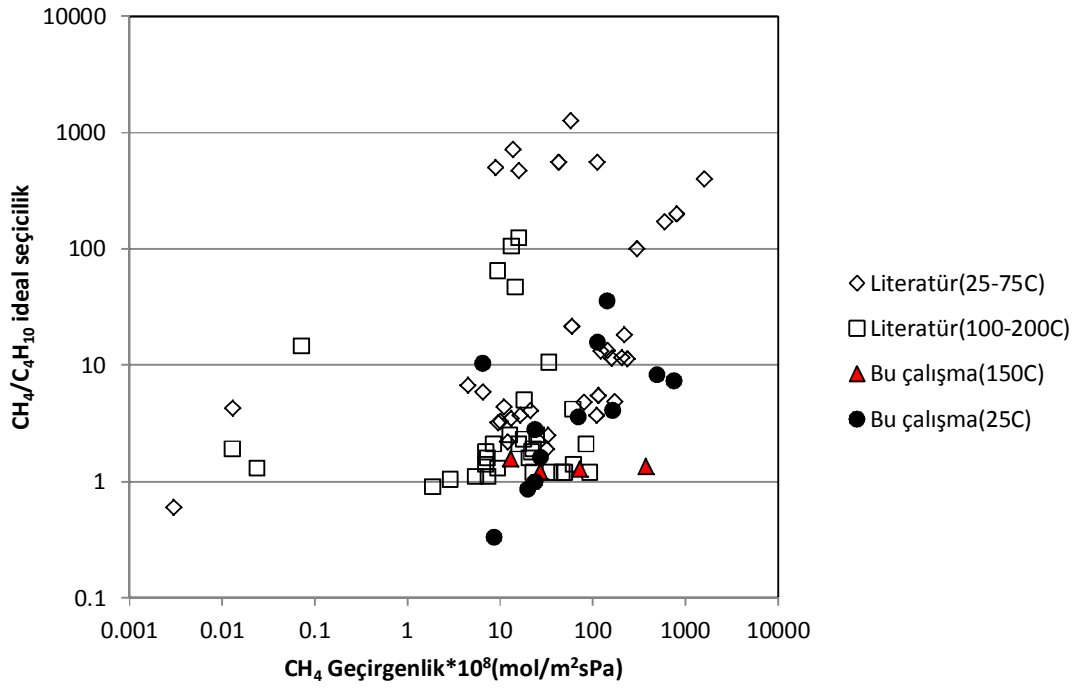
Membran Kodu	Sıcaklık (°C)	Geçirgenlik (mol/m <sup>2</sup> sPa*10 <sup>8</sup> )		İdeal Seçicilik
		CH <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>4</sub> /n-C <sub>4</sub>
AON-1	25	56.2	3.43	16.38
	150	21.9	14.3	1.53
AON-28	25	114	7.43	15.61
	150	27.1	22.2	1.22
AON-51	25	165	41	4.07
	150	72.8	57	1.28
AON-52	25	6.54	0.632	10.35
	150	12.9	8.21	1.57
AON-98	25	38.8	0.0511	759
	150	29.9	11.7	2.56
AON-108	25	254	43.8	5.8
AON-110	25	145	4.09	35.58
AON-119	25	69.9	19.6	3.57
AON-127	25	37.1	1.91	19.42
AON-141	25	501.5	60.6	8.28
AON-147	25	757	104	7.28
	150	372	275	1.35
AON-173	25	24.1	24.4	0.99
AON-180	25	8.63	25.8	0.33
AON-180/2	25	23.9	8.54	2.8
AON-184	25	20.1	23.5	0.86
AON-196	25	27.4	17	1.62

Şekil 4.32 ve 4.33’de elde edilen tek gaz geçirgenlik sonuçları, grubumuzda yapılan eski çalışmalarla ve sıcaklığın geçirgenliğe etkisi açısından değerlendirilmiştir. Şekil 4.32’de mavi renkli baklava şeklindeki işaretler atmosferik basıçta geri-döngülü akış sisteminde sentezlenmiş membranlara ait geçirgenlik sonuçlarıdır (Dede,2007). Kırmızı renkli kare işaretler ise Soydaş ve çalışma arkadaşlarının sentezlediği yönelimli membranlara aittir (Soydaş,2009). Membranların yönelimli olması seçiciliği arttırmıştır ve geçirgenliği  $1 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>sPa civarındadır. Yeşil renkli üçgen işaretler literatürdeki diğer çalışmalara aittir (Dede,2007; Hedlund,1999; Noack,2005; Au, 2001; Richter,2003; Vroon,1998; Soydaş,2010; Kwan,2010;Burgraaf,1998). Burada seçicilik 1-700 arasında ve geçirgenlik  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-11}$  mol/m<sup>2</sup>sPa arasında değişim göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen değerler  $\times$  işaretiyle gösterilmiş ve literatür değerlerinin yoğun olduğu kısım ile uyumludur.

Şekil 4.33’de literatürdeki çalışmalar ve bu çalışma geçirgenlik sıcaklığı açısından değerlendirilmiştir. Literatürdeki değerler geçirgenlik sıcaklığının 25-75°C ve 100-200°C aralarında olduğu düşük geçirgenlik sıcaklığı ve yüksek geçirgenlik sıcaklığı olarak iki gruba ayrılmıştır (Dede,2007; Hedlund,1999; Noack,2005; Au, 2001; Richter,2003; Vroon,1998; Soydaş,2010; Kwan,2010;Burgraaf,1998). Genel anlamda seçiliğin geçirgenlik sıcaklığıyla ters orantılı olduğu söylenebilir, düşük geçirgenlik sıcaklıklarında membranlar yüksek seçiciliğe sahiptir. Bu çalışmada da tek gaz geçirgenliği 25°C ve 150°C’de yapılmış ve bu şekilde iki farklı grup olarak verilmiştir. Bu çalışmadaki membranlarda da literatürdeki yönelim gözlenmiş ve düşük geçirgenlik sıcaklığında membranların daha yüksek seçiciliğe sahip olduğu gözlenmiştir.



**Şekil 4.32:** Tek gaz geçirgenliğinin ve seçiciliğin grubuzda yapılan eski çalışmalar ve literatür ile karşılaştırılması



**Şekil 4.33:** Tek gaz geçirgenliğinin ve seçiciliğin geçirgenlik sıcaklığı açısından literatür ile karşılaştırılması

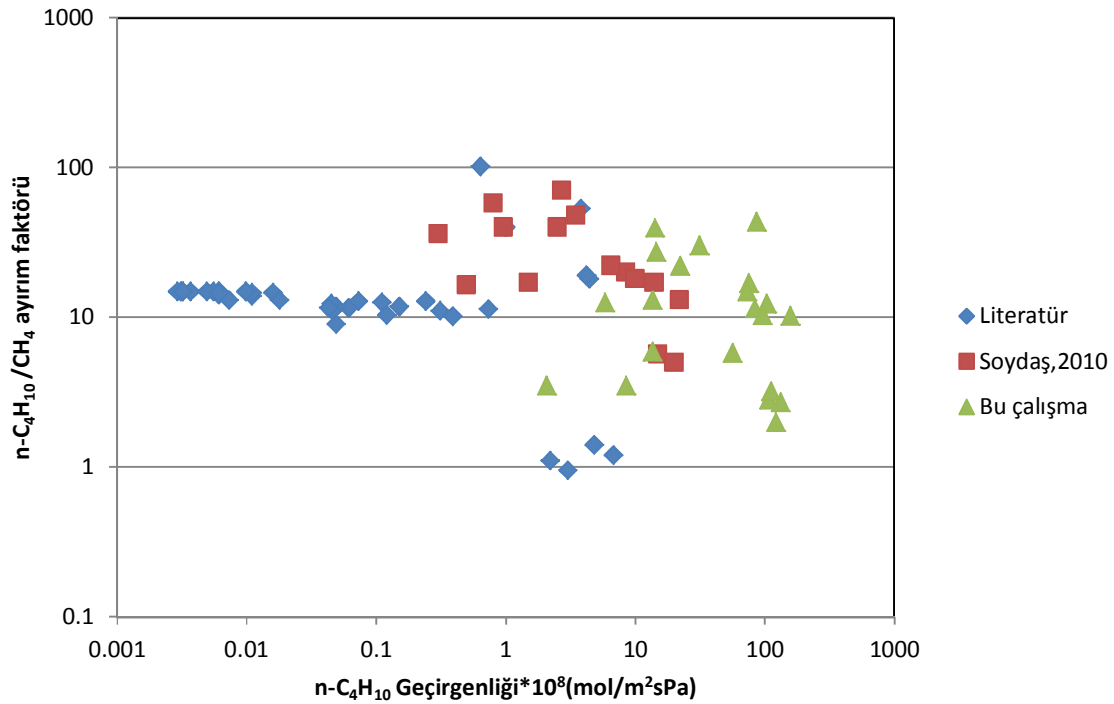
Gaz ayırım deneyleri, %50-%50 metan-n-bütan karışımları ile, oda sıcaklığında, 50°C, 100°C ve 150°C’de yapılmıştır. Geçen tarafın ve kalan tarafın bileşimi sisteme bağlı Varian CP-3800 gaz kromatograf ile ölçülmüştür. Bu bileşimler ve geçen kısmın akış hızı kullanılarak karışım geçirgenliği ve ayırım faktörü hesaplanmıştır (Çizelge 4.5).

**Çizelge 4.5:** Membranların CH<sub>4</sub> ve n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> karışımını ayırmada geçirgenlik ve n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/ CH<sub>4</sub> ayırım faktörü değerleri

	Ayırım Sıcaklığı (°C)	Geçirgenlik(mol/m <sup>2</sup> sPa*10 <sup>8</sup> )		Ayırım Faktörü
		CH <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> / CH <sub>4</sub>
AON-1	25	13,4	16,9	1,3
AON-52	25	0,586	2,06	3,5
AON-110	25	2,42	8,49	3,5
AON-119	25	2,31	13,5	5,9
AON-147	25	1,97	86	43,6
	50	4,47	75,3	16,9
	100	15,2	157	10,3
AON-173	25	0,361	14,2	39,4
	50	1,03	31,1	30,4
	100	9,72	56	5,8
	150	59,6	121	2,0
AON-180	25	0,529	14,4	27,3
	100	8,43	104	12,4
	150	49,4	132	2,7
AON-180/2	25	0,466	5,86	12,6
	100	4,86	72,5	14,9
	150	35,1	111	3,2
AON-184	25	1,01	22,3	22
	100	7,25	83,4	11,5
	150	38,5	107	2,8
AON-196	25	1,05	13,6	13
	100	9,26	95,6	10,4

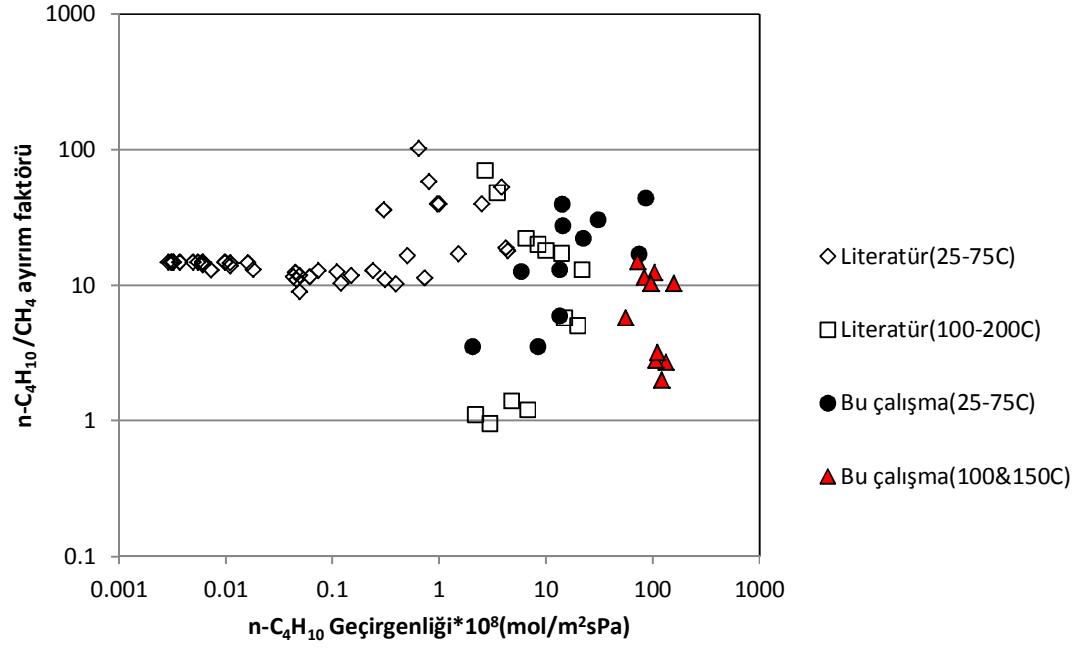


Şekil 4.34’de  $\text{CH}_4/\text{n-C}_4\text{H}_{10}$  karışımlarının ayırımında, ayırım faktörü ve geçirgenlik literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Kırmızı, kare ile işaretlenmiş değerler daha önce grubumuz tarafından atmosferik basınçta geri-döngülü sistemde sentezlenmişlerdir (Soydaş,2010). Mavi ve baklava şeklindeki işaretler literatürde diğer çalışmalarda elde edilen değerlere aittir (Vroon,1998; Xomeritakis,2000; Soydaş,2010; Wohlrab,2011). Yeşil ve üçgen işaretler ise bu çalışmada elde edilmiş ve  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$  geçirgenliği literatürdeki diğer çalışmalardan çok yüksektir.



**Şekil 4.34:** İkili gaz geçirgenliğinin ve seçiciliğin grubumuzda yapılan eski çalışmalar ve literatür ile karşılaştırılması

Şekil 4.35’de metan-n-bütan karışımlarının ayırımında, ayırım faktörü ve geçirgenlik literatürdeki çalışmalarla ayırım sıcaklığı açısından karşılaştırılmıştır. Literatürdeki değerler metan/n-bütan karışımlarını ayırmada geçirgenlik sıcaklığının  $25-75^\circ\text{C}$  ve  $100-200^\circ\text{C}$  aralarında olduğu düşük geçirgenlik sıcaklığı ve yüksek geçirgenlik sıcaklığı olarak iki gruba ayrılmıştır (Vroon,1998; Xomeritakis 2000; Soydaş,2010; Wohlrab,2011).Yüksek ayırma sıcaklığının n-bütan geçirgenliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada ayırım deneyleri oda sıcaklığı  $50^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  ve  $150^\circ\text{C}$ ’de yapılmış ve sonuçlar literatür sonuçları gibi iki grup olarak verilmiştir. Bu çalışmadaki membranlarda da literatürdeki yönelim gözlenmiş ve yüksek ayırım sıcaklığının n-bütan geçirgenliğini arttırdığı görülmüştür.



**Şekil 4.35:** İkili gaz geçirgenliğinin ve ayırım faktörünün geçirgenlik sıcaklığı açısından literatür ile karşılaştırılması

## 5. Sonuçlar

Proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar şunlardır:

1. Projede literatürde ilk kez MFI tipi zeolit membranlar yüksek sıcaklık ve basınçta çalışabilen geri-döngülü akış sisteminde sentezlenmiştir. Sentez sıcaklıkları 180oC'ye kadar arttırılmıştır. Membranlar alumina tüp desteklerin iç yüzeyinde sürekli ve yaklaşık 5-10 µm kalınlığındadır.
2. Üretilen membranların n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> karışımının ayırımında oda sıcaklığında gösterdiği seçicilik değerleri literatürde kesikli sistemlerde üretilen membranlar ile mukayese edilebilecek ölçüde yüksektir. Elde edilen en yüksek n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/CH<sub>4</sub> karışımı ayırım seçicilik değeri yaklaşık 40'tır. Sonuçlar membran kalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.
3. Elde edilen en yüksek CH<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ideal seçicilik değeri yaklaşık 35'dir. Membranların tek gaz geçirgenlikleri göz önüne alındığında CH<sub>4</sub>'a karşı daha seçici, karışımların ayırımı göz önüne alındığında ise n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>'e daha seçici olduğu görölmektedir. Bu da n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>'nın zeolit gözeneklerini tıkararak CH<sub>4</sub>'nın geçisini engellediğini ve membranın az sayıda çatlak ve iğne deliği gibi zeolit dışı gözenek içerdiğini göstermektedir.
4. Uygulanan sentez tekniği yüksek kalitede membranların üretimini mümkün olduğunu göstermiştir. Zeolit membranların endüstriyel kullanımı için başarılması gereken en önemli şeylerden birisi de tekrarlanabilirliktir. Bu projede uygulanan teknik ile tekrarlanabilirliğin arttırılması yönünde çalışmaların yapılması gerekmektedir.
5. Uygulanan sentez tekniğinin en büyük getirisi daha büyük yüzey alanına sahip uzun destek malzemeleri üzerinde tekdüze özelliklere sahip membranların üretilmesi olacaktır. Bu nedenle gelecekte 25-50 cm uzunluğa sahip alumina ve paslanmaz elik ile maliyeti çok daha düşük olan mullit destekler üzerinde sentez çalışmaları yürütölmesi önemlidir.
6. Etanol-etilen glikol karışımı ile yapılan ıslak-ovalama tekniği ile alumina desteklerin yüzeyi çok daha tekdüze ve ince bir tohum kristal tabakası ile kaplanmıştır.
7. MFI tipi membran sentezinde tohum kristli olarak kullanıma uygun ortalama boyu 220 nm olan tohum kristalleri üretilmiştir.

## Kaynaklar

- AGUADO,S., Gascon,J., Jansen,J.C., Kapteijn,F., Continuous Synthesis of NaA zeolite membrane, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 120, 170-176, (2009).
- ARRUEBO, M., Coronas, J., Menendez, M., Santamaria, J., Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 25, 275, (2001).
- AU, L.T.Y., Yeung, K.L., An investigation of the relationship between microstructure and permeation properties of ZSM-5 membrane, *J. Membr. Sci.*, 194, 33-55, (2001).
- BERNAL, M.P., Xomeritakis, G., Tsapatsis, M., Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth, *Catalysis Today*, 67, 101-107, (2001).
- BOWEN,T.C., Noble,R.D., Falconer,J.L., Fundamentals and Applications of Pervaporation Through Zeolite Membranes, *Journal of Membrane Science*, 245,1-33, (2004).
- BRECK, D.W., “*Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use*”, Wiley, New York, (1974). Pp:
- BURGRAAF, A.J., Vroon, Z.A.E.P., Keizer, K., Verweij, H., Permeation of single gases in thin zeolite MFI membrane, *J. Membr. Sci.*, 144, 77-86, (1998).
- CARO,J., Noack,M., Zeolite Membranes-Recent Developments and Progress, *Microporous and Mesoporous Materials*,115, 215-233, (2008).
- CORONAS, J., Santamaría, J., Separations using zeolite membrane, *Separation and Purification Methods*, 28(2), 127-177, (1999).
- ÇULFAZ, P. Z., Çulfaz, A., and Kalıpçılar, H., Preparation of MFI type zeolite membranes in a flow system with circulation of the synthesis solution, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 92, 134-144, (2006).
- ÇULFAZ,Z., *Synthesis of MFI type zeolite membranes in a continuous system*, (Yüksek Lisans Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, (2005).
- DEDE,Ö., *Pervaporation of organic/water mixtures by MFI type zeolite membranes synthesized in a flow system*, (Yüksek Lisans Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi, (2007).

FUNKE, H.H., Kovalchick, M.G., Falconer, J.L., Noble, R.D., Separation of hydrocarbon vapors with silicalite zeolite membrane, *Ind Eng. Chem. Res.*, 35, 1575-1582, (1996).

GORA, L., Jansen, J.C., Maschmeyer, T., Controlling the performance of silicalite -1 membranes”, *Chem. Eur. J.*, 6, 14, 2537-2543, (2000).

HAIYANG, J., Baoquan, Z., Lin, Y.S., Yongdan, L., Synthesis of Zeolite Membranes, *Chinese Science Bulletin*, 49, 24, 2547-2554, (2004).

HEDLUND, J., Sterte, J., Anthonis, M., Bons, Anton-Jans, Crastensen, B., Corcoran, N., Cox, D., Deckman, H., De Gijst, W., de Moor, P., Lai, F., McHenry, J., Mortier, W., Reinoso, J., Peters, J., High-flux MFI membrane, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 52, 179-189, (2002).

HEDLUND, J., Noack, M., Kölsch, P., Creaser, D., Caro, J., Sterte, J., ZSM-5 membranes synthesized without organic templates using a seeding technique, *J. Membr. Sci.*, 159, 263-273, (1999).

HEDLUND, J., Jareman, F., Bons, A., Anthonis, M., A masking technique for high quality MFI membranes, *J. Membr. Sci.*, 222, 163-179, (2003).

KANEZASHI, M., Lin, Y.S., Gas Permeation and Diffusion Characteristics of MFI-Type Zeolite Membranes at High Temperatures, *J. Phys. Chem. C*, 119, 9, 3767-3774, (2009).

KOROS, W.J., Evolving Beyond the Thermal Age of Separation Process: Membranes Can Lead the Way, *AIChE Journal*, 50, 10, 2326-2334, (2004).

KWAN, S.M., Leung, A.Y. L., Yeung K.L., Gas permeation and separation in ZSM-5 micromembranes, *Sep. and Purif. Tech.*, 73, 44-50, (2010).

LASSINANTI, M., Jareman, F., Hedlund, J., Creaser, D., Sterte, J., Preparation and evaluation of thin ZSM-5 membranes synthesized in the absence of organic template molecules, *Catalysis today*, 67, 109-119, (2001).

LI, Y., Wang, J., Shi, J., Zhang, X., Lu, J., Bao, Z., Yan, D., Synthesis of ZSM-5 zeolite membranes with large area on porous, tubular alpha-alumina supports, *Sep. and Purif. Tech.*, 32, 397-401, (2003)

- LİN, Y.S., Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective, *Sep.and Purif.Tech*, 25, 35-55, (2001).
- MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Second edition, Kluwer Academic Publishers, (1996).
- NOACK, M., Kölsch, P., Schafer, R., Toussaint, P., Caro, J., Molecular sieve membranes for industrial application: Problems, progress, solution, *Chem. Eng. Technol.*, 25, 3, 221-230, (2002).
- NOACK, M., Kölsch, P., Seefeld, V., Toussaint, P., Georgi, G., Caro, J., Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 82, 147-157, (2005).
- PERA-TÍTUS, M., Mallada,R., Llorens,J., Cunill,F., Santamaria, J., Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a semi-continuous synthesis system, *J. Membr. Sci.*, 278, 401-409, (2006).
- PERA-TÍTUS, M., Mallada,R., Llorens,J., Cunill,F., Santamaria, J., Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a continuous synthesis system, *Sep.and Purif.Tech*, 59, 141-150, (2008).
- PİNA, M.P., Arruebo, M., Felipe, M., Fleta, F., Bernal, M.P., Coronas, J., M. Menéndez, Santamaría, J., “A semi-continuous method for the synthesis of NaA zeolite membranes on tubular supports”, *J. Membr. Sci.*, 244, 141-150, (2004).
- RİCHTER, H., Voigt, I., Fischer, G., Puhlfürß, Preparation of zeolite membranes on the inner surface of ceramic tubes and capillaries, *Sep.and Purif.Tech*, 32, 133-138, (2003).
- SEADER, J.D., Henley, E.J., *Separation Process Principles*, John Wiley&Sons, Inc., New York, (1998).
- SKOULİDAS, A.I., Sholl, D.S., Multiscale models of sweep gas and porous support effects on zeolite membranes, *AIChE Journal*, 51, 3, , 867-877, (2005).
- SOYDAŞ,B., Dede,Ö., Çulfaz,A., Kalıpçılar,H., Separation of gas and organic/water mixtures by MFI type zeolite membranes synthesized in a flow system, *Micropor. Mesopor. Mater.* 127, 96–103, (2010).
- SZOSTAK, R., *Handbook of Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992).

VROON, Z.A.E.P., Keizer, K., Burggraaf, A.J., Verweij, H., Preparation and characterization of thin zeolite MFI membranes on porous support, *J. Membr. Sci.*, 144, 65-76, (1998).

WOHLRAB,S., Meyer,T., Stöhr,M., Hecker,C., Lubenau,U., Oßmann,A., On the performance of customized MFI membranes for the separation of n-butane from methane, *J. Membr. Sci.* *J. Membr. Sci.*, 369, 96–104, (2011).

XOMERITAKIS, G., Nair, S., Tsapatsis, M., Transport properties of alumina-supported MFI membranes made by secondary (seeded) growth, *Micropor. Mesopor. Mater*, 38, 1-73, (2000).

YAMAZAKI,S., Tsutsumi, S., Synthesis of A-type zeolite membrane using a plate heater and its formation mechanism, *Micropor. Mesopor. Mater*, 37, 67-80, (2000).

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:</b> 110M402
<b>Proje Başlığı:</b> MFI tipi zeolit membranların yüksek sıcaklıkta basınçlı-geri döngülü akış sisteminde sentezi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Halil Kalıpçılar, Aylin Önder
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü ODTÜ Üniversiteler Mah. Dumlupınar Blv. No:1,06800 Çankaya/Ankara
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> TÜBİTAK TÜBİTAK Tunus Caddesi No:80 06100 Kavaklıdere / Ankara
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 1/11/2010 - 1/11/2011
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> <p>MFI tipi zeolit membranlar makrogözenekli bir destek üzerinde yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışan geri döngülü akış sisteminde sentezlenmiştir. Sentez iç tarafı nanoboyutta tohum kristalleri ile kaplanmış alümina tüpler üzerinde yapılmıştır. Sentez sıcaklığının membranın özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Membranlar ve sentez kabında eş zamanlı olarak oluşan toz malzemeler X-ışını kırınımı, tarama elektron mikroskobu, tanecik boyu dağılımı, N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Membranların metan ve n-butan karışımlarının ayırımında farklı sıcaklıklarda gösterdiği performans incelenmiştir.</p>
<b>Anahtar Kelimeler:</b> zeolit membran, MFI membran, gaz ayırımı, akış sisteminde zeolit sentezi
<b><a href="#">Fikri Ürün Bildirim Formu</a> Sunuldu mu?</b> Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/>
Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Aylin Önder, Berna Topuz, Halil Kalıpçılar, Levent Yılmaz "Synthesis of MFI Membranes through Recirculated Flow at Elevated Temperatures", ICOM, 24-29 Temmuz 2011 Amsterdam, Hollanda</li></ol>