

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANOTABAKA BAZLI MFI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI ve
KARAKTERİZASYONU**

Ali Semih YURTTAŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANOTABAKA BAZLI MFI MEMBRANLARIN HAZIRANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Ali Semih YURTTAŞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Berna TOPUZ

Yüksek sıcaklıkta ve su buharı ortamında kararlı, yüksek kararlılık, seçicilik ve akı özelliklerine sahip yeni membran malzemeleri tasarlamak ve enerji uygulamalarına yönelik, membran tasarım süreçlerinin verimini arttırmak uluslararası birçok çalışmada hedeflenen konulardan biridir. Bu özelliklerde membranların geliştirilmesi kimyasal süreçlerde ki yüksek enerji tüketimine neden olan ayırma ve saflaştırma işlemlerinde büyük oranda enerji tasarrufu sağlayacaktır. Bu tez çalışmasında kusursuz ve yönelimli çok ince Membran üretimi (50-100 nm kalınlığında zeolit ince membran üretimi) amaçlanmış olup, membran akısı arttırılırken kompleks olan zeolit membran üretimi basitleştirilmesi hedeflenmiştir. 50-150 nm kalınlığında MFI filmlerin gözenekli destekler üzerinde hazırlanabilmesi, 3 nm kalınlığında (b-yönünde 1,5 birim hücre kalınlıkta) ve yaklaşık 200 nm boy uzunluğuna sahip MFI nanotabakalarının ince zeolit membran üretimi için oldukça uygun malzemeler olduğunu göstermiştir. Esnek yapıları membrana dayanıklılık kazandırırken yüksek boy-kalınlık oranları gözenekli destekler üzerini yönelimli olarak etkin şekilde kaplamalarını sağlamıştır. Kaplanan nanotabaka kristaller arasındaki boşluklar iki farklı yöntem ile kapatılmıştır; ikincil büyüme (hidrotermal büyüme), organosilika sollar ile kaplama. Her iki yöntemle elde edilen membran yüzeyleri SEM ile incelenmiş ve membran yüzeyinin sürekliliğinin sağlandığı görülmüştür. Elde edilen membranların geçirgenlik değerleri gaz geçirgenlik sisteminde He, H₂, N₂, CO₂, CH₄, C₃H₆, C₃H₈ gazları ile incelenmiştir. Organosilika sollar ile hazırlanan karışık matris membranın H₂/C₃H₈ ideal seçicilik değeri 150 °C'de 500 olarak bulunmuştur. Aynı membran %5 etanol-isopropanol/%95 su karışımı kullanılarak test edilmiş ve membranda alkol geçirgenliği elde edilmemiştir. %5 su-%95 etanol koşullarında test edildiğinde de süzüntü kısmında etanol geçişi olmamıştır.

Mart 2021, 80 sayfa

Anahtar Kelimeler: Membran, Nanotabaka, MFI Zeolit, Buhar Geçirgenliği

ABSTRACT

MSc Thesis

PREPERATION AND CHARACTERİZATIÖN OF NANOSHEET BASED MFI MEMBRANES

Ali Semih YURTTAŞ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Berna TOPUZ

Designing new membrane materials with high permeability and selectivity values, stable in high temperature and water vapor environment and increasing the efficiency of membrane design processes for energy applications is one of the targets of energy related studies. The development of stable, selective and flux membranes will greatly reduce the energy consumption used in separation and purification processes in chemical processes. In this thesis, it is aimed to fabricate smooth and oriented very thin membrane (50-100 nm thick zeolite thin membrane production) and to simplify the production of complex zeolite membrane while increasing the membrane flux. The ability to prepare MFI films of 50-150 nm thickness on porous supports showed that 3 nm thick and about 250 nm MFI nanosheets are very suitable materials for the fabrication of thin zeolite membranes. While the flexible structures provide membrane durability, the high aspect-to-thickness ratios ensure the effective coverage of porous supports. The interparticle voids between the nanosheets were closed by two different methods; secondary growth (hydrothermal growth), and coating with organosilica sols. Membrane surfaces obtained by both methods were examined by SEM and it was observed that the continuous uniform membrane layer was formed. Single-gas (He, H₂, N₂, CO₂, CH₄, C₃H₆, C₃H₈) permeances were measured in order to determine the membrane performance. The highest ideal selectivity value of H₂/C₃H₈ mixed matrix 2-structural membrane prepared with organosilica sols was found to be 500 at 150 °C.

March 2021, 80 pages

Key Words: Membrane, Nanosheet, MFI Zeolite, Vapor Permeation.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Araştırmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Berna TOPUZ'a, çalışmalarım süresince bilgi ve desteğini esirgemeyen gerektiğinde laboratuvarının kapılarını açan Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Halil KALIPÇILAR'a, seramik ve membran konusunda bilgi birikimini bizlerle paylaşan İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Muhsin ÇİFTÇİOĞLU'na, birlikte laboratuvarında çalıştığım zorlukları birlikte aştığım nanoMEM çalışma grubuna, deneysel çalışmalarında ve kaplama için kullanılan solların hazırlanmasında araştırma grubu üyesi, yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşım Tuğçe KURT'a, çalışmalarım ve tez yazım süresince birçok fedakarlıklar göstererek beni destekleyen eşim Ezgi YURTTAŞ'a ve aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu 214M165 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

Ali Semih YURTTAŞ
Ankara, Mart 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Membran.....	3
2.2 Zeolit Membran.....	4
2.3 Zeolit Membran Hazırlama	5
3. KAYNAK ÖZETLERİ	7
4. MATERYAL ve YÖNTEM.....	12
4.1 Materyal	12
4.2 Yöntem	13
4.2.1 Gözenekli desteklerin hazırlanması ve karakterizasyonu	13
4.2.2 Nanotabaka hazırlanması ve karakterizasyonu.....	14
4.2.3 Destek üzerine ince MFI film hazırlama ve karakterizasyonu	20
4.2.4 İkincil büyüme metodu ile MFI membran üretimi ve karakterizasyonu	22
4.2.5 MFI nanotabaka kaplanmış desteklerin silika sollar ile kaplanarak filmin boşluklarının kapatılması ve karakterizasyonu	23
4.2.6 Karışık Matris MFI-Organosilika sollarının hazırlanması ve karakterizasyonu	25
4.2.7 Membran performanslarının test edilmesi	26
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	30
5.1 Gözenekli Destek Karakterizasyonu	30
5.2 Nanotabaka Karakterizasyonu	33
5.2.1 Organik yapı yönlendirici ajan (OSDA)	33
5.2.2 Çok tabakalı MFI karakterizasyonu	34
5.2.3 Sentezlenen nanotabakaların karakterizasyonu	43

5.3 Nanotabaka Kaplamaların Karakterizasyonu	47
5.4 İkincil Büyütme Metodu ile Geliştirilen Membranların Karakterizasyonu	53
5.5 Organosilika Kaplamaların Karakterizasyonu.....	59
5.6 BTESE – MFI Membranlarının Karakterizasyonu	64
5.7 Buhar Geçirgenlik Sonuçları	71
6. DEĞERLENDİRME	72
KAYNAKLAR	74
EK 1 GC Kalibrasyon Grafikleri.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	80



SİMGELER DİZİNİ

Al	Alüminyum
C ₃ H ₆	Propilen (Propen)
C ₃ H ₈	Propan
C ₄ H ₁₀	Bütan
CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondioksit
H ₂	Hidrojen
H ₂ O	Su
He	Helyum
N ₂	Azot
Si	Silika
Zr	Zirkonyum

Kısaltmalar

BTESE	Bistrietoksisililetan
DTES	Desiltrioksisilan
EtOH	Etil Alkol
FIB	Odaklanmış İyon Demeti
GC	Gaz Kromatografisi
MFI	Zeolit kristal yapı
MT	Organik-inorganik silika solu
MTES	Metiltrioksisilan
OSDA	Organik yapı yönlendirici ajan
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS	Tetraetilortosilikat
XRD	X-Işını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Çalışmanın şematik gösterimi	2
Şekil 2.1 Membran filtrasyon işlemi	3
Şekil 2.2 MFI zeolitin kristal yapısı	4
Şekil 2.3 MFI kristalinin <i>b</i> yönünde kristal yapısı	5
Şekil 4.1 Gözenekli destek hazırlama	13
Şekil 4.2 Çok tabakalı MFI kristalizasyonunun şematik gösterimi	15
Şekil 4.3 Çok tabakalı MFI yapılarının pirana solüsyonu ile nanotabakalara dönüştürülmesi	15
Şekil 4.4 Organik şablon sentezi için deneysel kurulum	16
Şekil 4.5 1-bromodokosan ile alkilasyon reaksiyonu	17
Şekil 4.6 Bromoheksan ile alkilasyon reaksiyonu	17
Şekil 4.7 Çok tabakalı MFI sentezinin şematik gösterimi	18
Şekil 4.8 Pirana işleminin şematik gösterimi	20
Şekil 4.9 Nanotabaka kaplama sistemi	21
Şekil 4.10 İkincil büyütme metodu ile zeolit membran üretimi	22
Şekil 4.11 Gaz geçirgenlik test sistemi	27
Şekil 4.12 Sabit basınç - değişken hacim membran test sistemi	28
Şekil 4.13 Buhar geçirgenlik sistemi	29
Şekil 5.1 S400 desteğine ait yüzey (a) ve kesit (c), S200 desteğine ait yüzey (b) ve kesit (d) SEM görüntüleri	31
Şekil 5.2 S 200 ve S 400 desteklerinin civa porozimetre ile yapılan analize ait parçacın boyut dağılımı grafiği	32
Şekil 5.3 S200 ve S400 desteklerinin He geçirgenlikleri	32
Şekil 5.4 S200 ve S400 destekleri için He, N ₂ , CO ₂ geçirgenlik değerleri	33
Şekil 5.5 OSDA ¹³ C-NMR sonucu	34
Şekil 5.6 ML-1 sentezinin SEM görüntüsü	35
Şekil 5.7 ML-1 sentezinin XRD sonucu	35
Şekil 5.8 ML-2 çok tabakalı MFI kristalinin SEM görüntüleri, a) 5000 kat büyütme, b) 20000 kat büyütme	36
Şekil 5.9 ML-2 kristaline ait XRD deseni	36
Şekil 5.10 ML-3 kristaline ait SEM görüntüleri, a)4000 kat büyütme, b)120000 kat büyütme	37
Şekil 5.11 ML-3 kristalinin XRD deseni	37

Şekil 5.12 ML-4 kristaline ait SEM görüntüleri, a)5000 kat büyütme, b)20000 kat büyütme	38
Şekil 5.13 ML-4 kristaline ait XRD deseni.....	38
Şekil 5.14 ML-5 kristaline ait SEM görüntüleri, a)5000 kat büyütme, b)10000 kat büyütme	39
Şekil 5.15 ML-6 kristaline ait SEM görüntüleri, a)5000 kat büyütme, b)40000 kat büyütme	39
Şekil 5.16 ML-5 (a) ve ML-6 (b) kristalinin XRD desenleri.....	40
Şekil 5.17 MAC kristaline ait SEM görüntüleri, a)12000 kat büyütme, b)24000 kat büyütme	41
Şekil 5.18 MAC kristaline ait XRD deseni	41
Şekil 5.19 ML-7 kristaline ait SEM görüntüleri, a)10000 kat büyütme, b)40000 kat büyütme	42
Şekil 5.20 ML-7 kristaline ait XRD deseni.....	43
Şekil 5.21 MFI nano tabakalarının SEM görüntüsü, a) 20000 kat, b) 50000 kat, c)100000 kat, d)100000 kat büyütme	44
Şekil 5.22 MFI nanotabakaların TEM görüntüleri (a,b,c), seçili alan elektron kırılım modeli (d)	45
Şekil 5.23 MFI nanotabakaların SEM görüntüleri, a)40000 kat, b)80000 kat büyütme.	46
Şekil 5.24 MFI nanotabakaların TEM görüntüsü (a,b,c), seçili alan elektron kırılım modeli (d)	46
Şekil 5.25 S22 nanotabaka kaplamanın SEM görüntüleri(S200 + γ Al ₂ O ₃ destek).....	47
Şekil 5.26 S34 kaplamasının yüzey ve kesit SEM görüntüleri, a) 20000 kat b) 40000 kat, c) 60000 kat d)120000 kat büyütme	48
Şekil 5.27 S35 kaplamasının yüzey (a,b,c) ve kesit (d) SEM görüntüleri	49
Şekil 5.28 S85 kaplamasına ait yüzey SEM görüntüleri.....	50
Şekil 5.29 S89 kaplamasına ait yüzey SEM görüntüleri.....	50
Şekil 5.30 S34 kaplamasına ait FIB görüntüleri	51
Şekil 5.31 S110 kaplamasına ait yüzey SEM ve kesit FIB görüntüleri	52
Şekil 5.32 S119 kaplamasına ait yüzey SEM ve kesit FIB görüntüleri	53
Şekil 5.33 S15 membranının yüzey SEM görüntüleri	54
Şekil 5.34 S37 membranının yüzey SEM görüntüleri	54
Şekil 5.35 S47 membranının yüzey SEM görüntüleri	55
Şekil 5.36 S49 membranının yüzey ve kesit SEM görüntüleri	56
Şekil 5.37 S67 membranının yüzey SEM görüntüsü	57
Şekil 5.38 S73 membranının yüzey SEM görüntüleri	57

Şekil 5.39 S75 membranının yüzey SEM görüntüsü	58
Şekil 5.40 S77 membranının yüzey SEM görüntüsü	58
Şekil 5.41 S177 (a), S124 (b), S137 (c) ve S135 (d) membranlarına ait yüzey SEM görüntüleri	59
Şekil 5.42 Temas açısı görüntüleri sırasıyla, DT-1 (105,2), MT-1 (87)	60
Şekil 5.43 S13 membranının yüzey SEM görüntüleri	60
Şekil 5.44 S24 membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	61
Şekil 5.45 S25 membranının kesit SEM görüntüleri	61
Şekil 5.46 S39 membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	62
Şekil 5.47 S43 membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	63
Şekil 5.48 S46 membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	63
Şekil 5.49 S64 membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	63
Şekil 5.50 S91 membranına ait yüzey SEM görüntüleri.....	64
Şekil 5.51 MFI nanotabakaların organosilika sollar içerisinde dağıtılması ile oluşan karışık matrisin TEM sonuçları	65
Şekil 5.52 BTESE-MFI membranına ait FIB görüntüsü (T107).....	65
Şekil 5.53 T107 membranının kaplama sayılarına ait sıcaklığa karşı H ₂ geçirgenlik değerleri	66
Şekil 5.54 T107 membranının kaplama sayılarına ait sıcaklığa karşı C ₃ H ₈	67
Şekil 5.55 T107 membranının kaplama sayılarına ait sıcaklığa karşı seçicilik değerleri	68
Şekil 5.56 T107, T108 ve T109 membranlarının sıcaklığa karşı C ₃ H ₈ geçirgenlik değerleri	69
Şekil 5.57 T107, T108 ve T109 membranlarının sıcaklığa karşı H ₂ /C ₃ H ₈ seçicilik değerleri	69
Şekil 5.58 T107 ve T109 membranlarının kinetik çapa karşı gaz geçirgenlik değerleri	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

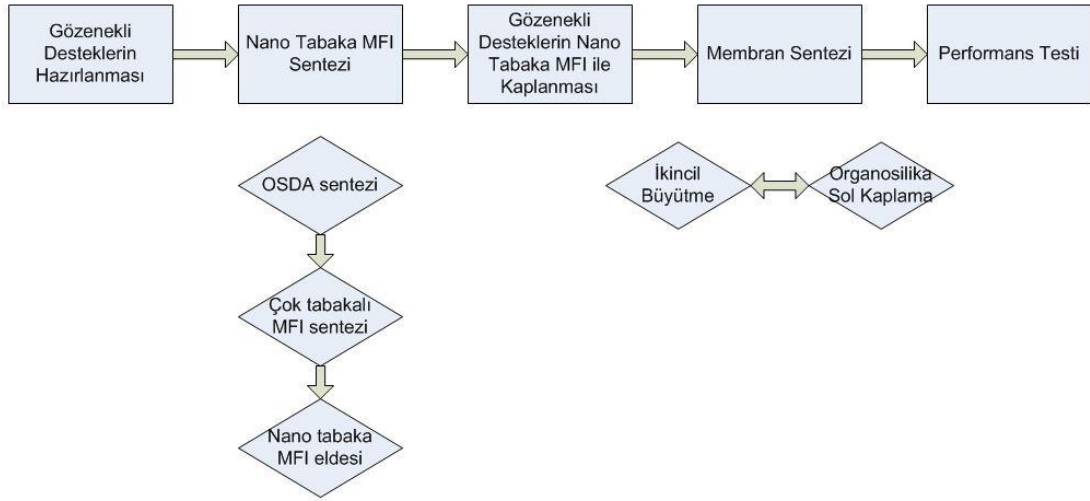
Çizelge 4.1 Sentezlenen çok tabakalı MFI kristallerinin molar kompozisyonu ve kristallenme koşulları.	18
Çizelge 4.2 MFI nanotabaka kaplamalar	21
Çizelge 4.3 İkincil büyütme ile üretilen membranlar.....	23
Çizelge 4.4 Kullanılan Solların Kompozisyonları	24
Çizelge 4.5 Organosilika sollar ile film hataları giderilen membranlar.....	24
Çizelge 4.6 Hazırlanan organosilika + MFI sollara ait molar oranları	26
Çizelge 5.1 Geçirgenlik değerleri ölçülen gazların kinetik çap değerleri (nm).	70
Çizelge 5.2 Membranların buhar geçirgenlik sonuçları.....	71

1. GİRİŞ

Yüksek sıcaklıkta ve su buharı ortamında kararlı, yüksek seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip, membran tasarlamak, membran süreçlerinin enerji verimliliği uygulamaları adına dünya çapında birçok çalışmada hedeflenen konulardan biridir. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, sol-jel tekniği kullanılarak üretilen amorf yapıdaki silika membranların yüzey hidroksil iyonlarının, su buharı ortamında ve yüksek sıcaklık uygulamalarında, yapısal kararlılığı azaltıcı yönde etki ettiği ve kullanımlarını kısıtladığı görülmüştür (Burggraaf ve Cot 1996). Son yıllarda silika membranların hidrotermal kararlılıklarını arttırmak için çalışmalar yapılmaktadır (Boffa vd., 2008; Castricum vd., 2008; Castricum vd., 2008; Kanezashi vd., 2009; Castricum vd., 2011; van Veen vd., 2011; Xu vd., 2011; Boffa vd., 2013). Kobalt ve Niyobyum metal iyonlarının yüklenmesiyle kontrol/modifiye edilen membranlarda amorf silika matrisin paketlenme davranışı daha yüksek hidrotermal kararlılık göstermektedir (Boffa vd., 2008; Boffa vd., 2013; Igi vd., 2008; Wang vd., 2014). İkinci bir yaklaşım olan sol-jel yöntemiyle hazırlanan organik-inorganik hibrid silika (organosilika) membranlar saf silika membranlara göre mikro-yapı içerisinde oluşan Si-C-C-Si bağları nedeniyle daha fazla hidrofobik özelliğe sahip olduğu için hidrotermal kararlılığının iyi olduğu görülmüş, fakat bu şekilde üretilen membranlar su oranında zengin etanol-su karışımları ayırımı için yakın zamana kadar kullanılmamıştır (Castricum vd., 2008; Castricum vd., 2008; Kanezashi vd., 2009; Castricum vd., 2011; van Veen vd., 2011; Xu vd., 2011; Kanezashi vd., 2012; Paradis vd., 2013). Hidrotermal kararlılıkları yüksek olan zeolit membranlar arasında hidrofobik özelliklerinden dolayı silikalit-1 (MFI) membranlar etanol-su karışımı ayırımı uygulamalarında kullanımı uygun olup, yüksek seçicilik (>100) ve yüksek akı (3 kg/m²-saat) değerlerine sahiptir. Ancak çok sayıda kristalin boşluksuz olarak geniş bir alanı kaplamasındaki zorluklar nedeniyle yüksek kalitede zeolit membranların büyük ölçekte basit olarak tekrarlanabilir üretimi çok zordur.

Bu tez çalışmasında, membranların moleküler düzeyde ayırma yeteneğiyle ilgili gözenek yapısının kontrol edilmesi ve yüksek hidrotermal kararlılığın sağlanmasına yönelik, çok ince ve kusursuz nanotabaka bazlı zeolit membran geliştirilmesi

hedeflenmiştir. Bu hedefler doğrultusunda; mikro yapısı kontrol edilebilen organosilika bazlı ince ve kararlı membranların ucuz ve kompleks olmayan metotlarla gözenekli seramik destekler üzerinde tasarlanması, yüksek boy/en oranına ve hidrotermal kararlılığa sahip MFI-nanotabakalarının gözenekli seramik destekler üzerinde paketlenmesi hazırlanacak olan çok ince katmana ait mikro-hataların (boşlukların) hidrofobik silika sol ile kaplanmasıyla geliştirilecek olan (ikincil büyüme uygulanmadan) çok ince MFI nanotabaka membranların tasarlanması, amaçlanmıştır.

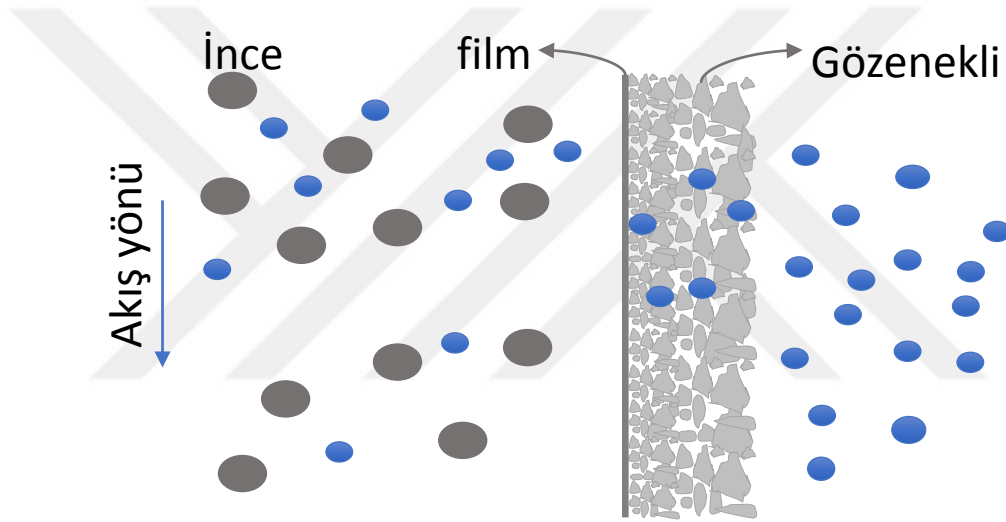


Şekil 1.1 Çalışmanın şematik gösterimi

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Membran

Membranlar, molekülleri yapı ve molekül büyüklüklerine göre ayıran seçici geçirgen elekler olarak tanımlanabilir. Ayırma işleminde membranın hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri belirleyici olarak görev almaktadır. Membranlarda ayırma basınç farkı, elektriksel potansiyel farkı, konsatrasyon (kimyasal potansiyel) farkının biri ya da birleşimi ile oluşan itici kuvvet ile gerçekleşmektedir (Baker, 2004).



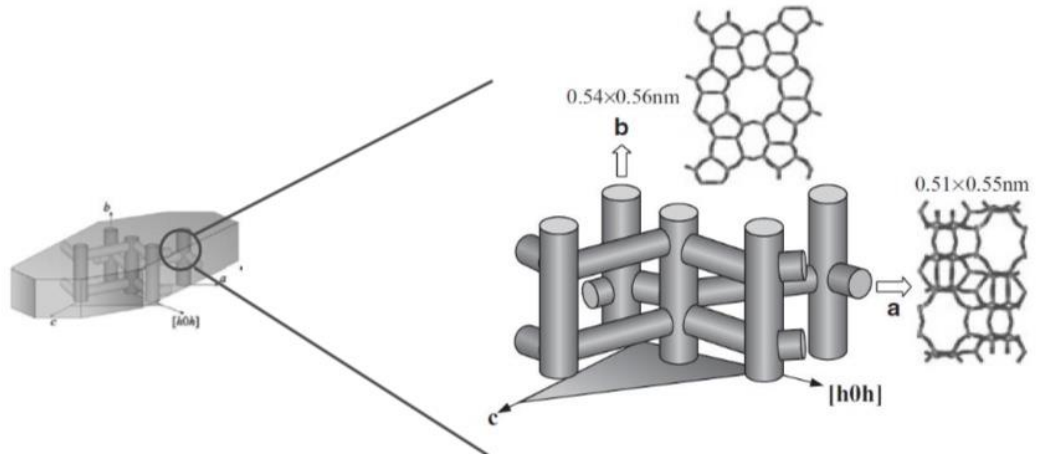
Şekil 2.1 Membran filtrasyon işlemi

Membranlar geleneksel ayırma prosesleri ile karşılaştırıldığında en önemli avantaj olarak düşük enerji ihtiyacı gibi büyük bir avantajı bize sunan bir ayırma prosesidir. Membranlarda taşıma hızını membranın kalınlığı belirlemektedir, yani membran ne kadar kalın ise taşıma hızı o kadar yavaş olacaktır. Taşıma hızı bir ayırma işleminin iktisadi olup olmadığını belirlediğinden dolayı membranın ince olması önemli bir parametredir. Ancak membran kalınlığı inceldikçe membranın mekanik mukavemeti zayıflayacaktır, bu sebeple ince membranlara mukavemet kazandırmak için gözenekli destekler kullanılmaktadır. Bu destekler ayırma özelliklerini belirleyici rol almazlar, membranlar bu özellikleri ve geçirgenlik hızlarını belirlerler.

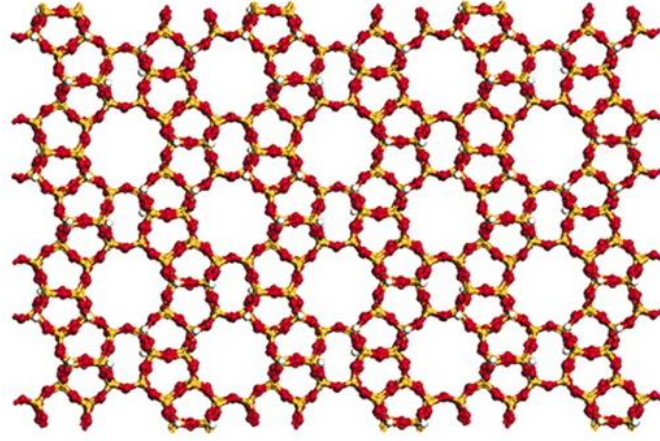
2.2 Zeolit Membran

Zeolitler mikro gözeneklere sahip silikat veya alümina silikat malzemelerdir (Snyder ve Tsapatsis, 2007). Zeolit yapılar, kullanılan şablon molekülüne bağlı olarak kafeslerin farklı şekillerde birbirlerine bağlanması sonucu çeşitli geometrik yapılara sahip olabilirler (Baker, 2004).

Zeolit membranlara mekanik mukavemet kazandırmak için makro gözenekli alüminyum oksit veya paslanmaz çelik destekler üzerine sentezlenmektedirler. Zeolit membranlar, gözenekli destekler üzerine kaplanmış zeolit kristallerinin yapı yönlendirici ajan ile birlikte hidrotermal olarak büyütülmesi ile sentezlenmektedirler. Genellikle zeolit membranlar tetra propil amonyum (TPA^+) şablon molekülünün yardımı ile sentezlenen MFI kafes yapısına sahip membranlardır (Baker, 2004). Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te MFI zeolit yapısının kristal yapıları verilmiştir.



Şekil 2.2 MFI zeolitinin kristal yapısı (Tsapatsis, 2011)



Şekil 2.3 MFI kristalinin *b* yönünde kristal yapısı (Varoon vd., 2011)

2.3 Zeolit Membran Hazırlama

Zeolit membran hazırlamak için iki farklı teknik vardır. İlki direk makro gözenekli destek üzerinde zeolit kristalizasyonu ile film oluşturma ikinci teknik ise zeolit kristalleri ile kaplanan makro gözenekli destek üzerinde zeolit kristallerinin ikincil büyümesi ile film oluşturma tekniğidir.

Doğrudan hidrotermal gözenekli destek üzerinde kristalizasyon, gözenekli bir seramik veya paslanmaz çelik destek üzerinde katmanlı zeolit membranlar hazırlamak için en yaygın uygulanan tekniktir. Bu yöntemde, destek, berrak bir çözelti veya kristalizasyon sıcaklıkları >100 ° C için bir otoklavda bulunan sulu bir jel olabilen zeolit sentez çözeltisine daldırılır (örneğin, MFI-tipi zarlar için 180 ° C) veya <100 ° C polimer şişelerde sentezlenir (örneğin, 80 ve 100 ° C arasında FAU veya LTA membran preparatları). Doğrudan yerinde kristalizasyon, gaz ayırmada kanıtlanmış kalitede membranlar sağlayabilmesine rağmen, sınırlamaları vardır. Sentez koşullarının çekirdeklenme ve büyüme için optimize edilmesi gerektiğinden, nihai filmlerin mikro yapısının kontrolü için çok az alan vardır.

Homojen bir çekirdeklenmenin etkisini bastırmak için iki temel yöntem kullanılır. Yollardan birisi, SDA buharda iken (kuru ana jelde değilken) buhar fazlı taşıma yöntemi olarak veya SDA içeren kuru bir jel ile buhar destekli kristalizasyon olarak

adlandırılan kuru jel dönüşümüdür. Desteklenmiş zeolit zarların kontrollü hazırlanması için son birkaç yılda oluşturulan diğer strateji, dışarıdan hazırlanmış tohumları kullanan tohumlama tekniğidir (ikincil büyüme). Desteklenmiş bir tohum tabakasının ikincil büyümesi, iyi kalite ve tekrarlanabilirliğe sahip konsolide destekli zarların ve filmlerin oluşumu için etkili bir yaklaşımdır. Çekirdeklenme aşamasını (yüksek süper doygunlukta) kristal büyümesinden (düşük süper doygunlukta) ayırarak, tohumlar, ikincil çekirdeklenmenin baskılanması altında düşük konsantrasyonlu çözeltilerde büyüyebilir. X-ışını amorf metal oksit zarlarının aksine, daha önce destek yüzeyinde biriken tohum kristallerinden hidrotermal sentezle hazırlanan bir polikristalin zeolit tabakası, kristal ara büyümesini kontrol etme gerekliliğini ortaya çıkarır, böylece bireysel zeolit kristalleri alanı arasındaki gözenekler boşaltılır. Bu teknik ayrıca, MFI zeolit kristallerinin bir oryantasyonunu elde etmek için belirli bir minimum membran kalınlığı veya özel teknikler gerektirir.

Bir destek yüzeyinin tohumlanması için ilk patent 1994 yılında sunuldu, tohumlama üzerine ilk makale 1993'te yayınlandı. Tohum kristallerinin kullanımı, tohumlanmış bir destek saf faz zeolit membrana dönüştüğü için zeolit membranların oluşumunu kristalizasyon koşulları ve kimyasal parti bileşimi optimum olmadığında bile kolaylaştırır.

Tohumları desteğe bağlamanın üç ana yolu vardır: (i) tohumların ve desteğin elektrostatik bir bağlantı için zıt yüzey yüklerine (zeta potansiyelleri) sahip olmasını sağlamak için pH'ın değiştirilmesi, (ii) pozitif yüklü polimer depo yükünün adsorpsiyonu negatif yüklü tohumların elektrostatik bağlanması için koşul olarak yüzey ve (iii) kurutulmuş desteğin bir tohum çözeltisine daldırılmasıdır (Caro ve Noack 2010).

3. KAYNAK ÖZETLERİ

Kimyasal üretim süreçlerinde kullanılan distilasyon, gaz adsorpsiyonu, kristalizasyon ya da sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi ayırma işlemlerine alternatif olarak düşük enerji tüketim ve yatırım maliyetleri nedeniyle membranlı ayırma süreçlerinin geliştirilmesi üzerine son yıllarda yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Membranların endüstriyel uygulamalarında kullanılabilmesi için membrandan geçen akının çok yüksek olması beklenir. Aksi durumda membran alanının artırılması gerekir, bu da maliyetlerin önemli ölçüde artmasına neden olmaktadır. Membran akısının artırılması için film kalınlığının düşürülmesi gerekmektedir.

Moleküler düzeyde seçici geçirgen özelliğe sahip membranların ayırma yetisi büyük oranda seçimli adsorpsiyon ve molekül boyutu/şekli ile belirlenmektedir (Jirage vd., 1997; de Vos ve Verweij, 1998; Shiflett ve Foley, 1999; Merkel vd., 2002; Holt vd., 2006). Oldukça düzenli/tek düze moleküler boyutta gözenek ağına sahip ve belirli kristal yapıları olan zeolit membranlar üzerine çalışmalar yoğunlaşırken (Davis, 2002; Lin vd., 2002) çekirdek oluşum ve kristal büyüme mekanizmalarının iyi kontrol edilememesi endüstriyel uygulamalara yönelik membran alan/hacim oranı yüksek zeolit membranların üretilebilmesi adına kısıtlama oluşturmaktadır (Snyder ve Tsapatsis, 2007). Literatürde kalınlığı 1 µm'nin altında zeolit membranların üretildiği çok az sayıda çalışma vardır. Yüksek kararlılığa sahip (kimyasal, mekanik, ısıl) ince silika membranlarda sol-jel parametrelerinin kontrolü, karmaşık olmayan yöntemlerle yüksek geçirgenlik ve seçiciliği destekleyen gözenek boyut ve dağılımının elde edilmesini mümkün kılar, ancak düşük hidrotermal kararlılığa sahip amorf yapıda olan bu membranların sıvı ayırımı uygulamalarında ve su buharı ortamında kullanımı kısıtlıdır (de Vos ve Verweij, 1998).

Biyoyakıt temelli araştırmaların gelişmesi, bitkilerin fermantasyonu sonucu açığa çıkan sulu çözeltilerden seyreltik alkol derişimini alkolce zenginleştirebilecek hidrofobik membranlara olan ihtiyacı arttırmıştır. Azeotrop karışım oluşturan etanol su gibi karışımları düşük enerji tüketimi ile ayırmaya imkan sağlayan sistemler pervaporasyon ve buhar geçirgenlik sistemleridir (Coronas ve Santamaría, 1999; Bowen vd., 2004;

McLeary vd., 2006). Pervaporasyon ve buhar geçirgenliği membranlı ayırım süreçlerinden olup, buhar geçirgenliğinde besleme karışımı membran temasından önce buharlaştırılır, bu aşamada membran içinde faz değişimi olmadığı gibi membran boyunca bir sıcaklık düşüşü de meydana gelmez. Pervaporasyon işleminde itici kuvvet besleme ve süzöntü arasındaki buhar basıncı farkıdır. Membranın ayırma yetisi karışımı oluşturan bileşenlerin membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenir (Bowen vd., 2004; McLeary vd., 2006). Alkol seçici (organofilik) pervaporasyon membranları olarak literatürde en çok kullanılan PDMS (polidimetilsiloksan) membranların akı ve seçicilik değerleri sırasıyla 1 kg/(m² saat) ve 10 olarak verilmiştir (Peng vd., 2010). Hidrofobik inorganik membranların tasarlanması ve geliştirilmesi üzerine son yıllarda büyük bir çaba bulunmaktadır. Membranın hidrofobik özelliğinden dolayı etanol tercihen membrandan geçecek ve su molekülleri membran tarafından reddedilecektir. Ancak membran yapısında bulunan hatalar ve yüzey hidroksil grupları membranın hidrofilik özelliklerini arttıracığından dolayı su moleküllerinin de belirli düzeyde geçişi olmasına izin verebilir. Bu bağlamda inorganik membranların ayırma yetisi membranın hidrofobik özelliklerinin arttırılmasına bağlıdır.

1 µm kalınlığın altında yüksek seçiciliğe sahip alumina tüp destekler üzerine kaplanarak yapılan bir başka çalışmada MFI membran ile bütan gazı izomerleri olan *n*-bütan ve *i*-bütan ayırımı denenmiş ve membranın geçirgenliği 10⁻⁷ mol / (m² s Pa) ve *n*-bütan / *i*-bütan seçiciliği 50 olarak bulunmuştur (Min vd., 2020). Bütan izomerlerini ayırmak için alumina destekler üzerine nano tabaka MFI kristalleri ile üretilen ve mikrodalga ısı işlemleri ile ikincil büyütme yapılan *b* yönelimli 100 nm kalınlıktaki membran için *n*-bütan / *i*-bütan seçiciliği 33 olarak bulunmuştur, membran kalınlığındaki azalma sebebi ile akı Min vd.'e ait çalışmaya göre 2 kat daha fazla bulunmuştur (Liu vd., 2020). TPAOH ve TEAOH ile hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak ikincil büyütmesi yapılan 2 boyutlu nanotabaka MFI membranın seçicilik sonucu *n*-bütan / *i*-bütan: 40 olarak bulunmuş ve geçirgenlik değeri yaklaşık 385 GPU olarak bulunmuştur (Min vd. 2019).

Isısal, kimyasal, hidrotermal ve mekanik kararlılıklarının yanında, düzenli/tek düzeye moleküler boyutta gözenek ağı ve belirli kristal yapıları olan zeolitler uygun membran malzemeleri olup kararlı hatasız membranların gaz ve sıvı ayırımı uygulamaları için

gözenekli destekler üzerinde tasarlanmasını olanaklı kılmaktadır. Ayrıca moleküllerin difüzyon hızlarındaki ve adsorpsiyon özellikleri arasındaki farklılıklar da yüksek seçiciliğe neden olurken, zeolit ait düz kanalların destek yüzeyine göre dik yönelmesi ile membran akısı artmaktadır (Tsapatsis, 2011). MFI tipi zeolitler 0.53x0.56 nm boyutunda düz kanalların 0.51x0.55 nm boyutundaki zig-zag kanallarla kesiştiği bir gözenek yapısına sahiptirler ve hidrofobik özelliklerinden dolayı alkol-su karışımından alkolün seçici olarak tutunmasına izin vermektedir (Snyder ve Tsapatsis, 2007):

1. Kararlı zeolit süspansiyonlarının hazırlanması (Çekirdek katmanının oluşturulmasında kullanılacak olan zeolit kristalleri morfolojisi, kristallerin destek üzerine yönelimli ve hatasız/az hatalı olarak kaplanmasına uygun olmalıdır),
2. Zeolit kristallerinin sıkı paketlenmesi ile yönelimli ve sürekli zeolit filminin destek üzerinde oluşturulması,
3. Kristaller arası boşlukların ikincil büyüme uygulanarak kapatılması ve seçici membran tabakasının oluşturulması,

aşamalarından oluşmaktadır. Ancak çok sayıda kristalin boşluksuz olarak geniş bir alanı kaplamasındaki zorluklar nedeniyle yüksek kalitede zeolit membranların büyük ölçekte basit olarak tekrarlanabilir üretimi çok zordur. İkincil büyüme ayrıca zeolit membran üretiminde zeolit kristallerinin iç-içe büyümesine olanak verirken membran kalınlığının ciddi oranda artmasına ve dolayısıyla membran akısının düşmesine neden olmaktadır.

MFI nanotabakaları 3 nm kalınlığında ve yaklaşık 200 nm boyunda olan esnek yapıya sahip ve gözenekli destekler üzerinde kolay olarak paketlenen ince membran üretimi için çok uygun malzemeler olarak ilk defa Tsapatsis ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Varoon vd., 2011; Zhang vd., 2012). Esnek yapıları membrana dayanıklılık kazandırırken yüksek boy-kalınlık oranları gözenekli destekler üzerini yönelimli olarak etkin şekilde kaplamalarını sağlar. Destek yüzey hatalarını bükülebilir yapılarıyla kapatarak hatasız sürekli ince katman olarak paketlenbildikleri için mümkün olan en yüksek membran akısını sağlayabilirler.

MFI nanotabakaları C22 alkil polimer zincirine sahip organik şablon molekülü kullanılarak sentezlenmektedir (Choi vd., 2009). Organik şablon molekülünün yapısında bulunan amin grupları geleneksel MFI kristal yapısının oluşumuna neden olan Tetrapropil amonyum görevinde MFI kristalinin yanal düzlemde kristalizasyonuna (kristalografik ac-düzlemi) neden olurken uzun polimer zincirleri kristalin dik düzlemde (kristalografik- b yönü) büyümesine engel olmaktadır. Bu nedenle, birim hücre kalınlığında (2 nm) MFI nanotabakalarının tek aşamalı hidrotermal yöntemle üretimi kullanılan organik şablon molekülüne bağlı olmaktadır. Nanotabaka MFI kristalleri geleneksel MFI kristalleri gibi 10 üyeli halkalardan oluşan 0.53x0.56 nm boyutunda düz kanalların 0.51x0.55 nm boyutundaki zig-zag kanallarla kesiştiği bir gözenek yapısına sahiptir (Tsapatsis ve Fan, 2010).

Kararlı nanotabaka süspansiyonların hazırlanması için gerekli aşamalar;

- (1) Tek katmanlı MFI nanotabakalarının sentezlenmesi (Maheshwari vd., 2008),
- (2) MFI nanotabakalarının uygun çözücü içerisinde dağıtılması
- (3) MFI nanotabakalarının dağılmamış yapılardan ayrılması (Maheshwari vd., 2008; Choi vd., 2009; Tsapatsis ve Fan, 2010; Varoon vd., 2011; Zhang vd., 2012; Agrawal vd. 2013).

MFI nanotabakaları hidrofobik yapıda olmalarına rağmen yüzey hidroksil hataları membranların hidofilik özelliklerini arttırarak membran uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Alkali koşullarında hidrotermal yöntemle hazırlanan MFI membranları hidrofobik özellikte olmalarına rağmen yapısında % 5 oranında silanol (Si-OH) grubu içermektedir (Zhang vd., 2013). Sentez ortamında F⁻ iyonu kullanarak nötr pH ortamında sentezlenen kristallerin silanol hatalarının olmadığı/ya da çok az bulunduğu bilinmektedir. Bu kristallere ait etanol/su adsorpsiyon seçiciliği 35-50 aralığında olurken, ideal ayırım faktörü, etanol ve su moleküllerinin difüzyon hızları farkı da hesaplanarak 100-300 arasında olabileceği tahmin edilmiştir. Ancak bu yöntemle hazırlanan MFI kristallerinin boyutu 1 mikronun üzerinde olup çok ince membran üretimi için uygun değildir. MFI membranlara ait literatür (Sano vd., 1994; Lin vd., 2001; Tuan vd., 2002; Lin vd., 2003; Chen vd., 2007; Sebastian vd., 2010; Soydaş vd.,

2010; Shen vd., 2011; Stoeger vd., 2011; Shu vd., 2012; Korelskiy vd., 2013) etanol/su ayırım performansları incelenmiş, ayırım faktörü ve akı değerleri sırasıyla 10-70 ve 0.07-10 kg/m²saat aralığında değişmektedir. Membranların performans farklılıkları membranlara ait hidrofobik özellikleri farklılıklarının yanında zeolit dışı gözenek oranları (seçici olmayan taşınım yolları) ve hatasız membran kalınlıkları ile ilişkilendirilebilir.

Min vd. 2019, yaptıkları çalışmada membran büyüme reaktanları sağlamak için basit bir makro gözenekli içi boş fiber desteği üzerinde ince, yüksek akışlı, oldukça seçici membranlar elde etmek için 2D MFI nano yaprak kaplamaların kullanımından yararlanmışlardır. Vakumlu filtreleme, a-alümina içi boş elyaflar üzerinde düzgün 2D MFI nano yaprak kaplamalara izin vermektedir. Seçilmiş florür ve TEA içeren çözeltilerle sıralı ikincil ve üçüncül hidrotermal işlemler, (0k0) düzlem dışı oryantasyonu ve alümina lifi ile yapışmayı korurken sırasıyla makroskopik boşlukların ve nanoskopik kusurların kapatılmasında etkili olmuştur. Bu sonuçlar, ölçek büyütmeyi ve ince, seçici membran uygulamalarını hızlandırmak için zeolit nano tabaka kullanımında önemli etkiler göstermiştir. Daha ince nano yaprak kaplamalar, büyüme parametrelerinin optimize edilmesi ve nano yapraklardan tohumun çıkarılması yoluyla daha fazla membran kalınlığı azaltımı mümkün olmuştur, bu da daha kompakt paketlenme ile sonuçlanmıştır. Bu çalışmada, birkaç katman olarak seramik destek üzerine kaplanacak nanotabakalar arası mikro-hatalar, ikincil büyütme yöntemi kullanılarak ya da hidrofobik özelliği kanıtlanmış olan sol-jel tekniği kullanılarak hazırlanacak olan organosilika solu ile giderilmeye çalışılmış olup iki ayrı üstün özellikli inorganik malzemenin kullanımı ile kararlı ince membranların tasarlanması hedeflenmiştir.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmada MFI membranlar sırası ile aşağıdaki basamaklar izlenerek üretilmiştir;

- 1) Gözenekli desteklerin hazırlanması
- 2) Nanotabaka hazırlanması
- 3) Destek üzerine ince mfi film hazırlama
- 4) İkincil büyüme metodu ile MFI membran üretimi
- 5) MFI nanotabaka kaplanmış desteklerin silika sollar ile kaplanarak filmin boşluklarının kapatılması
- 6) Karışık matris MFI-organosilika membranlarının hazırlanması
- 7) Membran performanslarının test edilmesi

4.1 Materyal

Çalışmada, gözenekli seramik destekler üzerine kaplanarak üretilen MFI film membranlar hazırlanacaktır. Seramik desteklerin hazırlanmasında (alfa)-alümina kullanılacaktır. Makro gözenekli disk şeklinde destekler (21 mm çapa ve 2 mm kalınlığa sahip) hazırlamak amacıyla iki farklı Al_2O_3 toz kullanılmıştır. Bu tozlar 600 nm tanecik büyüklüğüne sahip olan CR-6 (Baikowski) ve 200 nm parçacık büyüklüğüne sahip olan AKP-50 (Sumitomo Chemical Company) dir.

Çok tabakalı MFI yapıları, boy/kalınlık oranının büyük olması için farklı molar kompozisyonlar kullanılarak, döndürmeli fırında sentezlenecektir. Sentezde TEOS (tetraetil ortosilikat), NaOH (sodyum hidroksit), Na_2SO_4 (sodyum sülfat), SDA (yapı yönlendirici ajan), H_2O (damıtık su) kullanılmıştır.

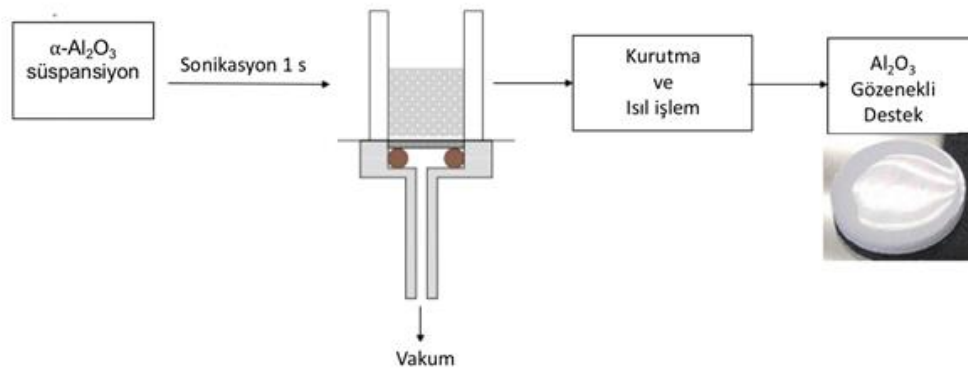
MFI nanotabakalarını birbirine bağlayan organik zincirler vardır. Bu zincirlerden kurtulmak ve çok tabakalı MFI yapılarını nanotabaka MFI'lara çevirmek için pirana çözeltisi kullanılmıştır. Pirana çözeltisi hacimce 3 birim H_2SO_4 (sülfürik asit) ve 1 birim H_2O_2 (hidrojen peroksit) ile hazırlanmaktadır.

4.2 Yöntem

Bu tez çalışmasında hazırlanan membranlar beş temel basamakta üretilmiştir. Bu aşamalar; nanotabaka sentezi, MFI film hazırlama, ikincil büyüme ile MFI üretimi, MFI nanotabaka kaplanmış desteklerin silika sollar ile kaplanması ve karışık matris MFI-Organosilika membranların hazırlanmasıdır.

4.2.1 Gözenekli desteklerin hazırlanması ve karakterizasyonu

Gezenekli destek hazırlama yöntemi şematik olarak Şekil 4.1’de verilmiştir. Vakum filtrasyonunda kullanılacak süspansiyonun elektrostatik olarak kararlı olması gerekmektedir. Al_2O_3 tanecikleri (+) pozitif olarak yüklenmesi ile Al_2O_3 taneciklerinin itme kuvvetlerinin maksimum değerlerde tutulabilmesi için 1,44M nitrik asit ile pH değeri 2 ye ayarlanmış deiyonize su hazırlanmış ve Al_2O_3 tozu hazırlanan suda dağıtılmıştır (Cesarano ve Aksay, 1988). Hazırlanan süspansiyon vakum filtrasyon tekniği ile kalıplara dökülmüş ardından hazırlanan destekler 24 saat $80^{\circ}C$ sıcaklıkta kurutulmuş ve daha sonra ısıtılma maruz bırakılmışlardır ($1000^{\circ}C$ 3 saat, $5^{\circ}C/dk$). 2 mm kalınlığında 22 mm çapında gözenekli destekler elde edilmiştir (Topuz vd., 2018). Gözenekli desteklerin yüzey morfolojisi ve kesit görüntüleri yüksek çözünürlüklü SEM - Zeiss EVO 40 cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.



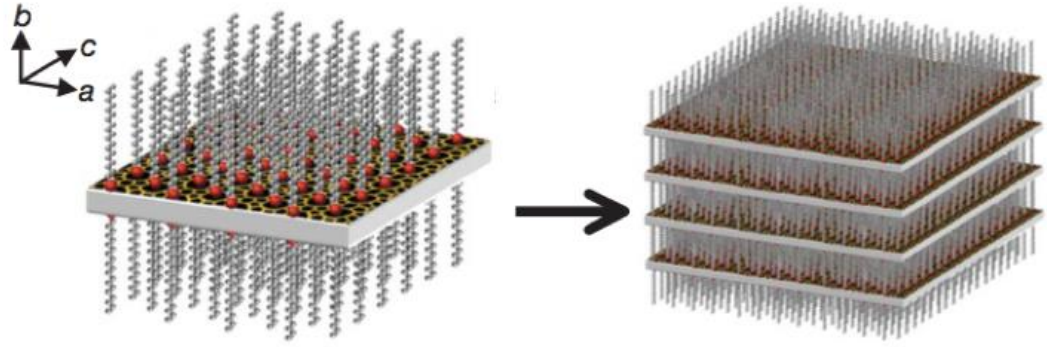
Şekil 4.1 Gözenekli destek hazırlama

4.2.2 Nanotabaka hazırlanması ve karakterizasyonu

MFI nanotabaka hazırlama geleneksel MFI kristalleri hazırlamadan daha farklıdır. Geleneksel MFI kristallerinde kristallenmeyi yönlendiren şablon molekül tetrapropil amonyum hidroksit iken (TPAOH), nanotabaka hazırlamada şablon molekül daha karakteristik özelliklere sahip kompleks bir organik bileşiktir (Organik yapı yönlendirici molekül, OSDA). Bu organik şablon molekül sahip olduğu amonyum grubu sayesinde MFI kristallenmesini yönetecek, uzun alkil zinciri sayesindeyse MFI kristallerinin *b*-yönünde büyümesini engelleyerek nanotabaka halinde MFI kristali sentezlememizi olanaklı kılmıştır. Çok tabakalı MFI kristalizasyonunun şematik gösterimi Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.3’te kristalizasyonun nasıl gerçekleşeceği şematik olarak gösterilmiştir.

Çalışmada sentezlenmiş olan yapı, yönlendirici ajan (birbirine bağlı iki amonyum grubu) ve yapının uzantısı olan uzun alkil zincire sahip olup, kapalı formülü $C_{22-6-6}Br_2$ dir. Sahip olduğu amoyum grubu MFI yapısını şekillendirirken, alkil grubu yapının *b* yönünde büyümesini engellemiştir. Yapı yönlendirici ajan sentezinde asetonitril, tolüen, N, N, N', N' tetrametil, 1-6 diaminoheksan, 1-bromodokosan, 1-bromoheksan kullanılmıştır.

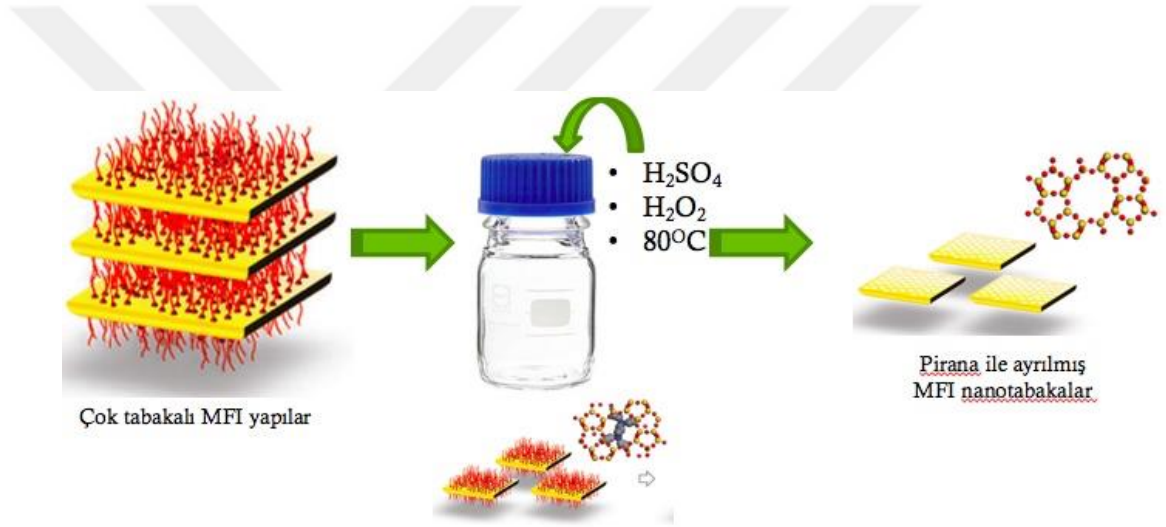
Organik yapı yönlendirici molekül ile sentezlenen çok tabakalı MFI kristalleri daha sonra tabakalar arasındaki uzun alkil zincirlerin koparılması ile nanotabaka haline çevrilmiştir. Çok tabakalı MFI yapısından, nanotabaka yapıya geçiş için Pirana işlemi kullanılmıştır. Pirana çözeltisi, uzun alkil zincirlerin kırılması ile nanotabakalar elde edilmesini sağlamıştır. Şekil 4.4’de uygulamanın şematik gösterimi verilmiştir. Hazırlanan nanotabakalar Jeol 2100F 200kV RTEM ve yüksek çözünürlüklü SEM-Zeiss EVO 40 cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.



a-c düzleminde büyümüş MFI nanotabaka

Çok tabakalı MFI

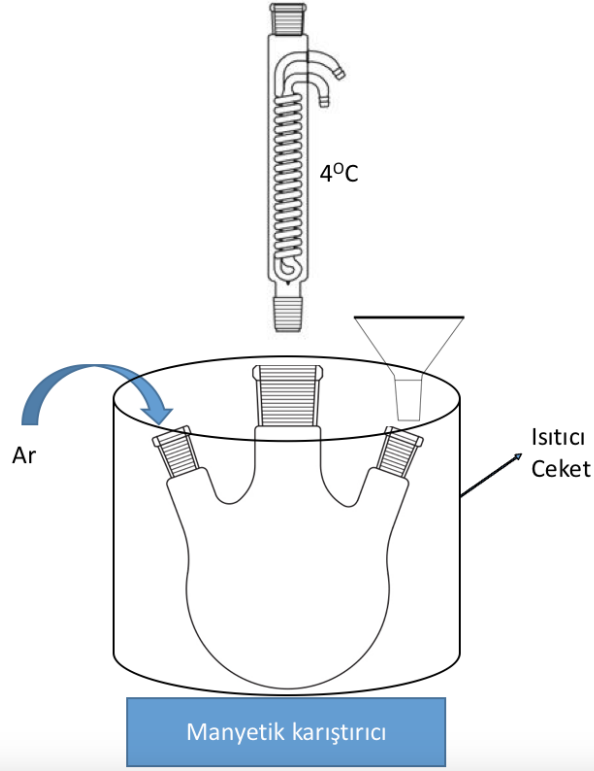
Şekil 4.2 Çok tabakalı MFI kristalizasyonunun şematik gösterimi (Choi vd., 2009)



Çok tabakalı MFI yapılar

Pirana ile ayrılmış
MFI nanotabakalar

Şekil 4.3 Çok tabakalı MFI yapılarının pirana solüsyonu ile nanotabakalara dönüştürülmesi (Zhang vd. 2016)



Şekil 4.4 Organik şablon sentezi için deneysel kurulum

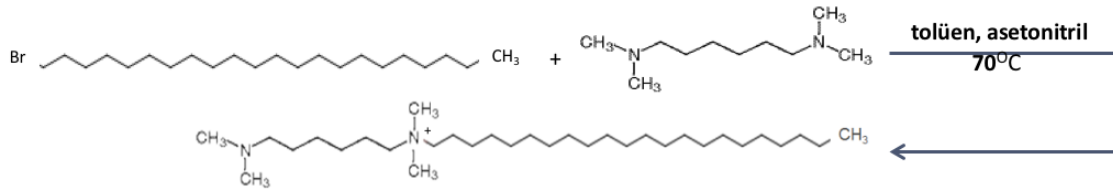
4.2.2.1 OSDA (Organik Yapı Yönlendirici Molekül) sentezi ve karakterizasyonu

Katmanlı MFI sentezinde kullanılacak olan kimyasal formülü $(C_{22-6-6})Br_2$ olan organik şablon molekülünün sentezinde uygulanan adımlar aşağıda olduğu gibidir (gerekli laboratuvar güvenlik önlemlerinin alınmasına sentez sürecinde dikkat edilmiştir);

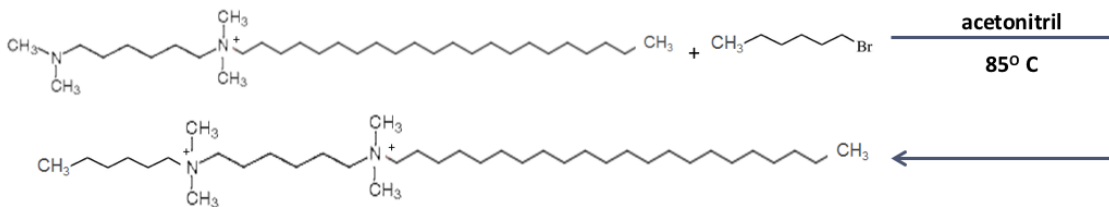
1. 150 ml asetonitril ve 150 ml tolüen 500 ml lik 3 boyunlu yuvarlak dipli balona konur.
2. Balonun orta boynuna geri soğutucu takılır ve soğutucu sıvı $1^{\circ}C$ de geri soğutucuya beslenir. Balonun bir boynuna Ar gazı bağlanır ve balon içindeki atmosferin Ar olması sağlanır. Sentez için gerekli kurulum Şekil 4.5'te verilmiştir.
3. Işık alkil halojenürleri indirgeyeceği için balon ışık almayacak şekilde alüminyum folyo ile sarılır.

4. Polipropilen bir beherde 52,12 gr (0,3 mol) N, N, N', N' tetrametil, 1-6 diaminohekzan tartılır ve huni kullanılarak hızlı bir şekilde balona açık boyundan aktarılır ve açık boyun kapatılır.
5. Balon manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek karıştırma başlatılır ve ısıtıcı ceket yardımı ile balon sıcaklığı 70°C ye ayarlanır ardından Ar gazı dakikada 50 ml olacak şekilde rotametre yardımı ile balona verilmeye başlanır.
6. 12,5 g (0,03 mol) 1-bromodokosan (1-bromodocosane) eklenir.
7. 10 saatlik reaksiyon sonunda balon soğuması için dışarı alınır ardından 25 mikronluk selüloz filtre kağıdı ile çökelti süzülür. Elde edilen kek safsızlıklardan kurtulmak için behere alınır ve 4 °C sıcaklıktaki dietil eter içerisinde dağıtılır yıkanır ve tekrar filtre kağıdı ile süzülür, bu dietil eter ile yıkama işlemi 2 kez daha tekrarlanır.
8. Yıkamadan sonra elde edilen kek döner buharlaştırıcıya alınır ve 40 °C de kurutulur. Katı miktarı tartılarak madde miktarı belirlenir. Elde edilen yapının zincir yapısı Şekil 4.6'da verilmiştir.

Hazırlanan OSDA ¹³C NMR analizi yapılarak karakterize edilmiştir ve CPMAS NMR SPECTRUM cihazı (8500 Hz, 4 mm MAS prob) kullanılmıştır.



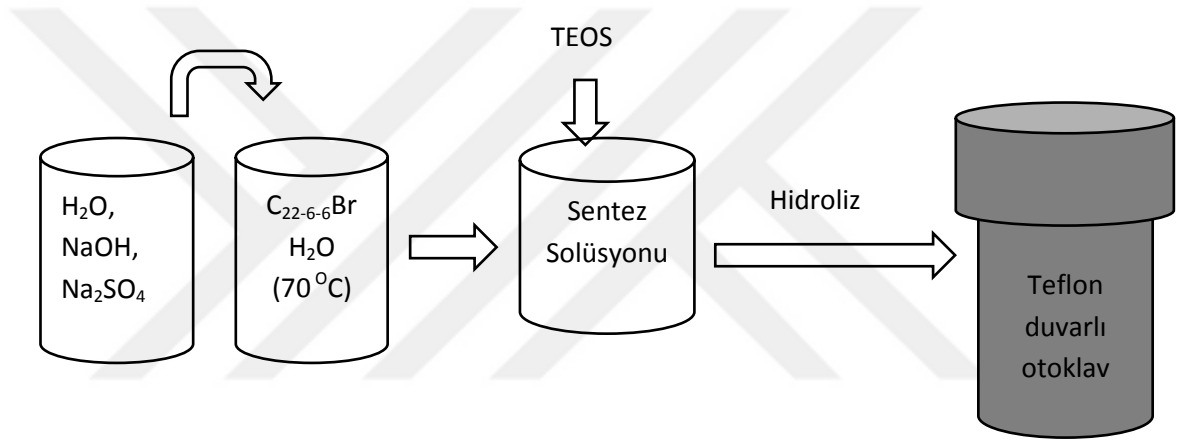
Şekil 4.5 1-bromodokosan ile alkilasyon reaksiyonu



Şekil 4.6 Bromohekzan ile alkilasyon reaksiyonu

4.2.2.2 Çok Tabakalı MFI sentezi ve karakterizasyonu

Çok tabakalı MFI sentezi için yapı yönlendirici olarak sentezlenen OSDA kullanılmıştır. Şekil 4.7’de çok tabakalı MFI sentezinin şematik gösterimi verilmiştir. Farklı kompozisyonlarda ve sentez koşullarında sentezlenen çok tabakalı MFI yapıları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çok tabakalı MFI sentezi 150 °C’de 6-8 gün boyunca döndürmeli etüvde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen MFI’ların yüzey morfolojisi yüksek çözünürlüklü SEM - Zeiss EVO 40 cihazı ile ve kristalite özellikleri ve içerdiği fazlar Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4.7 Çok tabakalı MFI sentezinin şematik gösterimi

Çizelge 4.1 Sentezlenen çok tabakalı MFI kristallerinin molar kompozisyonu ve kristallenme koşulları (* Sentez boyu döndürme işlemi uygulanmamış, durgun koşulda sentez gerçekleşmiştir)

	TEOS	OSDA	NaOH	Na ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ O	Hidroliz Koşulları	Sentez Koşulları
ML1*	100	7,5	24	-	18	4000	24 saat 25°C	7 gün 150°C
ML2-3-4-5-6	100	7,5	10	36	-	4000	6 saat 60°C	8 gün 150°C
ML7	100	7,5	24	18	-	4000	6 saat 60°C	8 gün 150°C
MAC*	100	10	60	-	22	4000	6 saat 60°C	6 gün 150°C

4.2.2.3 Pirana çözeltisi ile çok tabakalı MFI yapısını nano tabakalara ayırma ve karakterizasyon

Pirana çözeltisi karşılaştığı bütün organik molekülleri yok eden çok güçlü bir asit çözeltisidir. Pirana çözeltisi 1 hacim hidrojen peroksit ile 3 hacim sülfürik asit karıştırılarak elde edilir. Çok tabakalı MFI yapısında tabakalar birbirlerine organik zincirler ile bağlı olduğundan pirana çözeltisi bu organik zincirleri yok ederek yapıyı nano tabakalara ayırmaktadır (Zhang vd., 2016). Pirana çözeltisi ile çok tabakalı MFI yapıların nano tabakalı MFI yapısına dönüştürülmesi aşamalı ve dikkatli uygulanması gereken bir işlemdir. Şekil 4.8'de pirana uygulamasının şematik gösterimi verilmiştir. Hazırlanan nanotabakaların, yüzey morfolojisi yüksek çözünürlüklü SEM - Zeiss EVO 40 cihazı ile, kristal yapısı ve içerdiği fazlar Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı ve Jeol 2100F 200kV RTEM cihazı ile karakterize edilmiştir. (TEM)

NOT: Pirana çözeltisi ile çalışacak bütün araştırmacılar bu çözelteye dayanıklı laboratuvar ekipmanları giymeli, yüzlerini koruyacak laboratuvar ekipmanı kullanmalıdırlar ve bütün işlemler çeker ocak altında gerçekleştirilmelidir. Laboratuvarda gerekli ikaz önlemleri alınmalıdır.

1. 6 ml derişik sülfürik asit (%98) borosilikat kapaklı şişeye alınmalı ve 0,05 g çok tabakalı MFI tozu ile karıştırılmalıdır. 10 dakika ultrasonik banyoda tutularak tozun dağılması sağlanmalıdır.
2. 2 ml hidrojen peroksit solüsyonu (%30) damla damla eklenmelidir.
3. Manyetik karıştırıcı üzerinde cam şişenin kapağı tam kapatılmadan 10 dakika karıştırılmalıdır.
4. Şişenin kapağı tam açılarak gaz çıkışı sağlanmalı ardından kapak tamamen kapatılarak cam şişe ikinci bir cam şişe içine yerleştirilmeli, 80°C ye ayarlanmış bir etüve konulmalıdır.
5. 12 saat sonunda fırın sıcaklığı 25°C ye ayarlanmalı ve fırının soğuması beklenir.
6. Şişelerin kapağı dikkatli şekilde açılarak pirana çözeltisi polipropilen kopolimer (PPCO) santrifüj tüpüne alınır ve dikkatli bir şekilde deiyonize su ilave edilerek santrifüj tüpündeki çözelti seyreltilir.

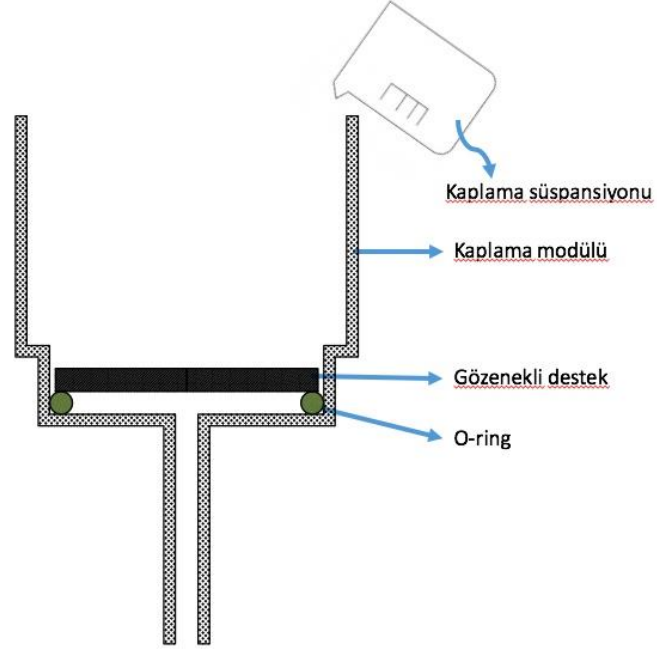
7. Çözelti 40.000 g kuvveti altında 5 saat santrifüj uygulanarak MFI katmanlı tanakaların çökmesi sağlanır.
8. Çöken MFI nanotabakalarına 1-7 basamakları 2 defa daha uygulanır.
9. Elde edilen kek 40.000 g kuvveti altında 5 saat santrifüj uygulanarak yıkanır.
10. Yıkadıktan sonra tüpten aldığımız suyun pH değeri yaklaşık 6 olana kadar yıkama işlemine devam edilir.
11. Elde edilen nano tabakalar su içerisinde dağıtılır. Ultrasonik banyoda tabakaların ayrılması sağlanır.
12. Ultrasonik banyodan alınan süspansiyona 10 dakika süre ile ultrasonik tip ile muamele edilerek tabakaların tamamen ayrılması sağlanır.



Şekil 4.8 Pirana işleminin şematik gösterimi

4.2.3 Destek üzerine ince MFI film hazırlama ve karakterizasyonu

Nanotabaka MFI kristalleri pirana işlemi sonrasında tüm organiklerin yapıdan ayrılması ile suda kolay dağılabilen ve suda kararlılığını koruyabilen kristallerdir. Nanotabaka kristaller suda dağıtılmış ve nanotabakaların üst üste gelmesini engellemek amacı ile ultrasonik banyoda yaklaşık 90 dakika tutularak dağıtılmış ve kararlı süspansiyon oluşturulmuştur. Hazırlanan süspansiyon gözenekli destekler üzerine vakum yardımıyla kaplama sisteminde (Şekil 4.9) kaplanmıştır. Kaplanan bütün destekler üretilen filmin daha yoğun ve bütünleşik olması için 550°C sıcaklıkta 1°C/dk ısıtma – soğutma hızı ile 6 saat ısıtma işlemi görmüştür. Yapılan kaplamalar tablo halinde Çizelge 4.2'de verilmiştir. MFI nanotabakaları suda ve etanolde dağıtılarak kaplama kalınlıkları ve özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan ince filmler yüksek çözünürlüklü SEM - Zeiss EVO 40 cihazı, Jeol 2100F 200kV RTEM cihazı ve FIB (Odaklanmış iyon demeti)- QUANTA 200 FEG cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 4.9 Nanotabaka kaplama sistemi

Çizelge 4.2 MFI nanotabaka kaplamalar

Kaplama kodu	Kullanılan destek	Kaplama miktarı (µL)
S22	S200 + γ Al ₂ O ₃	600
S34	S400	600
S35	S400	900
S51	S400 + γ Al ₂ O ₃	400
S53	S400 + γ Al ₂ O ₃	600
S55	S200 + γ Al ₂ O ₃	400
S57	S200 + γ Al ₂ O ₃	600
S59	S200 + γ Al ₂ O ₃	1200
S61	S400 + (2 kat) γ Al ₂ O ₃	400
S63	S400 + (2 kat) γ Al ₂ O ₃	600
S65	S400 + (2 kat) γ Al ₂ O ₃	1200
S85	S400	800
S89	S200 + γ Al ₂ O ₃	600
S34a	S400	600
S110	S400	3000 (EtOH)
S119	S400	550

4.2.4 İkincil büyüme metodu ile MFI membran üretimi ve karakterizasyonu

MFI nanotabaka kaplanan desteklerin üzerinde oluşturulan bu filmlerin sürekli olması gerekmektedir. Filmde oluşan hatalar membran ayırım performansını olumsuz etkilemektedir. Bu hatalar, ikincil büyüme metodu ile destek üzerine kaplanan nanotabaka kristallerin büyütülmesi ile giderilebilir. İkincil büyüme ile zeolit membran üretiminin şematik gösterimi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Hazırlanan membranlar yüksek çözünürlüklü SEM - Zeiss EVO 40 cihazı ve FIB (Odaklanmış iyon demeti)-QUANTA 200 FEG cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 4.10 İkincil büyütme metodu ile zeolit membran üretimi (Snyder ve Tsapatsis 2007)

İkincil büyütme metodu ile geliştirilen membranlar ve hazırlanma koşulları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 İkincil büyütme ile üretilen membranlar

Membran kodu	Sentez solüsyonu	Sentez sıcaklığı, süresi	Kaynak
S15	1 TEOS: 0,3 TEAOH: 100 H ₂ O	150 ^o C, 72st	(Shete vd., 2017)
S19	1 TEOS: 0,3 TEAOH: 100 H ₂ O	150 ^o C, 72st	(Shete vd., 2017)
S36	60 TEOS: 9 TPAOH: 8100 H ₂ O	100 ^o C, 16st	(Agrawal vd., 2013)
S37	60 TEOS: 9 TPAOH: 8100 H ₂ O	100 ^o C, 16st	(Agrawal vd., 2013)
S47	1 TEOS: 0,1TPAOH: 0,05TEAOH 135 H ₂ O	100 ^o C, 16st	Bu çalışma
S49	1 TEOS: 0,15 TPAOH: 135 H ₂ O	100 ^o C, 16st	Bu çalışma
S67	1 TEOS: 0,3 TEAOH: 100 H ₂ O	130 ^o C, 72st	(Shete vd., 2017)
S68	1 TEOS: 0,3 TEAOH: 100 H ₂ O	110 ^o C, 72st	(Shete vd., 2017)
S69	1 TEOS: 0,2 TEAOH: 100 H ₂ O	110 ^o C, 72st	Bu çalışma
S73	1 TEOS: 0,3 TEAOH: 100 H ₂ O	130 ^o C, 72st	(Shete vd., 2017)
S74	1 TEOS: 0,3 TEAOH: 100 H ₂ O	130 ^o C, 72st	(Shete vd., 2017)
S75	60 TEOS: 9 TPAOH: 8100 H ₂ O	100 ^o C, 24st	(Agrawal vd., 2013)
S77	1 TEOS: 0,2 TPAOH: 0,1 (NH ₄) ₂ SO ₄ : 200 H ₂ O	150 ^o C, 4st	(Lu vd., 2015)
S177	1 TEOS : 0,005 TPAOH : 165 H ₂ O : 0,095NaOH	100 ^o C, 5st	Bu çalışma
S124	1 TEOS : 0,005 TPAOH : 165 H ₂ O : 0,095NaOH	100 ^o C, 7st	Bu çalışma
S137	1 TEOS : 0,005 TPAOH : 165 H ₂ O : 0,095NaOH	100 ^o C, 9st	Bu çalışma
S135	1 TEOS : 0,005 TPAOH : 165 H ₂ O : 0,095NaOH	100 ^o C, 16st	Bu çalışma

4.2.5 MFI nanotabaka kaplanmış desteklerin silika sollar ile kaplanarak filmin boşluklarının kapatılması ve karakterizasyonu

Nanotabakalar ile gözenekli destek üzerine oluşturulan filmin sürekli olması gerekir. Süreklilik ikincil kristal büyümesi ile veya parçacık boyutu çok küçük olan organosilika

sollar ile kaplanarak filmdeki boşlukların kapatılması ile sağlanabilir. Nanotabaka kaplı desteklere organosilika sollar ile kaplama işlemi daldırma – çıkarma kaplama metodu ile yapılmıştır. Kullanılan MT solu; MTES ve TEOS alkoksitleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırlanan organik-inorganik silika soludur, de Vos vd.'nin (1999) çalışmasında yer alan molar oranlardadır. BTESE solu, BTESE, etil alkol, nitrik asit ve deiyonize su içermektedir. DT solu ise DTES-TEOS-Etil alkol polimerik soludur. Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5 'de sırasıyla sol kompozisyonları ve silika sollar ile yapılan kaplamalar belirtilmiştir. Kaplama Jeol 2100F 200kV RTEM cihazı ile karakterize edilmiştir.

Çizelge 4.4 Kullanılan Solların Kompozisyonlar

Sol	Mol Oranları	Alkoksit
MT-1	1Si:3,8EtOH:0,085H ⁺ :6,4H ₂ O	1MTES:1TEOS
BTESE	1Si:10,49EtOH:0,1H ⁺ :3,12H ₂ O	BTESE
DT-1	1Si:6,36EtOH:0,08H ⁺ :3H ₂ O	1TEOS:1DTES

Çizelge 4.5 Organosilika sollar ile film hataları giderilen membranlar

Kaplama kodu	Kullanılan destek	Organosilika kaplama	Kaplama katman sayısı
S13	S200	0,2M MT-1	2
S24	S400	0,05M MT-1	1
S25	S400	0,05M DT-1	1
S39	S400	0,01M MT-1	1
S43	S400	0,01M BTESE	1
S46	S200 + γ Al ₂ O ₃	0,005M BTESE	1
S54	S400 + (2 kat) γ Al ₂ O ₃	0,005M BTESE	2
S55	S200 + γ Al ₂ O ₃	0,005M BTESE	1
S56	S200 + γ Al ₂ O ₃	0,005M DT-1	1
S57	S200 + γ Al ₂ O ₃	0,005M BTESE	1
S58	S200 + γ Al ₂ O ₃	0,005M DT-1	1

Çizelge 4.5 Organosilika sollar ile film hataları giderilen membranlar (devam)

S59	S200 + γ Al ₂ O ₃	0,005M BTESE	1
S60	S200 + γ Al ₂ O ₃	0,005M DT-1	1
S61	S400 + (2 KAT) γ Al ₂ O ₃	0,005M BTESE	2
S62	S400 + (2 KAT) γ Al ₂ O ₃	0,005M DT-1	2
S63	S400 + (2 KAT) γ Al ₂ O ₃	0,005M BTESE	2
S64	S400 + (2 KAT) γ Al ₂ O ₃	0,005M DT-1	2
S65	S400 + (2 KAT) γ Al ₂ O ₃	0,005M BTESE	2
S66	S400 + (2 KAT) γ Al ₂ O ₃	0,005M DT-1	2
S79	S400	0,005M DT-1	1
S91	S400	0,005M BTESE	1

4.2.6 Karışık Matris MFI-Organosilika sollarının hazırlanması ve karakterizasyonu

BTESE-MFI (1) solunun hazırlanması için aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

- BTESE polimerik solu yukarıda verilen molar orana uygun şekilde hazırlanmış olup etil alkol ile 0,1 M'e seyreltilmiştir ve seyreltilen bu soldan 10 ml alınıp üzerine kütlece % 0,3 MFI eklenmiştir.

BTESE-MFI (2) solunun hazırlanması için aşağıdaki adımlar izlenmiştir:

- BTESE polimerik solu yukarıda verilen molar orana uygun şekilde hazırlanmış olup etil alkol ile 0,15 M'e seyreltilmiştir ve üzerine kütlece % 0,5 MFI eklenmiştir.

Hazırlanan organosilika + MFI solları aıt molar oranları Çizelge 4.6'de verilmiştir. Hazırlanan membranlar yüksek çözünürlüklü SEM ve FIB - Zeiss EVO 40 cihazı ile karakterize edilmiştir.

Çizelge 4.6 Hazırlanan organosilika + MFI solları aıt molar oranları

Sol	Mol Oranları	Alkoksit	Membran
BTESE+MFI(1)	1Si:10,49EtOH:0,1H ⁺ :3,12H ₂ O+%0,3 MFI (%küttelece)	BTESE	T107, T108, T109, T110
BTESE+MFI(2)	1Si:10,49EtOH:0,1H ⁺ :3,12H ₂ O+%0,5 MFI (%küttelece)	BTESE	T111, T112, T113

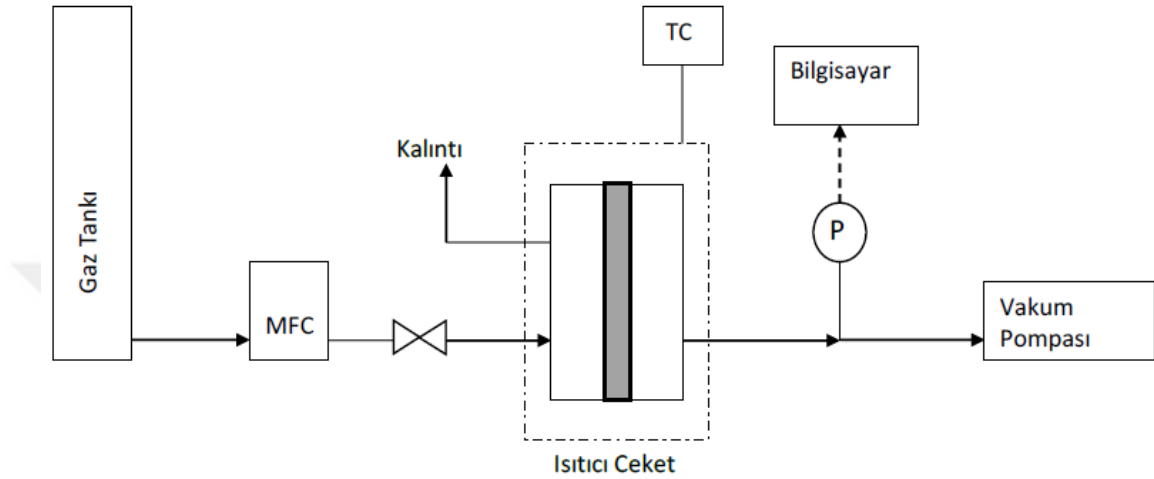
4.2.7 Membran performanslarının test edilmesi

4.2.7.1 Gaz geçirgenlik test sistemi

Gaz geçirgenlik test sisteminde membranların gaz geçirgenlik ve ayırım performansları belirlenmiştir. Sistemde süzüntü tarafı negatif basınç değerlerine alınır ve besleme tarafına gaz beslemeye başlanır, süzüntü tarafının basınç yükselmesi takip edilir (Şekil 4.11).

Tek gaz geçirgenlik sisteminde membranların hidrojen (H₂), helyum (He), Azot (N₂), karbondioksit (CO₂), propilen (C₃H₆), propan (C₃H₈) geçirgenlikleri membran hücrelerinin sıcaklığını kontrol edebilen ısıtıcı ceket yardımıyla farklı sıcaklıklarda (30-150 °C) incelenmiştir. Kullanılan tek gaz geçirgenlik sistemleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Her iki sistemde de yürütücü kuvvet olarak basınç farkı kullanılmaktadır ve sıcaklık kontrollüdür, fakat Şekil 4.11'de verilen sistemde besleme ve süzüntü arasındaki basınç farkı, süzüntü tarafından uygulanan vakum ile sağlanmaktadır. Besleme tarafındaki gazın süzüntü tarafına geçmesine bağlı olarak yükselen basınç değerinin zamana bağlı değişimi gaz geçirgenlik değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Geçirgenlik denklemi Eşitlik 4.1'de verilmiştir. Şekil

4.11’de verilen sabit hacim-değişken basınç membran test sistemi membranların geçirgenlik değerlerinin belirlenmesinde, Şekil 4.12’de verilen sabit basınç-değişken hacim membran test sistemi daha yüksek geçirgenlik değerlerine sahip makrogözenekli destekler için kullanılmıştır.



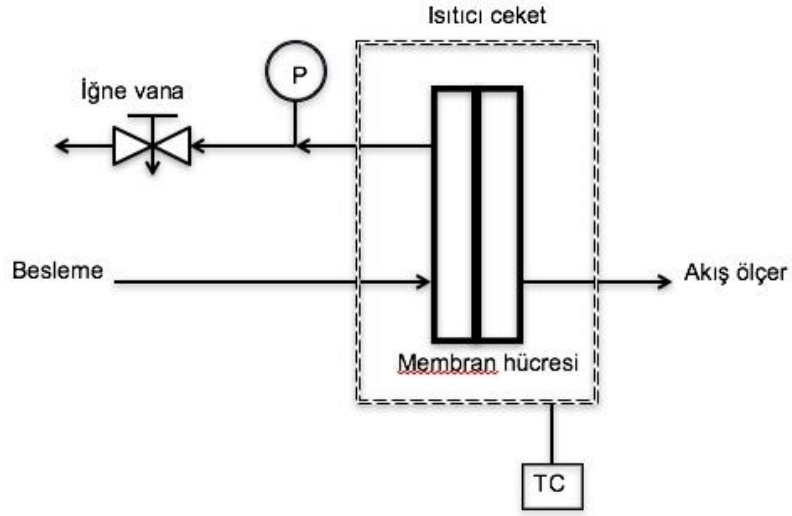
Şekil 4.11 Gaz geçirgenlik test sistemi
(MFC: Kütle akış kontrol cihazı, P: Basınç ölçer, TC: Sıcaklık kontrol cihazı)

Geçirgenlik değeri;

$$P_i = \frac{F_i}{A \cdot \Delta P} \quad (4.1)$$

Eşitlikte P_i , i gazının geçirgenlik değeri ($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$), F_i molar akış hızı (mol s^{-1}), A membran alanı (m^2) ve ΔP ise transmembran basıncı (Pa) dır.

Şekil 4.12’de gösterilen test sisteminde; membranın besleme akımı 1 ile 3 bar arasında basınç değerlerine ayarlanmış ve gaz geçirgenlik değerleri süzüntü akış hızının ölçülmesi ile belirlenmiştir.



Şekil 4.12 Sabit basınç - değişken hacim membran test sistemi

4.2.7.2 Buhar geçirgenlik sistemi

Buhar geçirgenlik sistemi, ısı kontrollü buhar üretici içerisinde sıvı fazda bulunan maddenin buhar faza geçirilerek taşıyıcı gaz (He) yardımı ile membrana iletilmesi temeli ile çalışır. Bu sistemde taşınım mekanizması membranın iki tarafındaki derişim farkına dayanır. Membranın süzüntü tarafına geçen buhar taşıyıcı gaz (He) yardımı ile gaz kromatografi (GC) cihazına aktarılır ve membranın geçirgenlik değerleri belirlenir. Bu sistemde argon (Ar) gazı GC'nin kalibrasyonu için kullanılmaktadır. Buhar geçirgenlik sistemi Şekil 4.13'de verilmiştir.

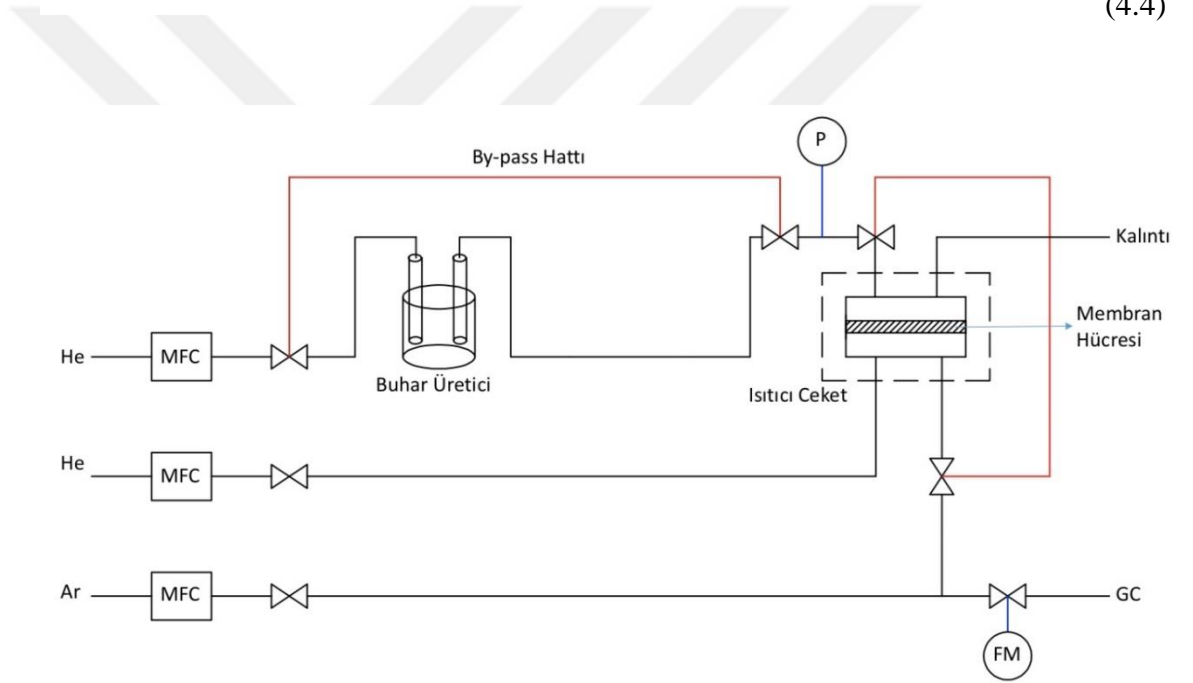
Sistemde gaz - buhar taşıyan bütün hatlar yoğuşmayı engellemek için ısıtıcı bantlar ile ısıtılmaktadır. Farklı sıcaklıklarda membran geçirgenliklerinin belirlenebilmesi için membran ısıtıcı ceket yardımıyla ısıtılmaktadır. Farklı derişimlerde etanol-su çözeltileri yardımıyla GC (gaz kromatografi) sisteminde kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon eğrisi eşitliği ile elde edilen besleme ve süzüntü akışlarının alanlarından % derişim hesaplanmıştır. GC kalibrasyon grafikleri EK 1'de verilmiştir. Sistemde membranların performansının belirlenmesi için kütlece yüzde 5 ve yüzde 95 etil alkol içeren karışım kullanılmıştır. Etanol ve su geçirgenlik değerleri ($\text{mol/m}^2\text{sPa}$) besleme ve

süzüntünün kısmi basınçları yardımıyla Eşitlik 4.2 ve 4.3 ile hesaplanmıştır. Etanol-su ayırım faktörü ise Eşitlik 4 ile hesaplanmıştır.

$$Geçirgenlik_{EtOH} = \frac{Ak1_{EtOH}}{(P_{Besleme,EtOH} - P_{Süzüntü,EtOH})} \quad (4.2)$$

$$Geçirgenlik_{Su} = \frac{Ak1_{Su}}{(P_{Besleme,Su} - P_{Süzüntü,Su})} \quad (4.3)$$

$$\alpha = \frac{(P_{EtOH}/P_{Su})_{Süzüntü}}{(P_{EtOH}/P_{Su})_{Besleme}} \quad (4.4)$$



Şekil 4.13 Buhar geçirgenlik sistemi

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

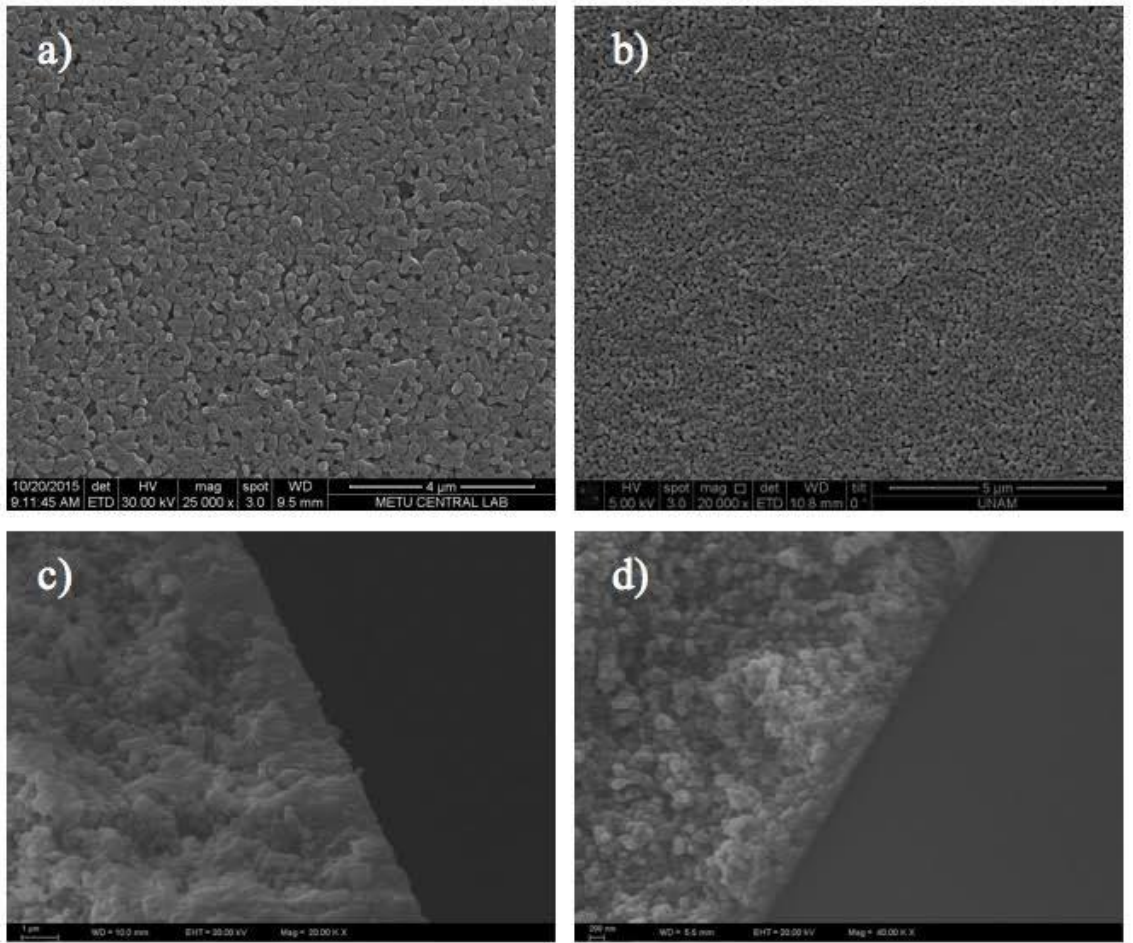
Bu bölümde üretilen gözenekli desteklerin, sentezlenen çok tabakalı MFI yapılarının, nanotabaka kaplamaların ve kaplanan desteklerin membrana dönüştürülmüş yapıların karakterizasyonu incelenmiş ve sonuçlar tartışılmıştır. Üretilen gözenekli destekler SEM, ve civa porozimetre kullanılarak karakterize edilmiş ve gaz geçirgenlik özellikleri belirlenmiştir. Çok tabaka ve nanotabaka MFI yapıları için SEM, XRD, TEM analizleri yapılmıştır. Nanotabaka kaplamaları için SEM ve FIB analizleri yapılmıştır. İkincil büyüme yapılan ve organosilika sollar ile hazırlanan membranlar gaz geçirgenlik sisteminde, buhar geçirgenlik sisteminde test edilmiş ve sonuçları tartışılmıştır. Membranların SEM, FIB-SEM görüntüleri incelenmiş ve sonuçları verilmiştir.

5.1 Gözenekli Destek Karakterizasyonu

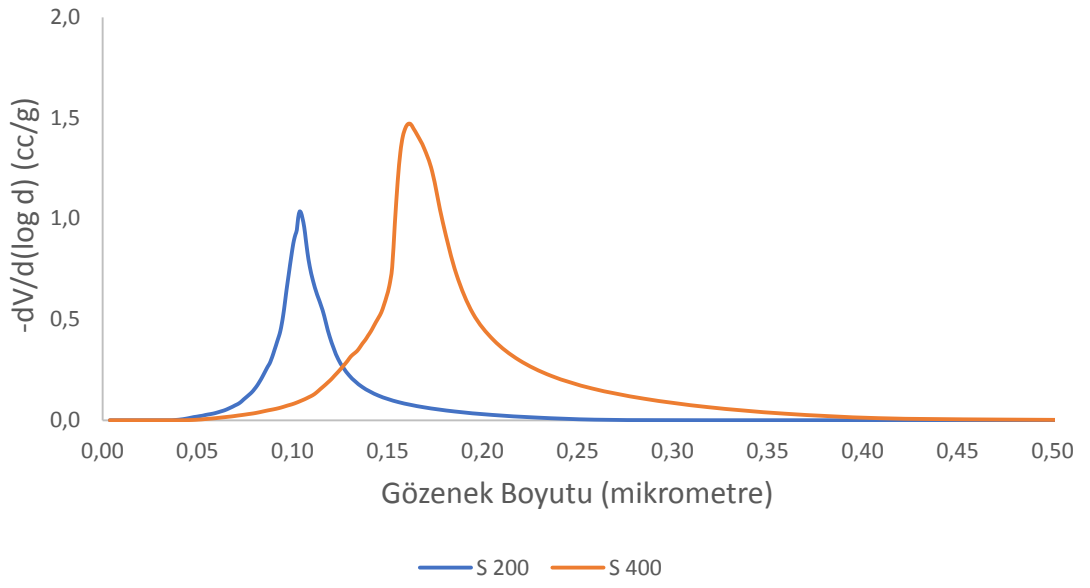
Hazırlanan gözenekli desteklerin her noktasında aynı özelliği göstermesi için elektrostatik olarak kararlı süspansiyon kullanılmıştır. Destek yüzeyi ne kadar pürüzsüz ise destek üzerine oluşturulacak film membranda o kadar sorunsuz olacaktır. Şekil 5.1'de üretilen ortalama parçacık boyut dağılımı 200 nm olan AKP – 50 ile hazırlanan S200 ve ortalama parçacık boyut dağılımı 600 nm olan CR6 ile hazırlanan S400 desteklerinin yüzey ve kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Hazırlanan desteklerin yüzey görüntüleri destek yüzeylerinin hatasız ve en düşük pürüzlülüğe sahip olduğunu göstermektedir. Parçacık büyüklüğüne bağlı olarak, paketlenmenin S200 desteği için daha sıkı olduğu gözlemlenmektedir. Bu nedenle gaz (He) geçirgenlik değerleri S200 desteği için S400'e kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir S200 desteğinin gözenek boyutu küçük olduğu için basınç değişimi geçirgenliği etkilememiştir geçirebileceği azami akı değeri $1,7 \times 10^{-6}$ mol/(m²-s-Pa) olarak bulunmuştur, S400 desteği basınçla artan bir geçirgenlik profil göstermiştir (Şekil 5.3).

Örneğin 2 mm kalınlığındaki S400 desteği için He geçirgenlik değeri 5×10^{-6} mol/(m²sPa) iken S200 desteği için $1,3 \times 10^{-6}$ mol/(m²sPa) ölçülmüştür. S400 desteğinin gaz direnci S200 e göre yaklaşık 3 kat daha azdır, bu durum S400 ün gözenek boyutlarının daha büyük olması ve gözenekliliğinin daha fazla olması ile açıklanabilir.

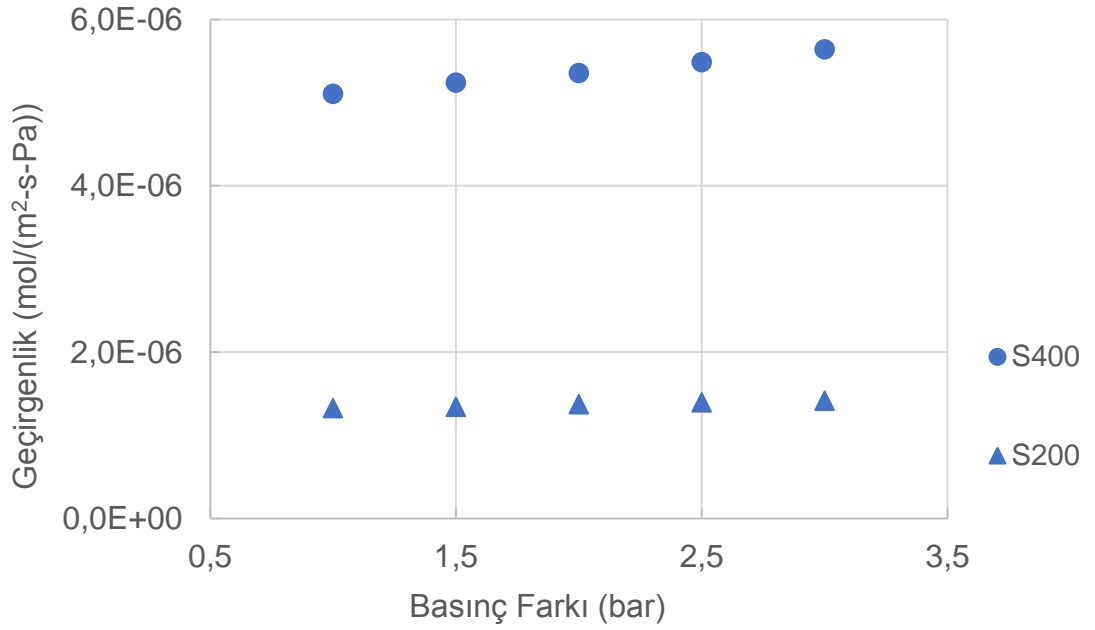
S400 ve S200 destekleri için civa porozimetre sonuçları incelendiğinde, S400 desteğinin yüzde 30 gözenekliliğe sahip olduğu ve yaklaşık gözenek büyüklüğünün de 160 nm olduğu, S200 desteğinin ise yüzde 25 gözenekliliğe ve yaklaşık 100 nm gözenek büyüklüğüne sahip olduğu görülmüştür sonuçlar Şekil 5.2’de verilmiştir. Her iki destek yapısının He, N₂, CO₂ geçirgenlik değerlerinin geçirgenlik değerleri Şekil 5.4’de verilmiştir. Destek malzemeleri için ölçülmüş olan He geçirgenlik değerlerinin 10⁻⁶ mol/(m²sPa) mertebesinde olması destek malzemelerinin membran için direncinin az olduğunu göstermiştir.



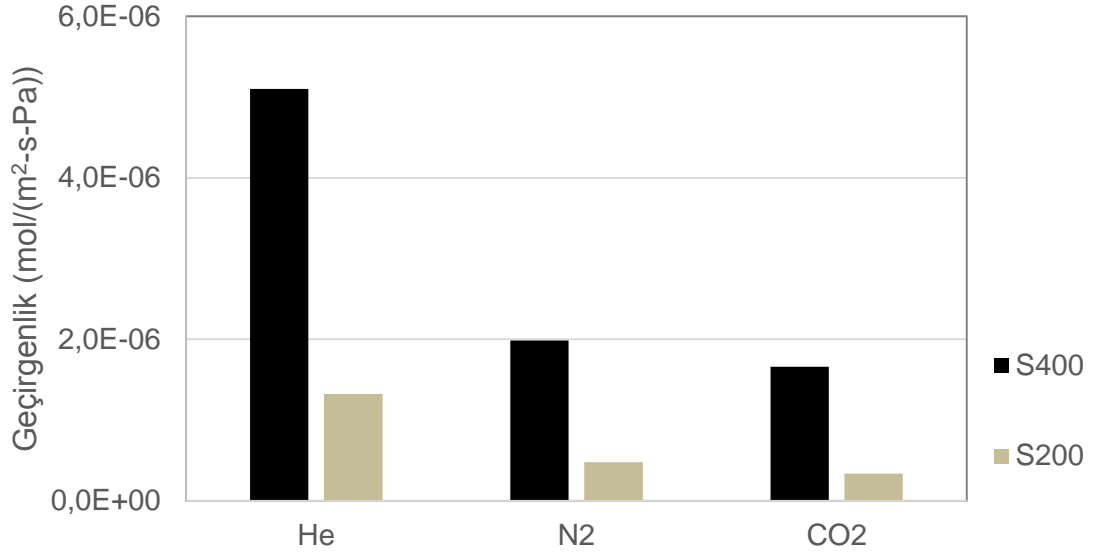
Şekil 5.1 S400 desteğine ait yüzey (a) ve kesit (c), S200 desteğine ait yüzey (b) ve kesit (d) SEM görüntüleri



Şekil 5.2 S 200 ve S 400 desteklerinin civa porozimetre ile yapılan analize ait parçacın boyut dağılımı grafiği



Şekil 5.3 S200 ve S400 desteklerinin He geçirgenlikleri

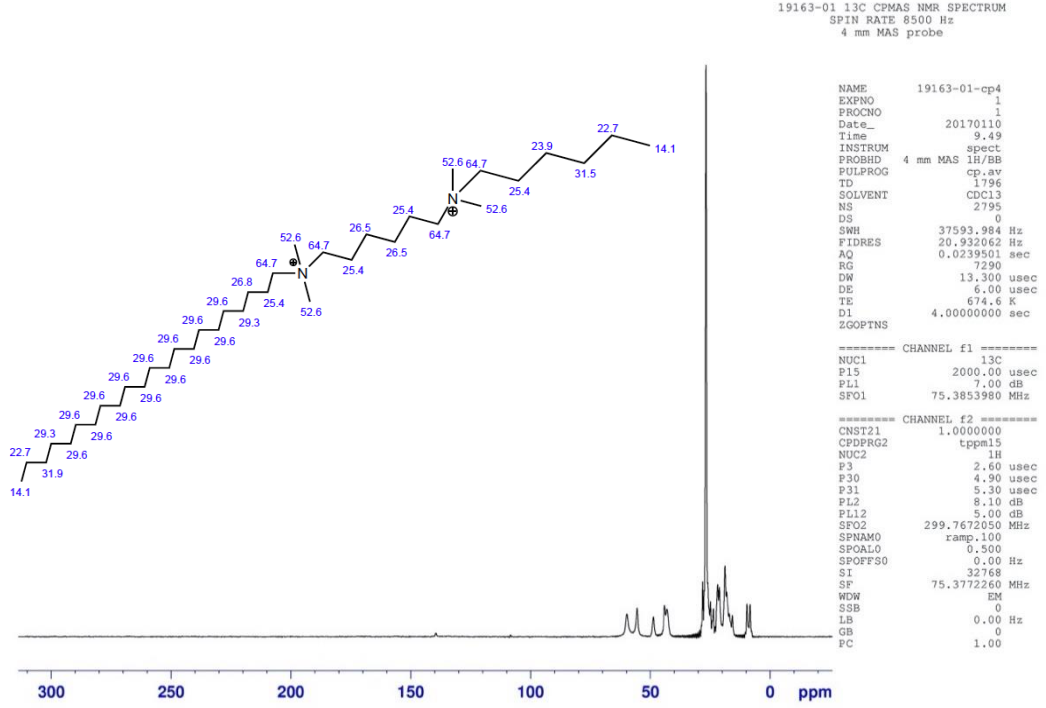


Şekil 5.4 S200 ve S400 destekleri için He, N₂, CO₂ geçirgenlik değerleri

5.2 Nanotabaka Karakterizasyonu

5.2.1 Organik yapı yönlendirici ajan (OSDA)

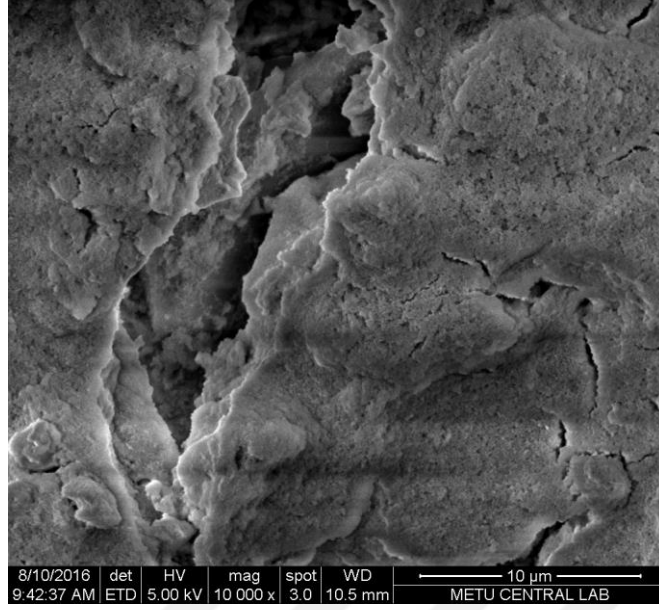
Hazırlanan organik şablon molekülünün ¹³C Nüklüer Manyetik Rezonans (NMR) spektrokopisi Şekil 5.5’de verilmiştir. C₂₂₋₆₋₆ organik şablon molekülünün NMR pikleri beklenen NMR pikleri ile uyumlu bulunmuştur. Organik şablon molekülünün yapısında bulunan amin grupları, geleneksel MFI kristal yapısının oluşumuna neden olan Tetrapropil amonyum görevinde MFI kristalinin yanal düzlemde kristalizasyonuna neden olurken uzun polimer zincirleri kristalin dik düzlemde büyümesine engel olmaktadır (Choi vd. 2009).



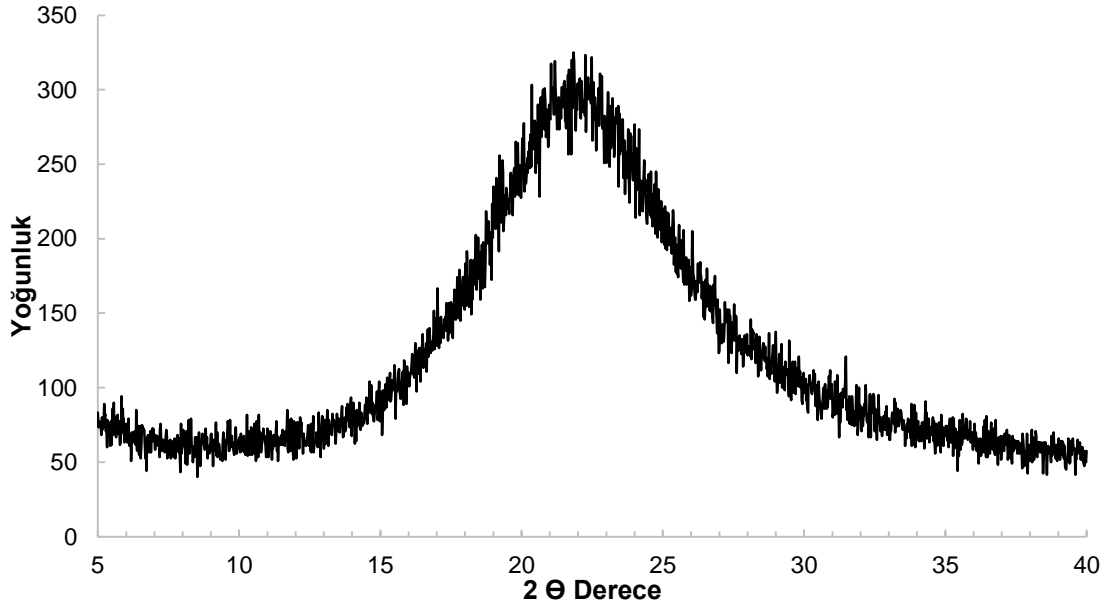
Şekil 5.5 OSDA ¹³C-NMR sonucu

5.2.2 Çok tabakalı MFI karakterizasyonu

Sentezlenen çok tabakalı ML-1 kristalinin SEM görüntüsü Şekil 5.6'da verilmiştir. Sentezin etkin karışma sağlanamadığı için başarılı gerçekleşmediği ve MFI çok tabakalı kristallerinin oluşmadığı görülmüştür. Şekil 5.7'de verilen XRD deseninde kristalizasyonun gerçekleşmediği yapının amorf kaldığı görülmüştür. Bu sentez, manyetik bir karıştırıcı üzerinde etüv içerisinde gerçekleştirilmiş olup, bu çalışmanın ardından yapılan sentezlerde döndürmeli bir fırında otoklavlar karıştırılarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir.



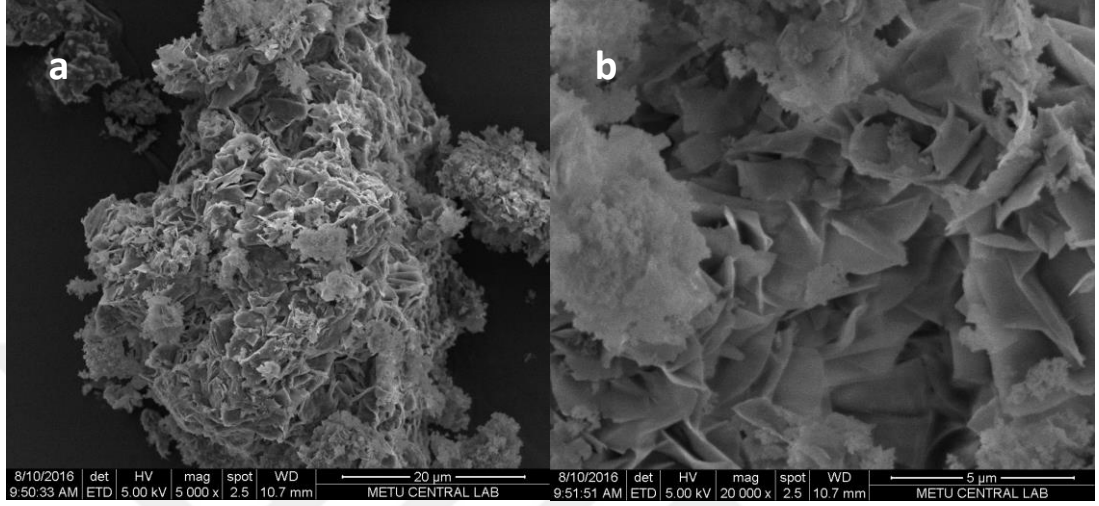
Şekil 5.6 ML-1 sentezinin SEM görüntüsü



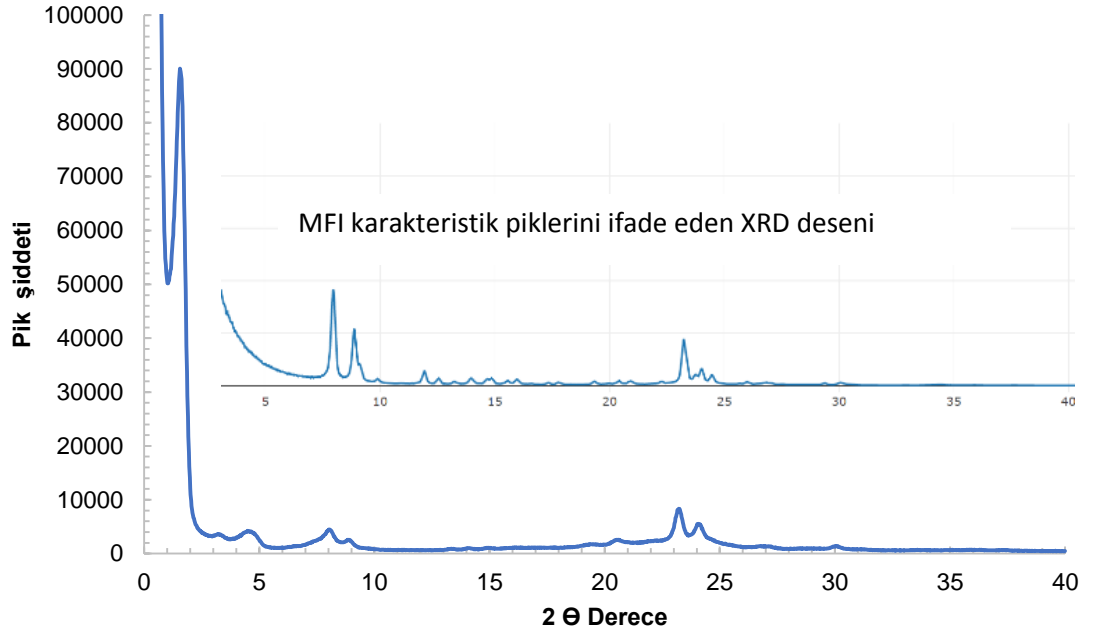
Şekil 5.7 ML-1 sentezinin XRD sonucu

Molar kompozisyonu ve sentez koşulları verilen ML-2 çok tabakalı MFI yapılarının SEM görüntüleri Şekil 5.8'de verilmiştir. Kristallerin iyi yıkanmadığı ve organik kirleticilerin yapıda kaldığı gözlenmiştir. Şekil 5.9'da verilen XRD sonucuna göre karakteristik MFI pikleri gözlemlenmiş olup çok tabakalı MFI yapılarının başarı ile

sentezlendiği anlaşılmıştır. Şekil 5.9’da verilen 0,5-5° aralığında elde edilen pikler yapının katmanlı yapının göstergesi olup, 4,9° de gözlemlenen pik, tüm yapıda düzenli Şekilde kristallenmenin gerçekleştiğini göstermektedir (Na vd. 2010).

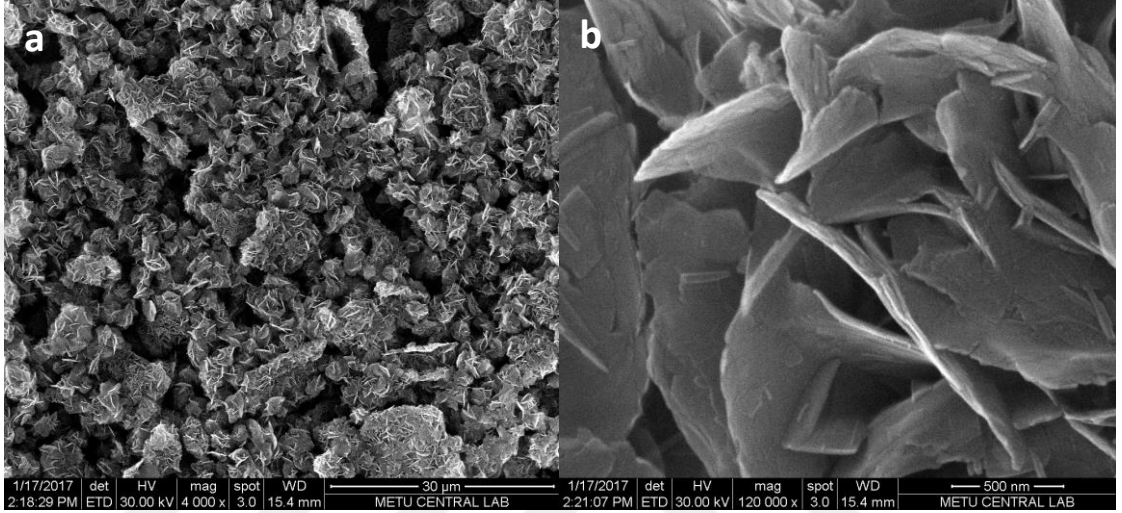


Şekil 5.8 ML-2 çok tabakalı MFI kristalinin SEM görüntüleri, a) 5000 kat büyütme, b) 20000 kat büyütme

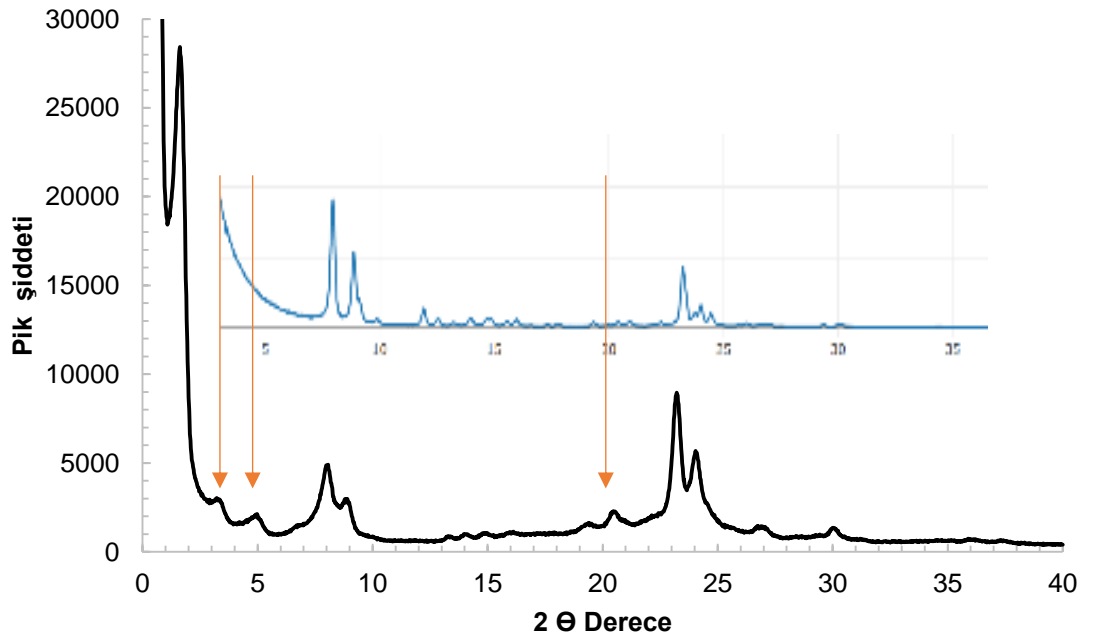


Şekil 5.9 ML-2 kristaline ait XRD deseni

ML-3 çok tabakalı MFI kristallerinin SEM görüntüleri Şekil 5.10'da verilmiştir. İstenilen boy / kalınlık oranına ($2\mu\text{m} / 10\text{ nm}$) sahip kristaller elde edilmiştir. Şekil 5.11'de verilen XRD deseni kristallerin çok tabakalı olduklarını ayrıca göstermektedir.

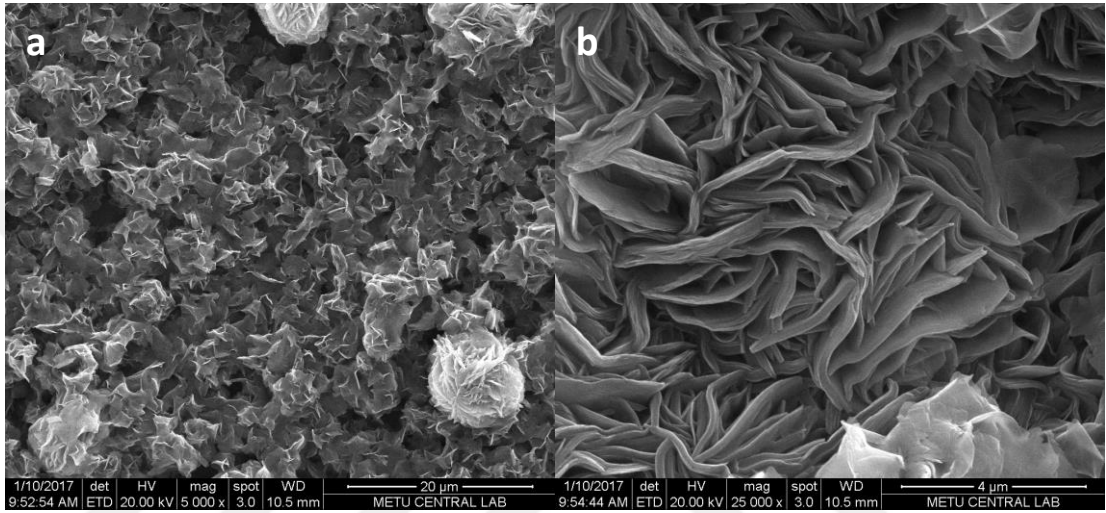


Şekil 5.10 ML-3 kristaline ait SEM görüntüleri, a)4000 kat büyütme, b)120000 kat büyütme

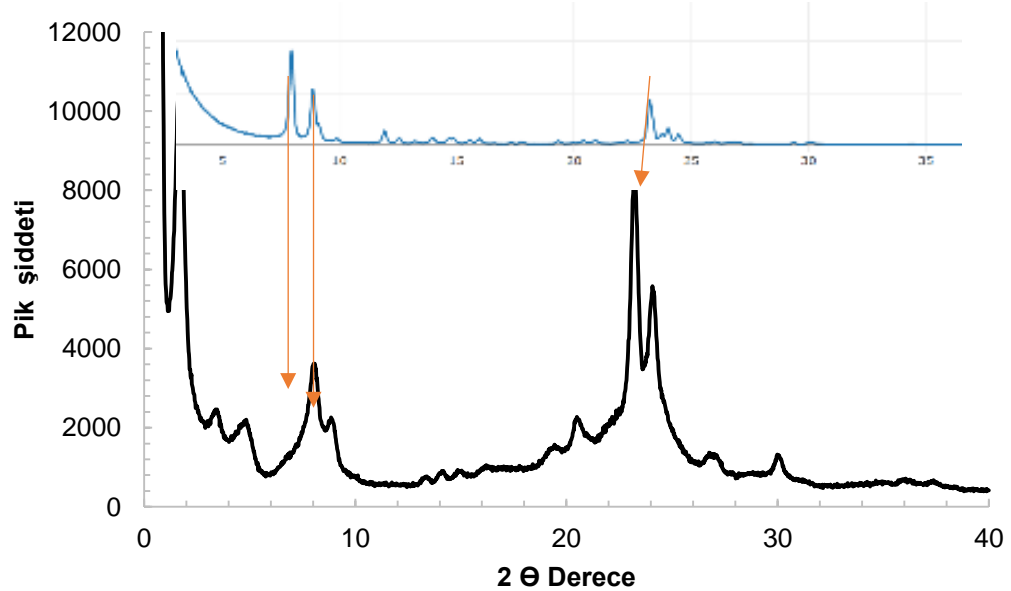


Şekil 5.11 ML-3 kristalinin XRD deseni

ML-4 çok tabakalı MFI kristalinin SEM görüntüleri Şekil 5.12’de de verilmiştir. Çok katmanlı kristallerin birbirleriyle bağlantılı olduğu gözlenmiştir. XRD deseninde 0,5-5° aralığında elde edilen pikler yapının çok tabakalı olduğunu ancak MFI kristal yapısını ifade eden piklerin (kırmızı ok ile belirtilmiştir) daha düşük şiddete sahip olması, katmanlı yapının oluştuğu ancak kristalleşme derecesinin ML-3 naotabakalarına göre düşük olmasının göstergesi olabilir (Şekil 5.13).

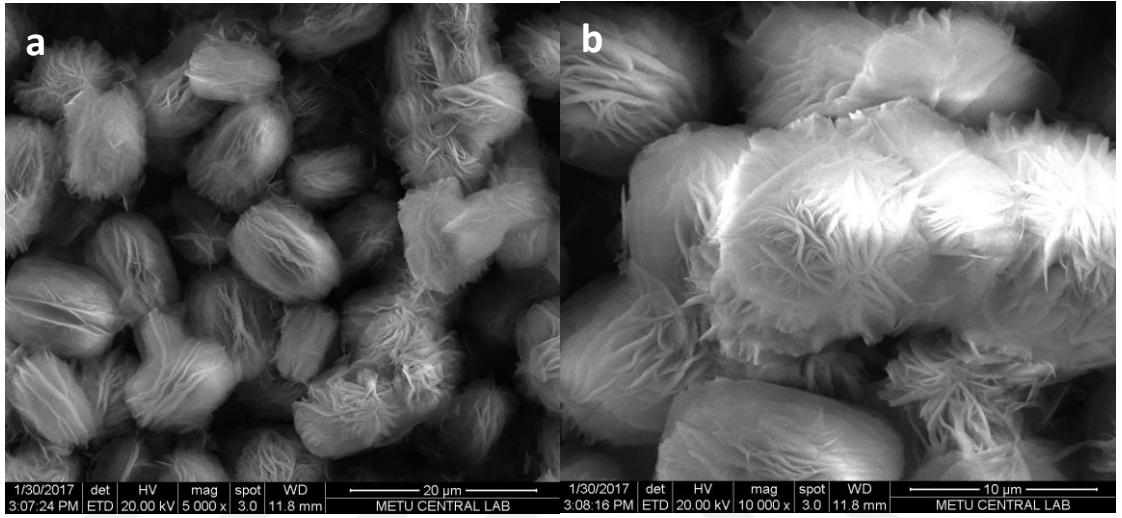


Şekil 5.12 ML-4 kristaline ait SEM görüntüleri, a)5000 kat büyütme, b)20000 kat büyütme

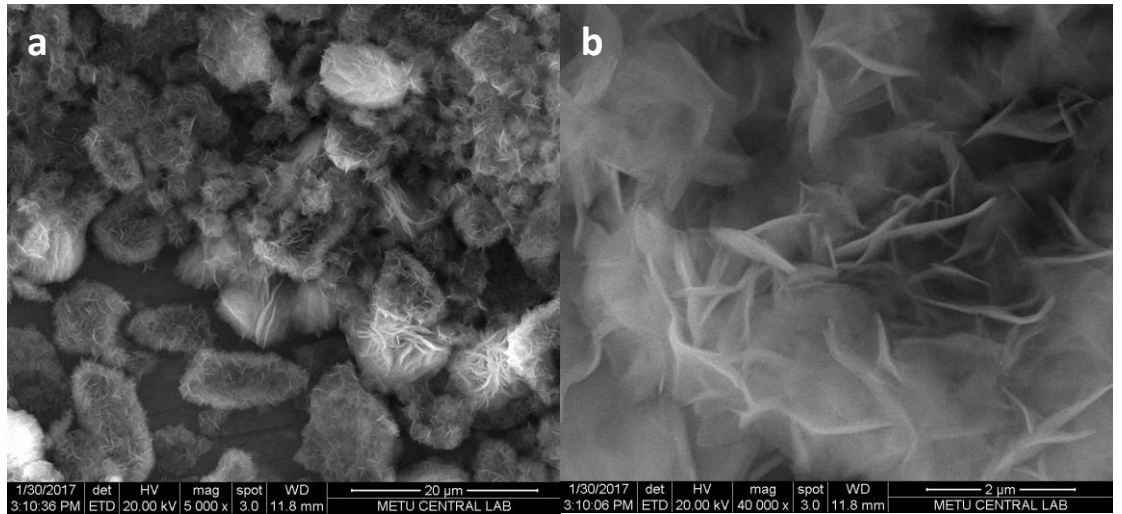


Şekil 5.13 ML-4 kristaline ait XRD deseni

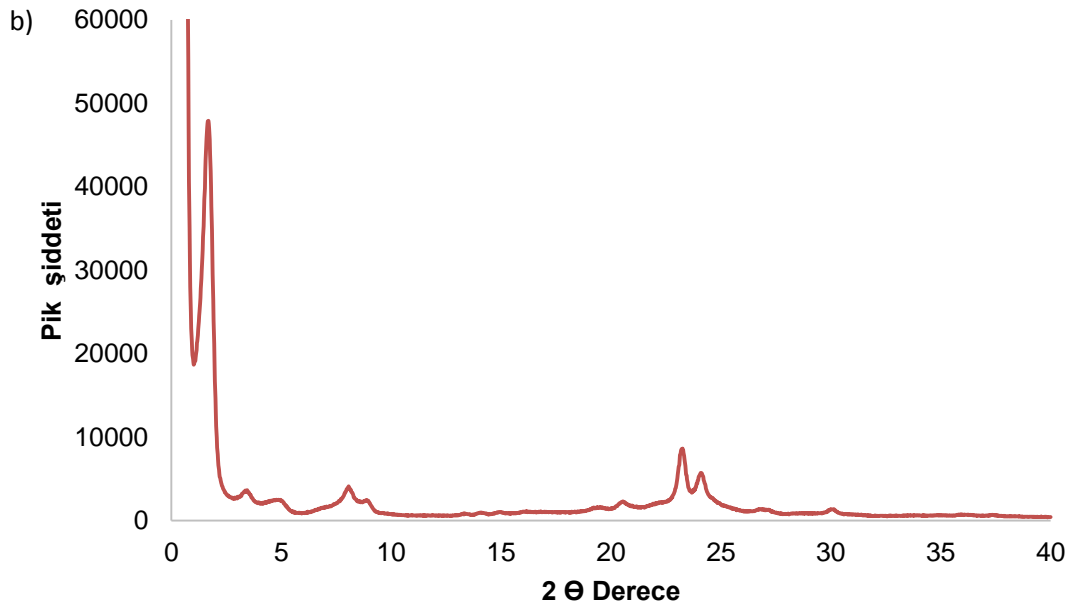
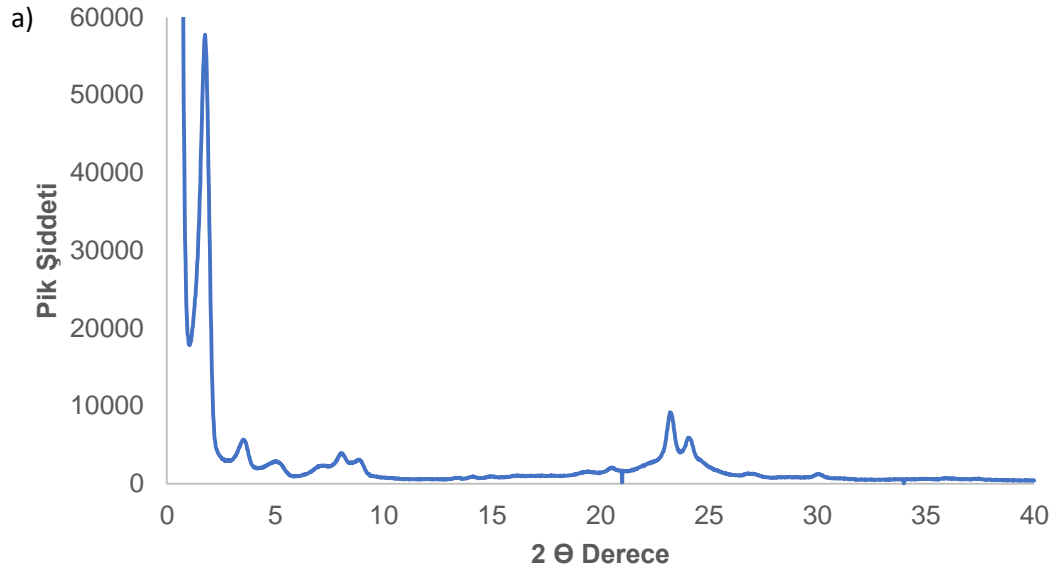
ML-5 ve ML-6 çok tabakalı MFI kristallerinin SEM görüntüleri Şekil 5.14 ve Şekil 5.15’de verilmiştir. Kristallerin istenilen boy / kalınlık oranına sahip olduğu gözlenmiştir. İki kristalin XRD sonuçları da çok tabakalı yapının oluştuğunu göstermektedir, karakteristik çok tabakalı MFI pikleri daha şiddetli görünmektedir (Şekil 5.16). Karakteristik MFI pikleri yanında düşük açı pikleri yapının çok tabakalı MFI yapısı olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5.14 ML-5 kristaline ait SEM görüntüleri, a)5000 kat büyütme, b)10000 kat büyütme



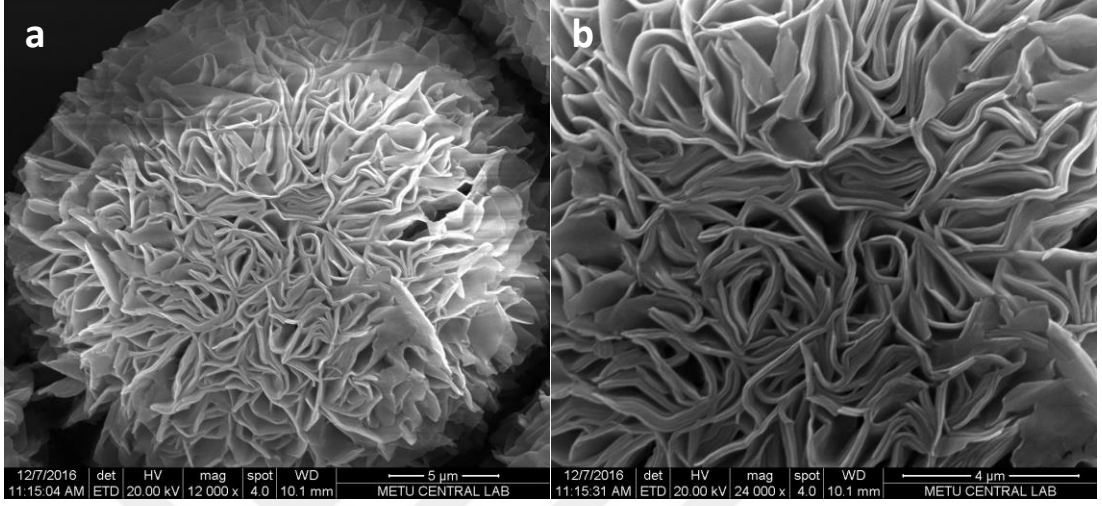
Şekil 5.15 ML-6 kristaline ait SEM görüntüleri, a)5000 kat büyütme, b)40000 kat büyütme



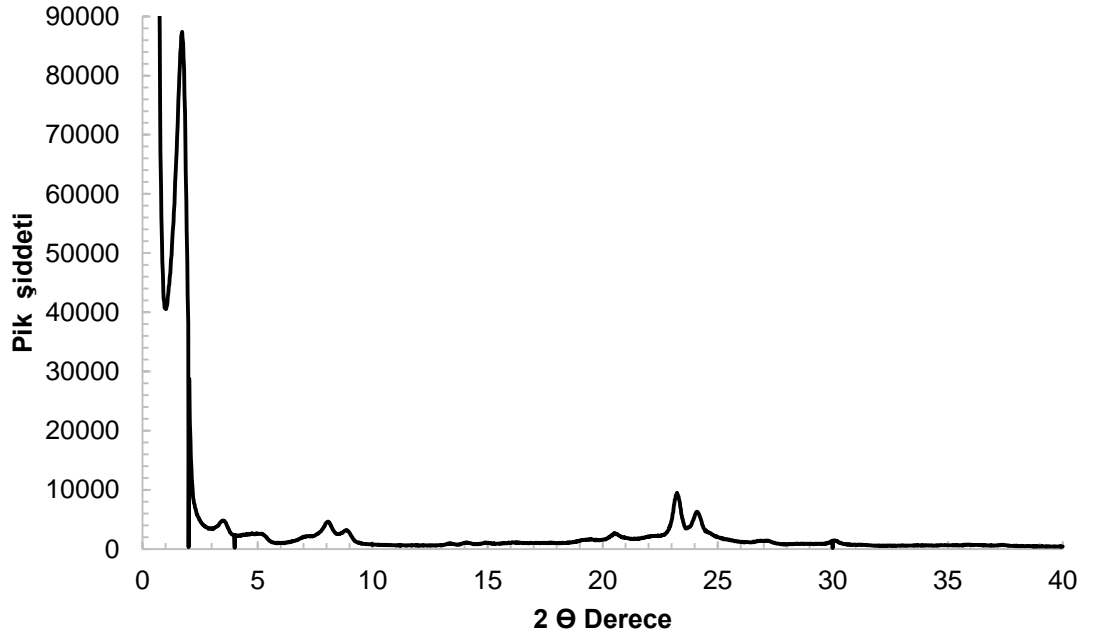
Şekil 5.16 ML-5 (a) ve ML-6 (b) kristalinin XRD desenleri

MAC (Çizelge 4.1’de kompozisyonu ve koşulları verilmiştir) çok tabakalı MFI kristallerinin SEM görüntüleri Şekil 5.17’de verilmiştir. Karıştırma yapılmadan sentezlenen bu kristallerin düzgün şekillere sahip yuvarlak çok tabakalı yapılar olduğu görülmüştür. Düzgün yapılar sahip bu kristallerin kristal yapısının tabakaların çok esnek olması nedeniyle pirana işleminde azalacağı düşünülmüştür. Pirana işlemi sonunda tek tabaka yüksek kristalinitede kararlı MFI kristalleri elde etmenin çok

mümkün olmayacağı sonucuna varılmıştır. Yapının XRD deseni Şekil 5.18’de verilmiştir.



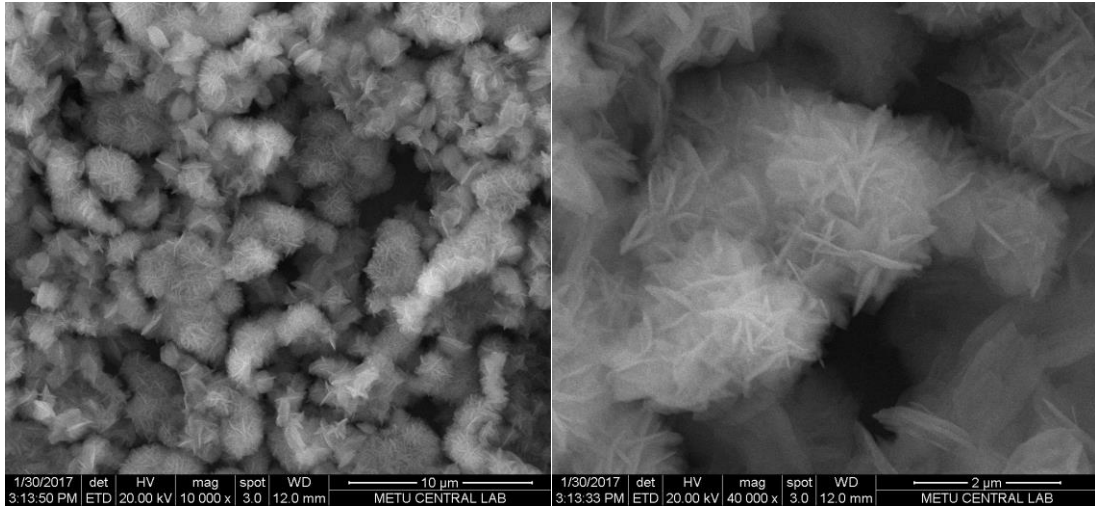
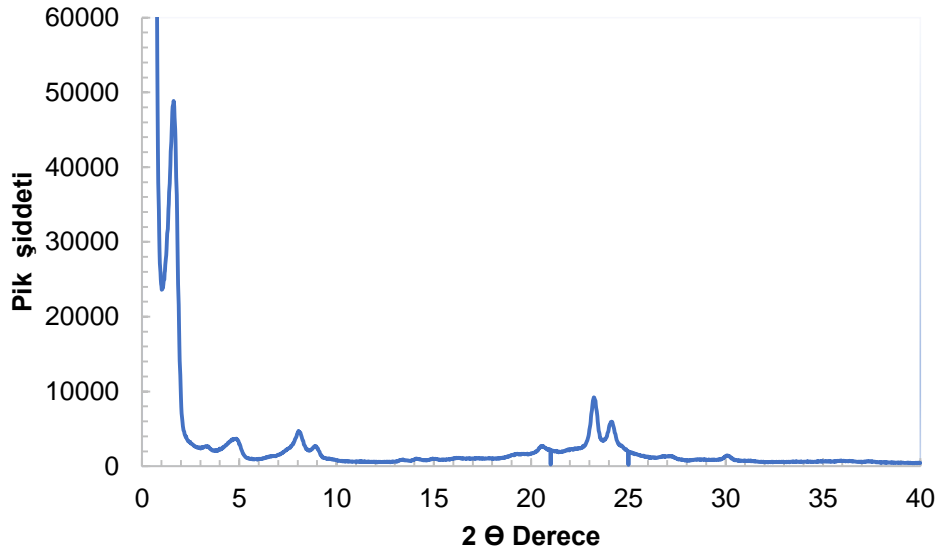
Şekil 5.17 MAC kristaline ait SEM görüntüleri, a)12000 kat büyütme, b)24000 kat büyütme



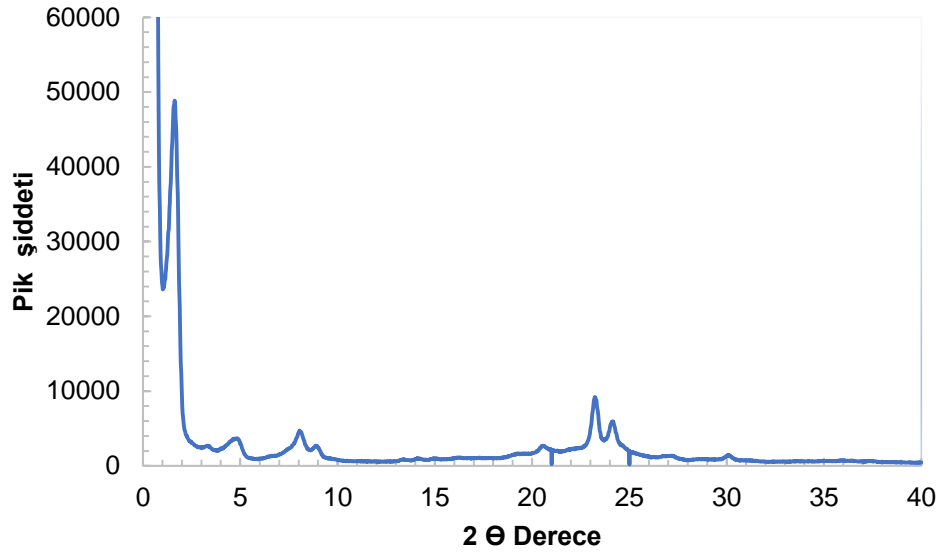
Şekil 5.18 MAC kristaline ait XRD deseni

ML-7 çok tabakalı MFI kristallerinin SEM görüntüleri Şekil 5.19’da verilmiştir. Sentezlenen bu çok tabakalı kristallerin daha ML2-ML6 sentezlere göre boyutlarının

daha küçük olduğu görülmüştür. Sentez kompozisyonunda Na_2SO_4 miktarının azalması ve NaOH miktarının artması çok tabakalı yapıların boyutunun azalmasına neden olmuştur. Aynı kompozisyon kullanılarak hazırlanan çok tabakalı MFI yapılarının boyutlarıyla uyumlu olarak bulunmuştur (Zhang vd. 2016). XRD desenine bakıldığında karakteristik MFI piklerini ve 0-5 derece arasındaki çok tabakalı yapı pikleri görülmektedir (Şekil 5.20).



Şekil 5.19 ML-7 kristaline ait SEM görüntüleri, a)10000 kat büyütme, b)40000 kat büyütme



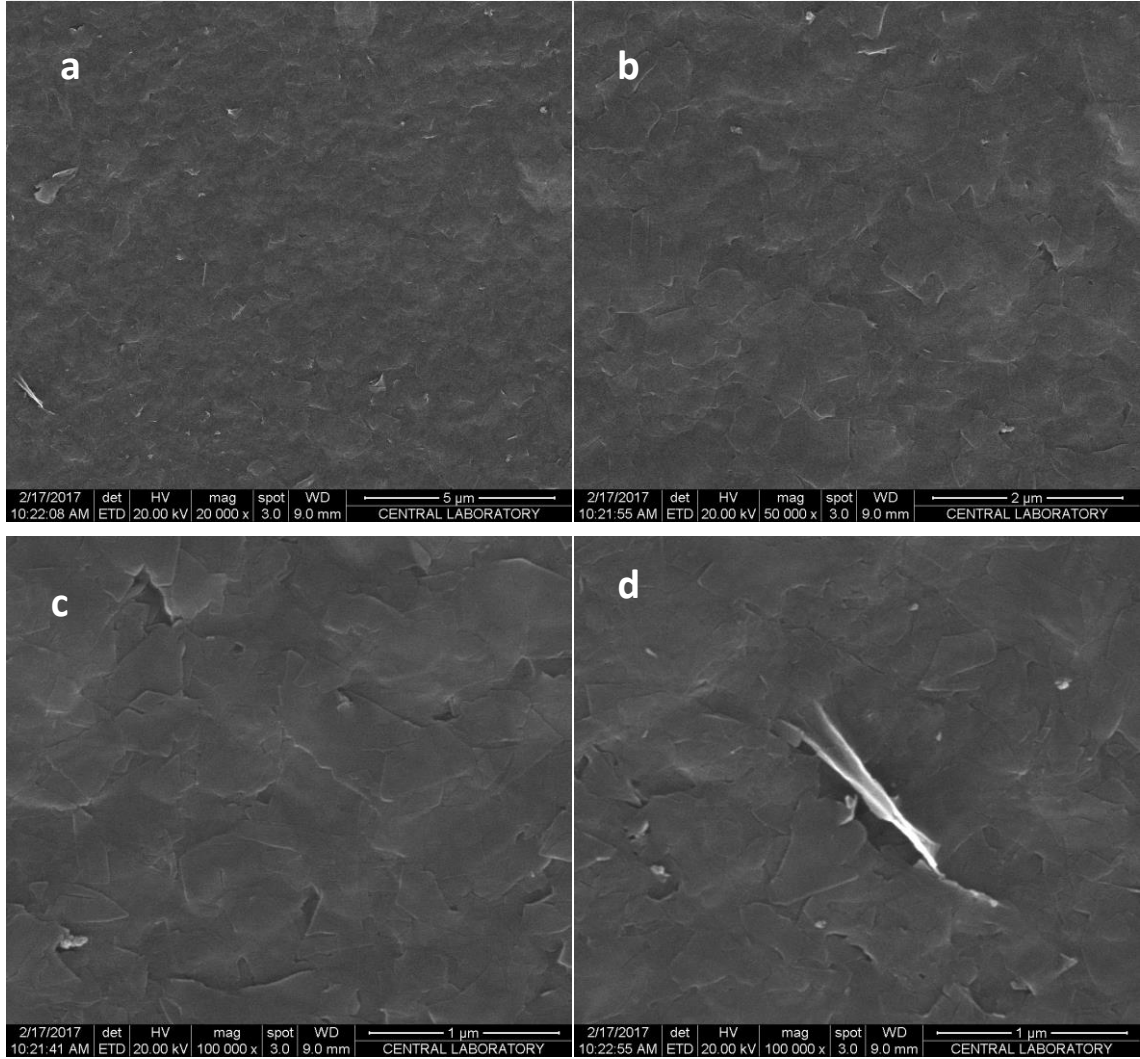
Şekil 5.20 ML-7 kristaline ait XRD deseni

Farklı kompozisyonlarda ve sentez koşullarında çok tabakalı MFI yapıları sentezlenmiştir (Çizelge 4.1). ML-1’de sentez boyunca döndürme işlemi uygulanmamıştır, magnetik karıştırıcı üzerinde sentez gerçekleşmiştir. ML-2,3,4,5,6’da sentez boyunca döndürme uygulanmıştır ve aynı kompozisyon/koşullarda sentezlenmişlerdir. Karakterizasyon sonuçları çok tabakalı yapıların tekrarlanabilir şekilde üretilebildiğini ancak az da olsa kristalinite değerlerinin farklılaştığını göstermiştir. ML7 ise ML-2,3,4,5,6 ile aynı sentez koşullarında hazırlanmasına rağmen kompozisyondaki farklı Na_2SO_4 ve NaOH oranı literatürle uyumlu olarak yapının boyutunun değişmesine neden olmuştur.

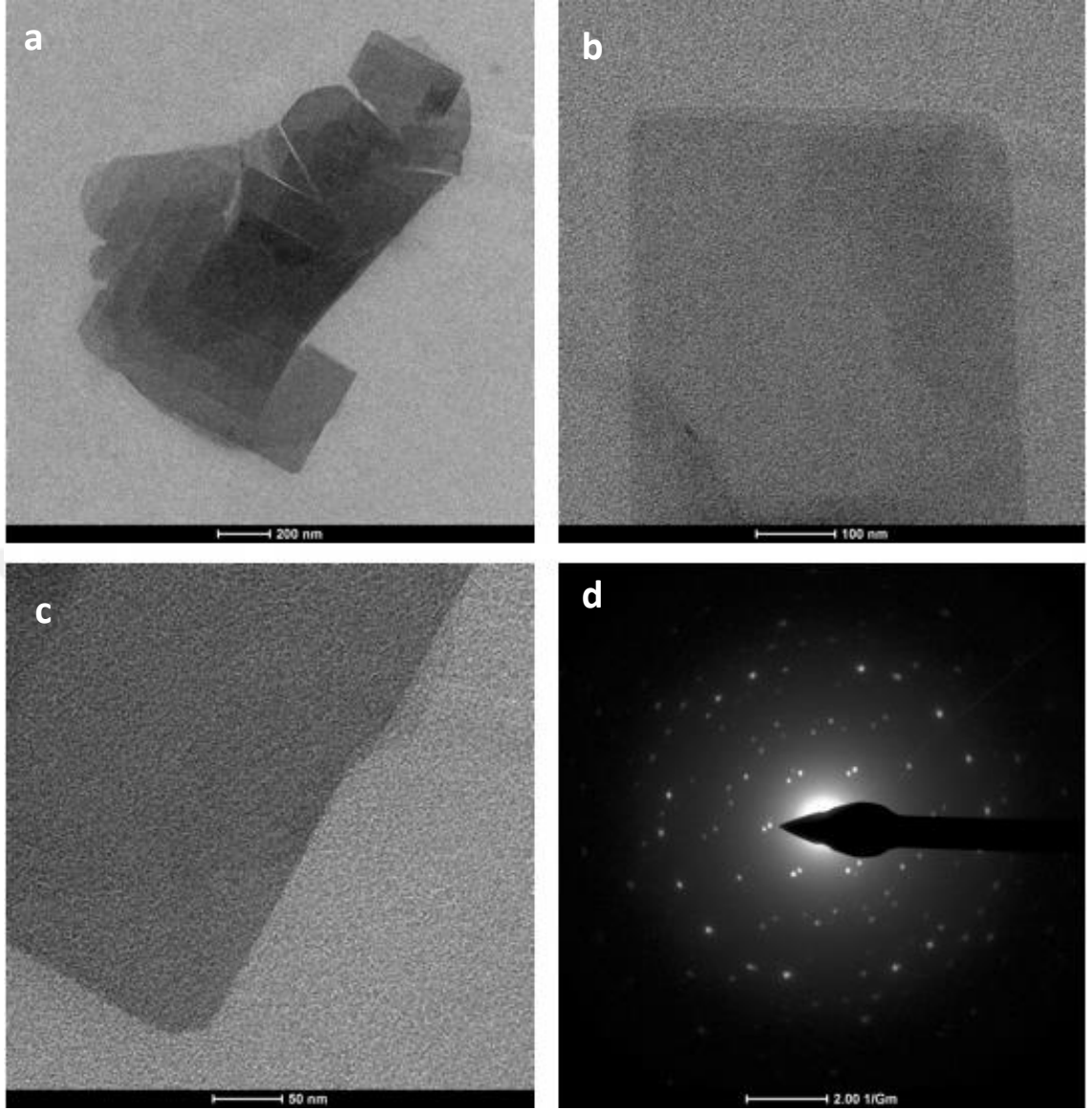
5.2.3 Sentezlenen nanotabakaların karakterizasyonu

Nanotabaka MFI elde etmek için boyutları ve kristalinite değeri daha yüksek olan ML-6 çok tabakalı MFI kristalleri kullanılmıştır. Pirana çözeltisi ile organik bağları koparılan ve tabakalara ayrılan MFI nanotabakaların SEM görüntüsü Şekil 5.21’de verilmiştir. İncelenen görüntülerde tabakaların tam olarak katmanlarına ayrıldığı gözlemlenmiştir. İki defa pirana işlemi uygulanan örnekler için pirana çözeltisi ile işlem sayısı artırılmış ve altıncı uygulamadan sonra nanotabakaların tamamen ayrıldığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca kırılan MFI tabakalarının ultrasonik banyo ve ultrasonik

tip uygulaması ile toplanmanın engellenmesi hedeflenmiştir ve uygulamadan sonra toplanma gözlenmemiştir. Nanotabakaların geçirimli elektron mikroskopu (TEM) sonuçları Şekil 5.22’de verilmiştir. TEM sonuçlarında da nanotabakaların tamamen ayrıldığı ve kristal özelliklerini koruduğu gözlenmiştir (Şekil 5.22 d). Pirana ile exfoliasyon işlemi nanotabakalara bağlanmış uzun organik zincirleri tamamen yok ettiği için hidrofobik davranış gösteren bu organik zincirlerden kurtulan nanotabakaların su içerisinde kolayca dağılmasını sağlamakta ve organik çözücü kullanımını önlemiştir. Ayrıca pirana ile exfoliasyon işlemide çok tabakalı yapılardan ayrılan nanotabakaların kırılması diğer yöntem olan eriyik ekstrüzyona göre daha az olacağı için elde edilen nanotabakaların boy/kalınlık oranı daha büyük olmaktadır (Zhang vd. 2016).

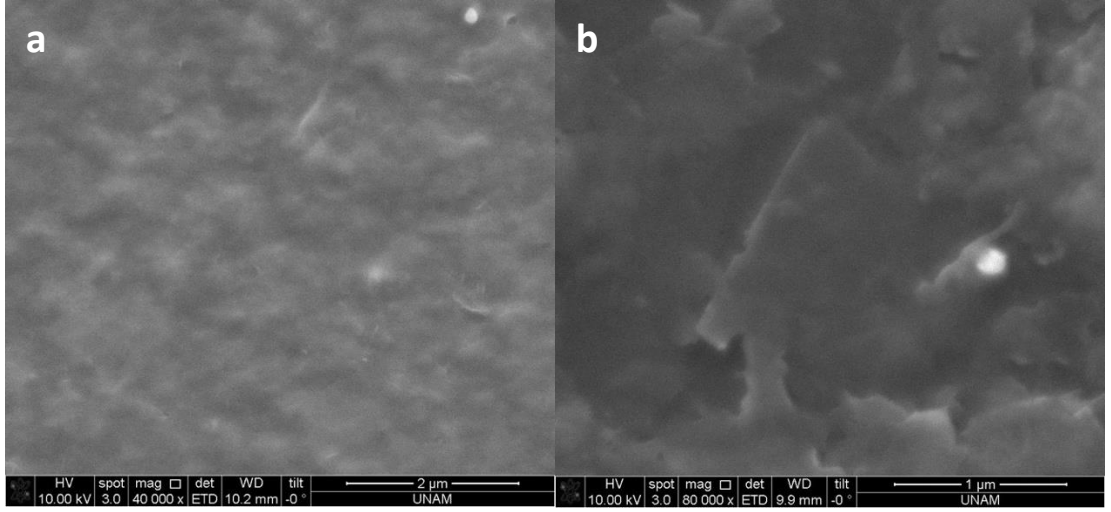


Şekil 5.21 MFI nano tabakalarının SEM görüntüsü, a) 20000 kat, b) 50000 kat, c)100000 kat, d)100000 kat büyütme

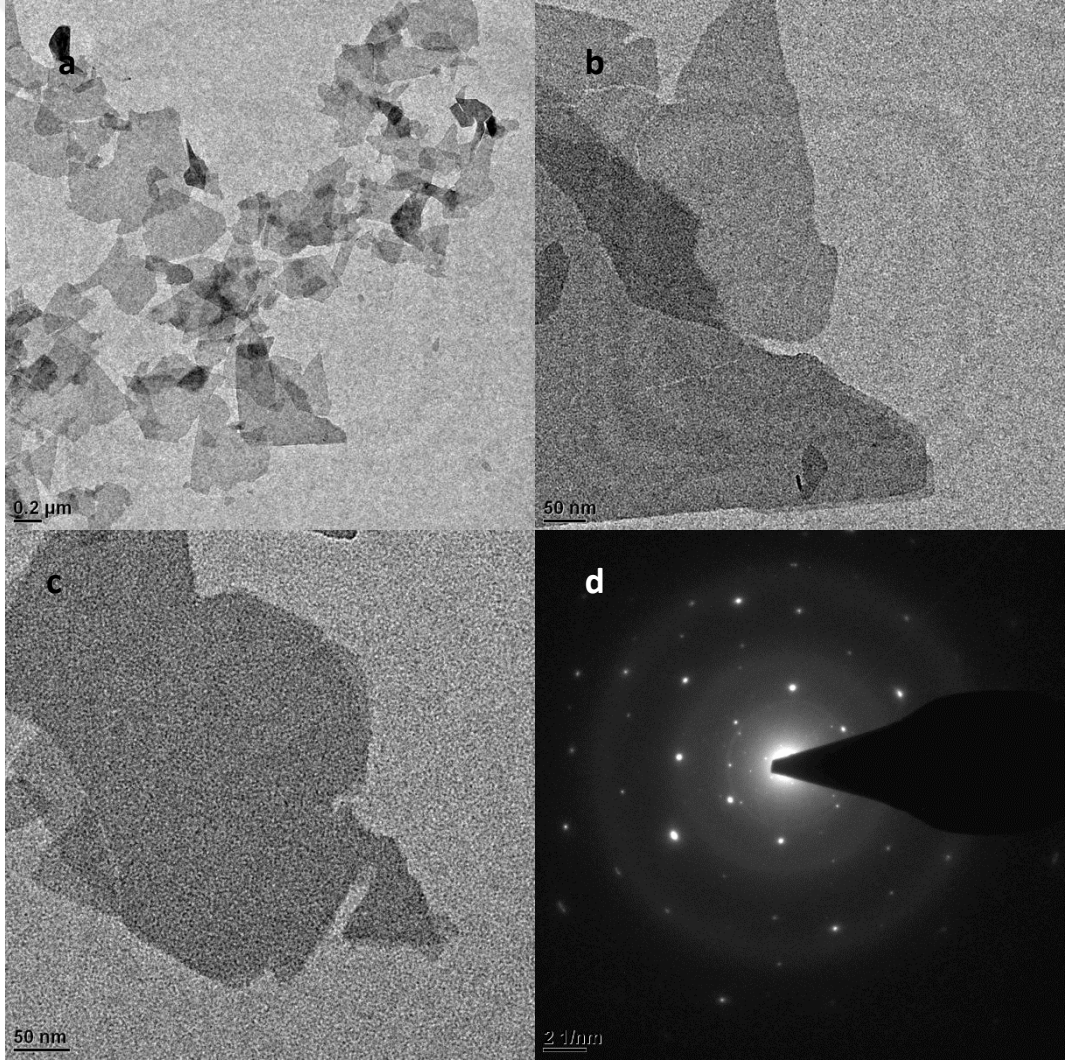


Şekil 5.22 MFI nanotabakaların TEM görüntüleri (a,b,c), seçili alan elektron kırılım modeli (d)

ML-6 çok tabakalı MFI kristalleri altı defa pirana işlemi yapılmış ve elde edilen sonuç değişmemiştir. İkinci kez sentezlenen MFI nanotabalarının SEM ve TEM görüntüleri Şekil 5.23 ve Şekil 5.24'de verilmiştir.



Şekil 5.23 MFI nanotabakaların SEM görüntüleri, a)40000 kat, b)80000 kat büyütme

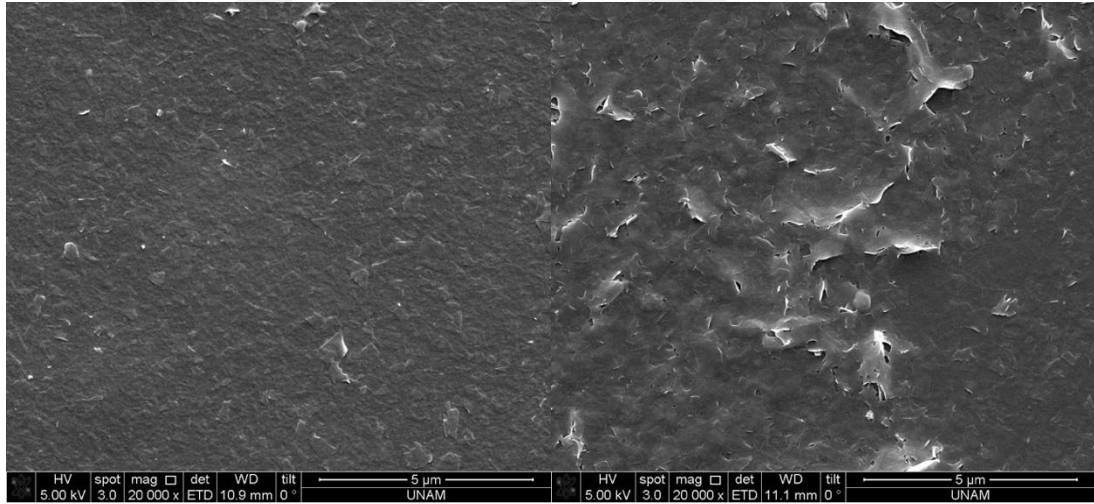


Şekil 5.24 MFI nanotabakaların TEM görüntüsü (a,b,c), seçili alan elektron kırılım modeli (d)

5.3 Nanotabaka Kaplamaların Karakterizasyonu

Gözenekli destekler üzerine kaplanan nanotabakaların yüzey karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapılmıştır. Kaplama kalınlıkları ise yoğunlaştırılmış iyon demeti (FIB) tekniği ile belirlenmiştir.

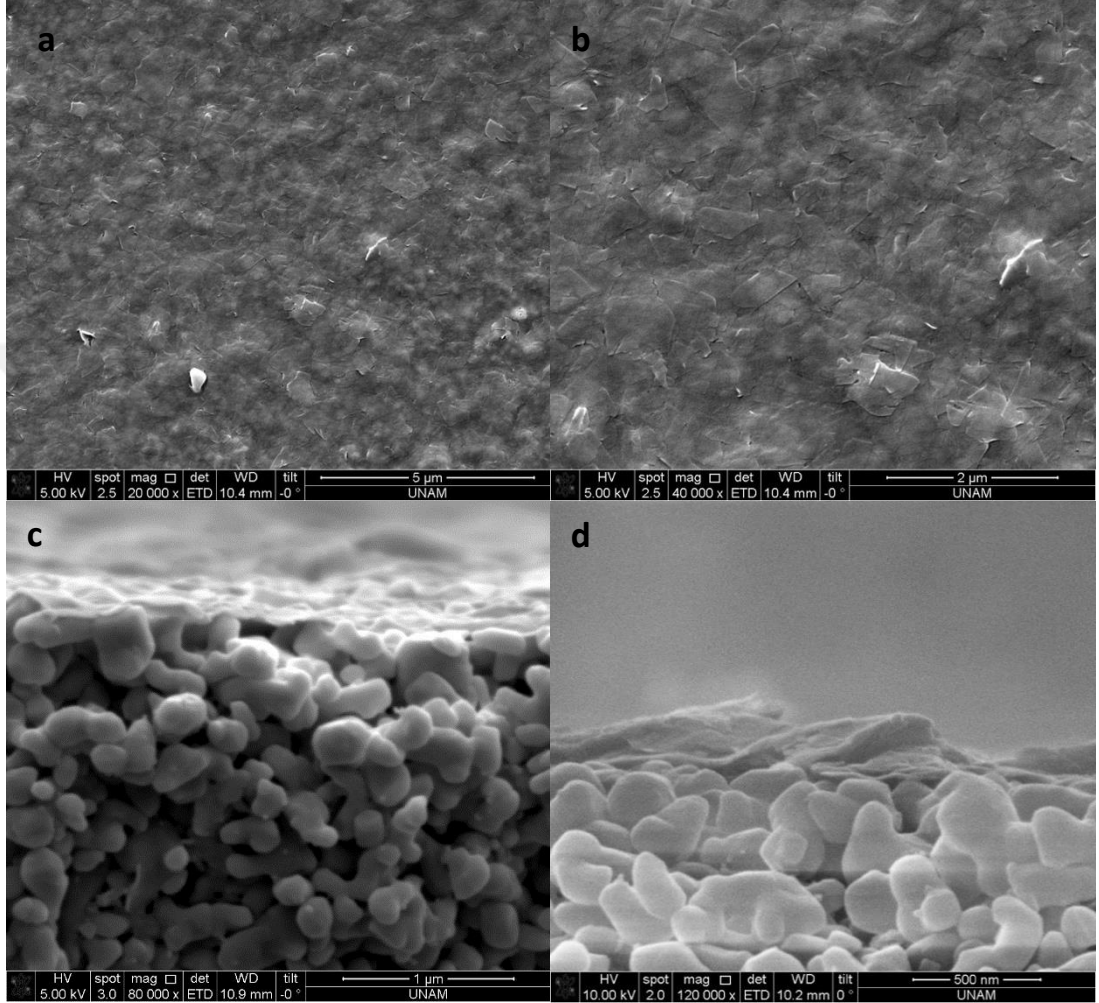
MFI nanotabakaları su ve etanolde dağıtılarak kaplama kalınlıkları ve özellikleri incelenmiştir. S200 gözenekli destekleri üzeri gama Al_2O_3 ile kaplandıktan sonra ML-6 çok tabakalı MFI kristallerinden elde edilen nanotabakalar ile hazırlanan süspansiyon ile yapılan MFI kaplamanın yüzey karakterizasyonu SEM ile yapılmıştır (Şekil 5.25). Nanotabakaların gözenekli desteği incelenen ölçekte hatasız olarak kapladığı ancak yüzeyde yer yer ayrılmamış nanotabakaların neden olduğu hatalar gözlenmiştir.



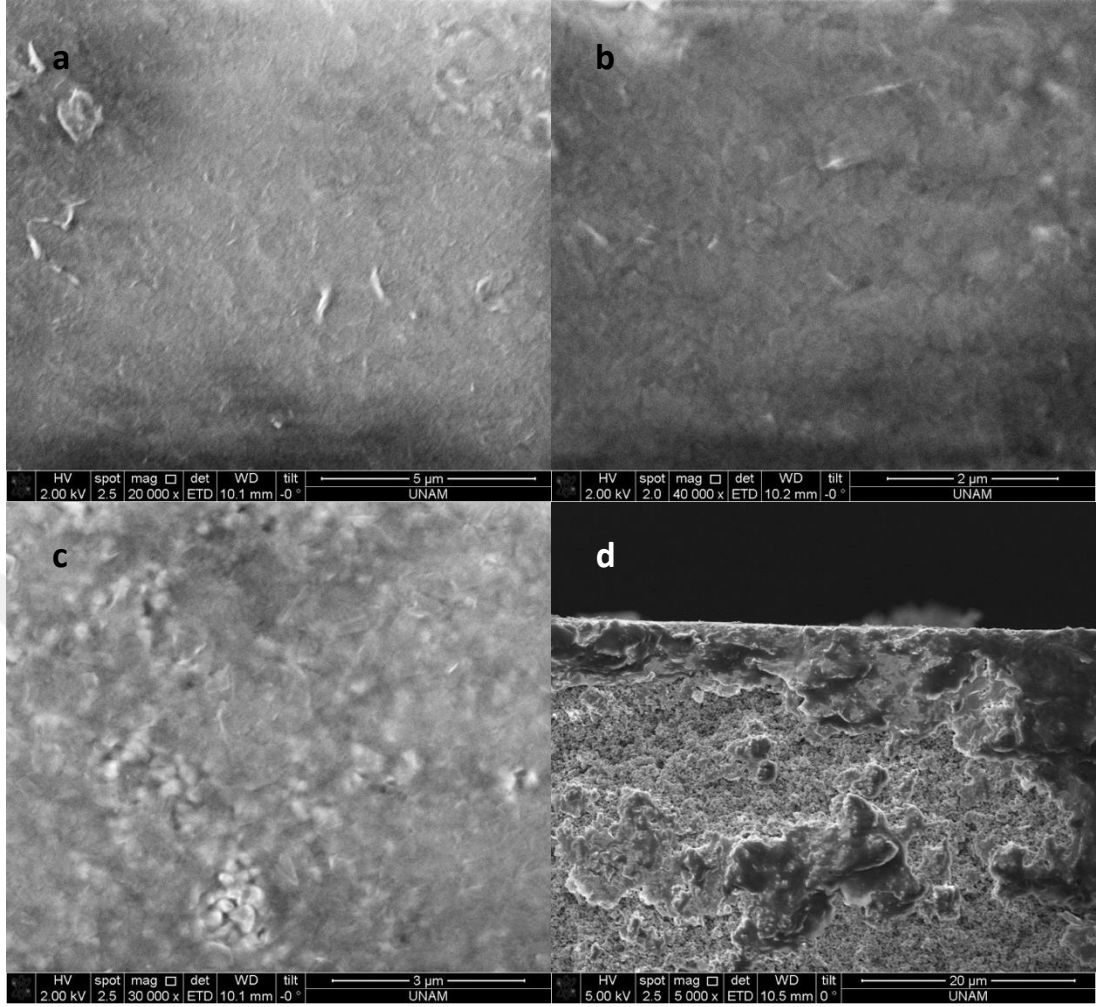
Şekil 5.25 S22 nanotabaka kaplamanın SEM görüntüleri(S200 + γ Al_2O_3 destek)

ML-6 çok tabakalı MFI kristallerinden elde edilen nanotabakalar ile S400 gözenekli destekleri üzerine farklı konsantrasyonda yapılan kaplamanın SEM görüntüleri Şekil 5.26 ve Şekil 5.27’de verilmiştir. Pürüzlü destek yüzeyi incelenen büyütmede hatasız ve çok ince olarak tamamen kaplanmıştır. İki farklı konsantrasyonda hazırlanan süspansiyonlar ile yapılan kaplamaların kalınlık farkları incelenmiş düşük konsantrasyonlu S34 (600 mg ML-MFI / 10 ml H_2O) kaplamasının daha konsantre S35 (900 mg ML-MFI / 10 ml H_2O) kaplamasına göre daha homojen olduğu gözlenmiştir. S35 kaplamada destek yüzey hatası kaplamada hata oluşmasına neden olmuştur (

Şekil 5.27 c). Konsantrasyon farklılığının film kalınlığına etkisi kesit örneğinde nanotabakaların kesit yüzeyini kaplaması nedeniyle (Şekil 5.27 d) kesin olarak saptanamamıştır.

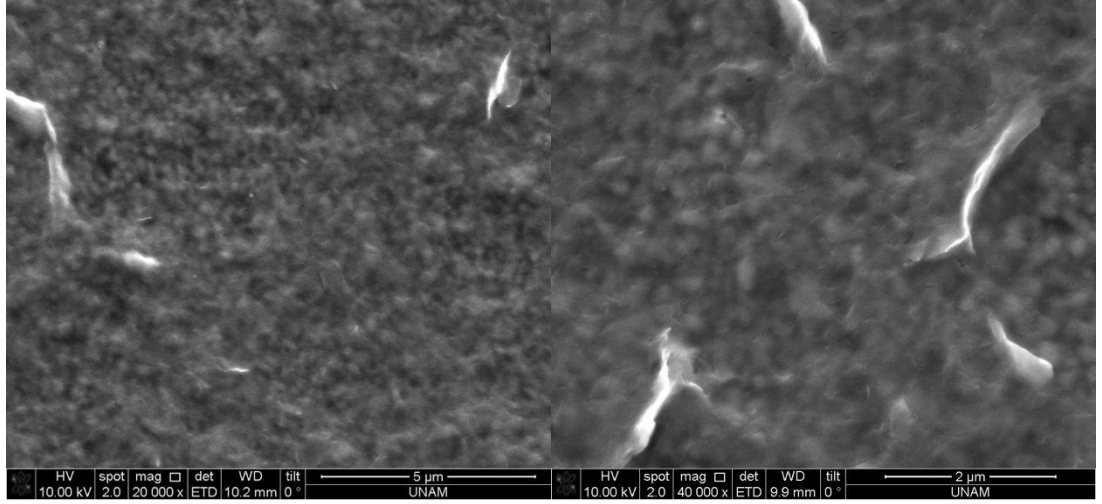


Şekil 5.26 S34 kaplamasının yüzey ve kesit SEM görüntüleri, a) 20000 kat b) 40000 kat, c) 60000 kat d)120000 kat büyütme

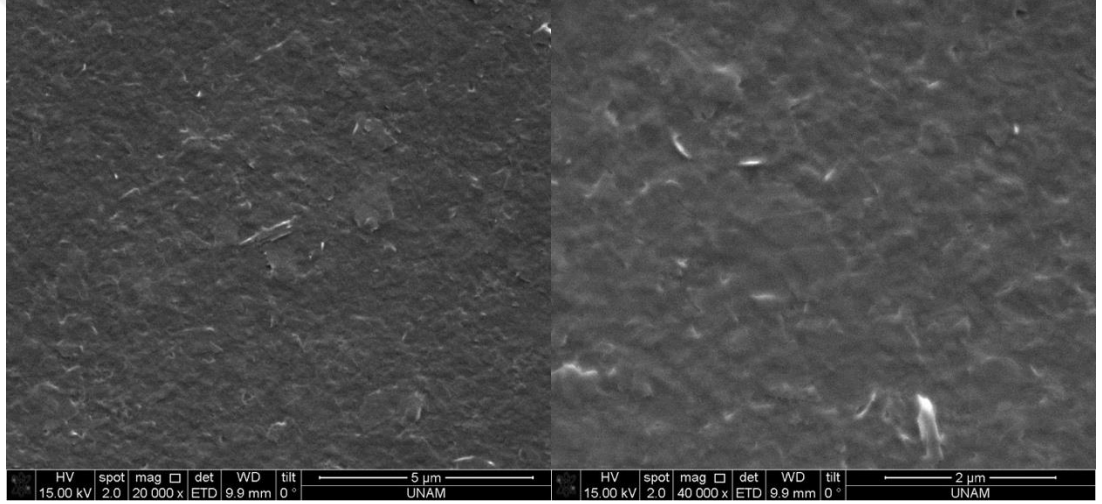


Şekil 5.27 S35 kaplamasının yüzey (a,b,c) ve kesit (d) SEM görüntüleri

S85 ve S89 numaralı kaplamalar aynı konsantrasyonda katı miktarına sahip süspansiyonlarla hazırlanmış kaplamalardır. S85 kaplaması için kullanılan gözenekli destek S400 iken S89 kaplaması için S200 üzerine gama Al_2O_3 kaplı gözenekli destektir. S85 ve S89 kaplamalarının SEM görüntüleri Şekil 5.28 ve Şekil 5.29'da verilmiştir. S200 ile hazırlanan kaplamanın daha hatasız olduğu gözlenmektedir. Kaplama yapılacak gözenekli desteğin yüzey pürüzlülüğü ne kadar az olursa kaplama o kadar hatasız ve homojen olmaktadır. Gama Al_2O_3 kaplanmış S200 gözenekli desteğinin yüzey pürüzlülüğü boehmite solunun parçacık boyutu (ortalama parçacık boyutu 10 nm) ile ilişkilendirilebilir.

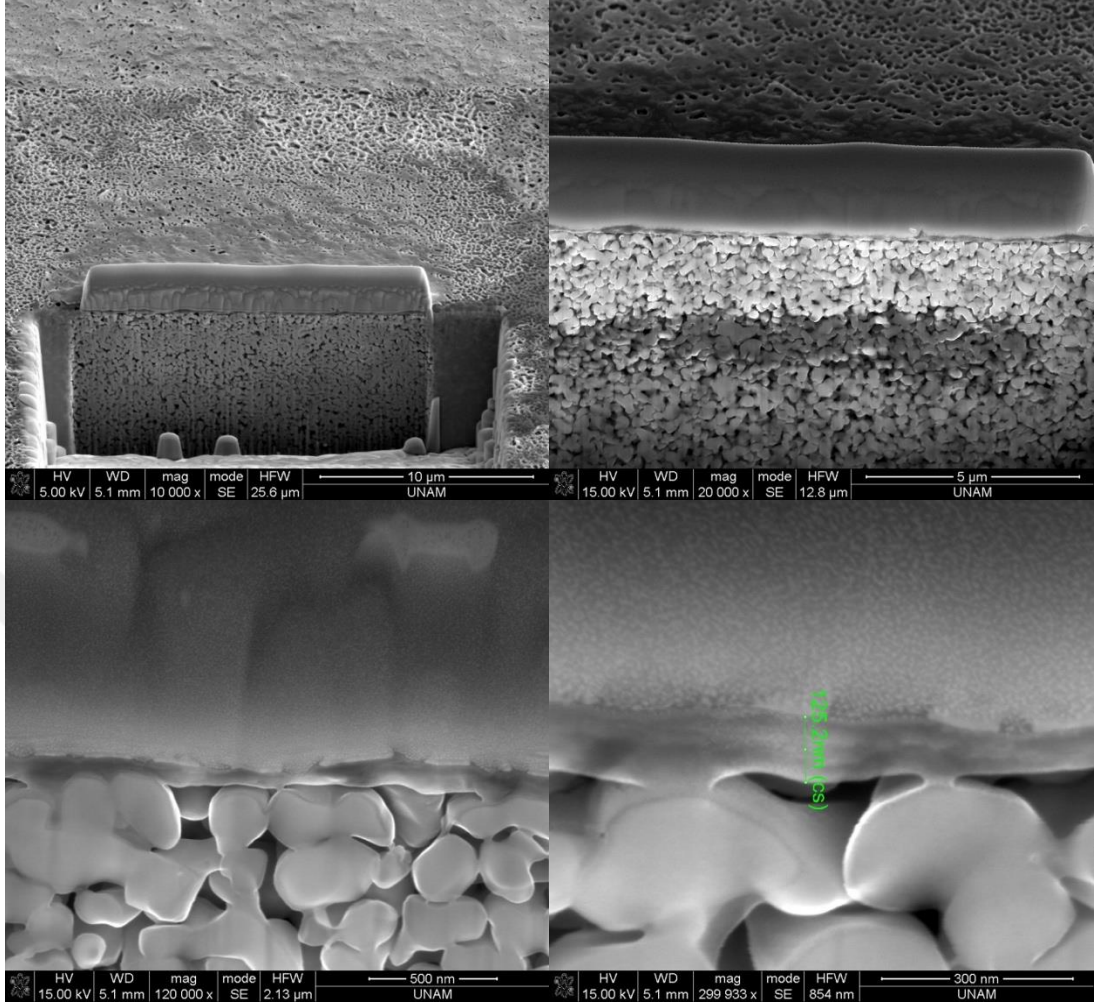


Şekil 5.28 S85 kaplamasına ait yüzey SEM görüntüleri



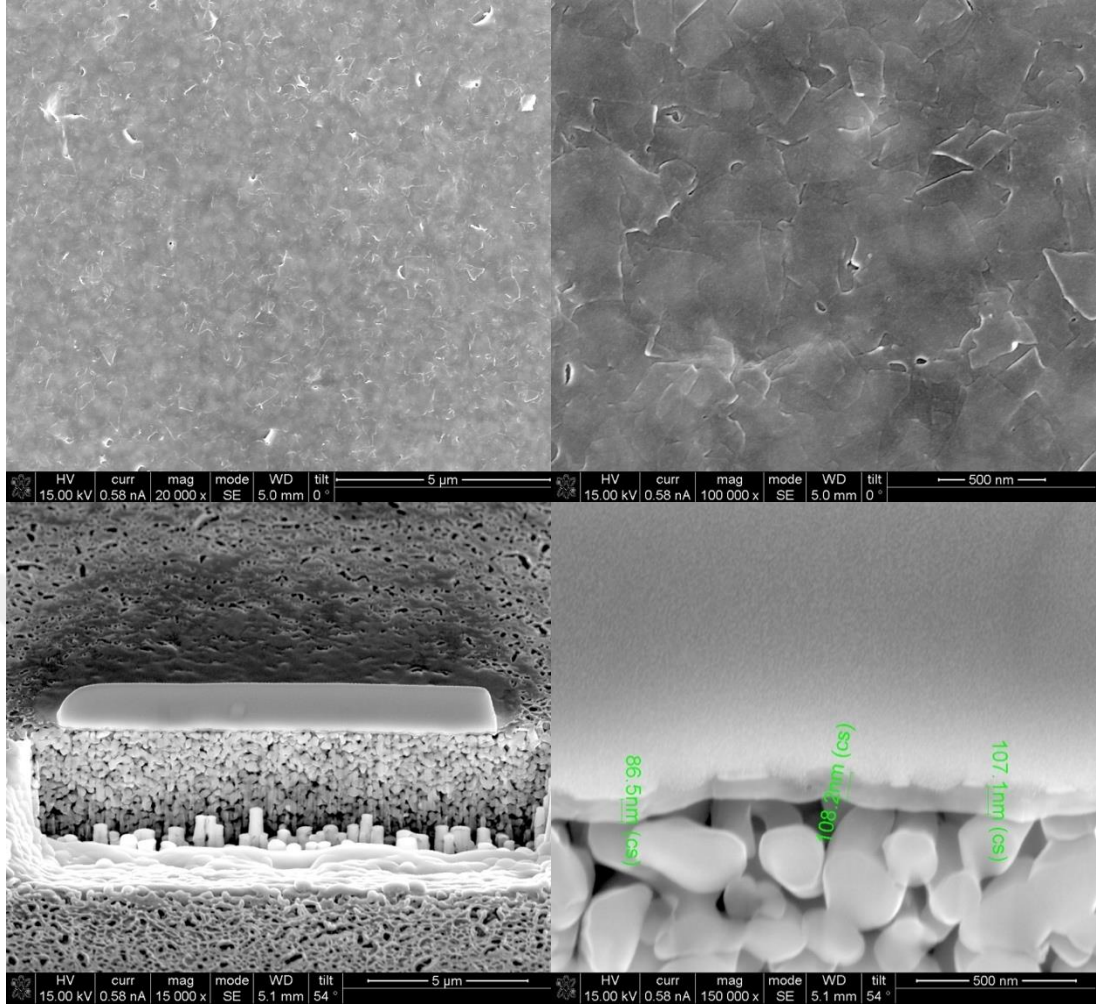
Şekil 5.29 S89 kaplamasına ait yüzey SEM görüntüleri

Kaplamaların kalınlıklarının daha hassas olarak belirlenebilmesi için FIB analizi yapılmıştır. FIB yapılmayan örneklerde destek malzemeleri kırılarak kesit görüntüsü alınmaktadır. Kırılma işlemi ile ince nanotabaka katmanının zarar görmesi ve/veya yüzeyden ayrılması mümkün olabilmektedir. S34a için yapılan FIB görüntüleri Şekil 5.30'da verilmiştir ve kaplama kalınlığı yaklaşık 125 nm olarak belirlenmiştir.



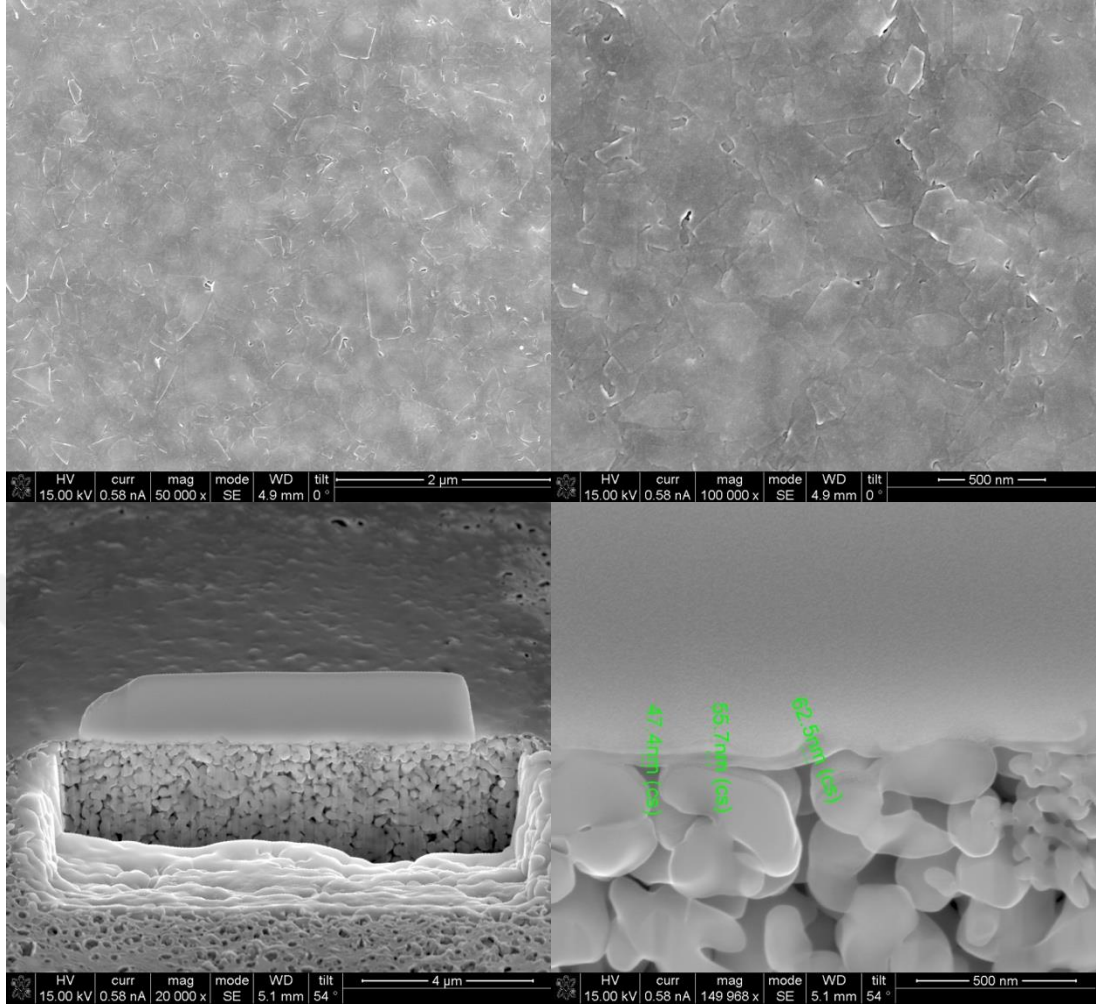
Şekil 5.30 S34 kaplamasına ait FIB görüntüleri

Etil alkolde dağıtılan MFI nanotabaka süspansiyonundan S400 desteğine kaplamak için 3 ml alınmış 13 ml ye tamamlanarak kaplama yapılmıştır. Yapılan kaplamanın (S110) yüzey SEM görüntüleri ve kesit FIB görüntüleri Şekil 5.31’de verilmiştir. Etil alkolde dağıtılan MFI nanotabakalarının kararlı olduğu ve homojen daha az yüzey pürüzlülüğüne sahip bir kaplamanın yapılabildiği görülmüştür. Kaplama kalınlığı yaklaşık 100 nm ölçülmüştür.



Şekil 5.31 S110 kaplamasına ait yüzey SEM ve kesit FIB görüntüleri

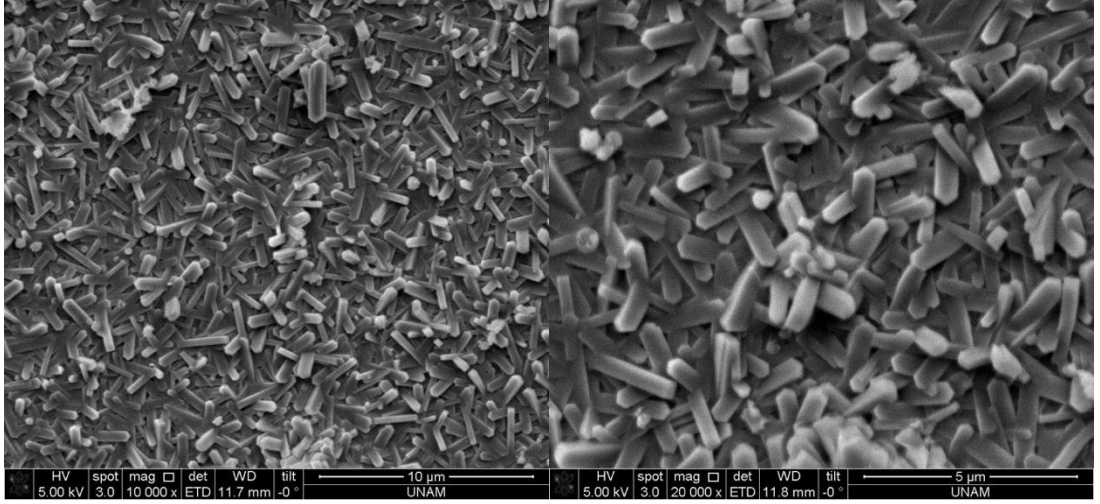
S119 (konsantrasyon) kaplamasının yüzey SEM görüntüleri ve kesit FIB görüntüleri Şekil 5.32’de verilmiştir. Bu kaplamanın oldukça ince ve homojen olduğu gözlenmiştir. Film üretilen desteklerin üzerine γ -alumina kaplanmış ve bu kaplamanın üzerine MFI kaplanarak üretilmiştir. FIB analizi ile yapılan ölçümlerde kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 60 nm ölçülmüştür.



Şekil 5.32 S119 kaplamasına ait yüzey SEM ve kesit FIB görüntüleri

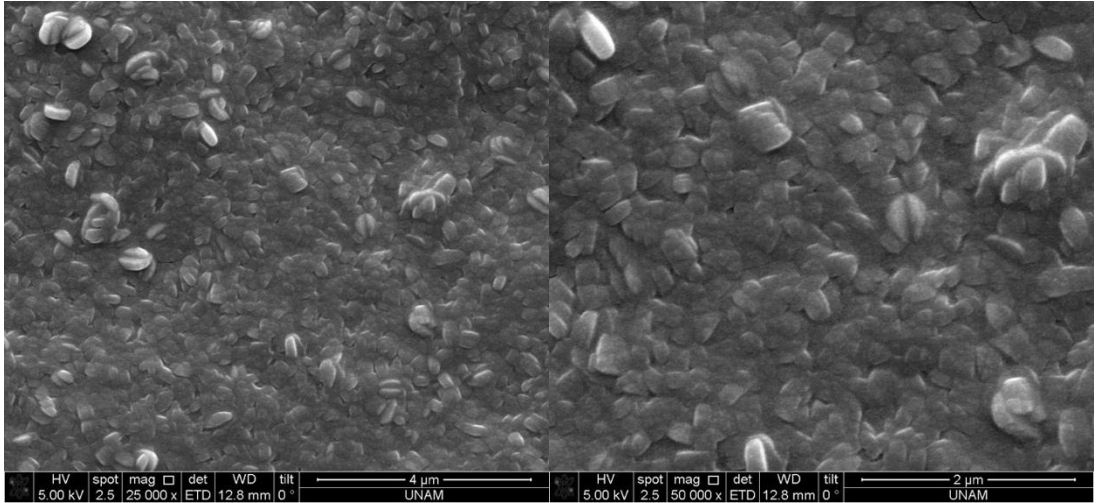
5.4 İkincil Büyütme Metodu ile Geliştirilen Membranların Karakterizasyonu

150 nm film kalınlığına sahip MFI nanotabaka katmanı tohum katmanı olarak kullanılmış ve farklı koşullarda ikincil büyüme uygulanmıştır (Çizelge 4.3). Bu membranlara ait yüzey ve kesit görüntüleri Şekil 5.33-Şekil 5.40 aralığında verilmiştir. MFI kristallenme için geleneksel organik şablon molekülü (TPAOH) yerine TEAOH şablon molekülü S15 membranın hazırlanmasında ikizlenerek büyümeyi ihmal etmek ya da azaltmak için kullanılmıştır. Kısmen yönelimli bölgeler elde edilmiş olmasına rağmen uygulanan koşulların tamamen yönelimli kristallenme için geliştirilmesi gerekmektedir (Şekil 5.33).

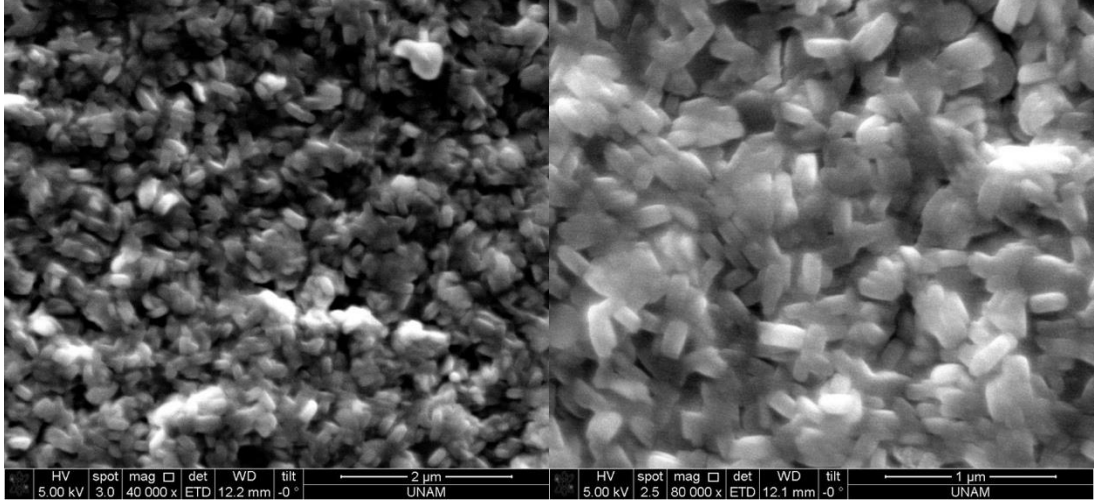


Şekil 5.33 S15 membranının yüzey SEM görüntüleri

Standart büyüme koşullarının uygulandığı S37 membranının yüzey görüntüsü Şekil 5.34'de verilmiştir. Nanotabaka tohum katmanının tamamen b-yönelimli olmasına rağmen ikincil büyütmenin uygulanmasıyla membran yüzeyinde ikizlenme ile birlikte yönelimin değiştiği Şekil 5.34'de görülmektedir. TPAOH ile birlikte TEAOH molekülünün birlikte kullanıldığı ikincil büyüme koşullarında membranın homojen olarak kristallenmediği görülmüştür.

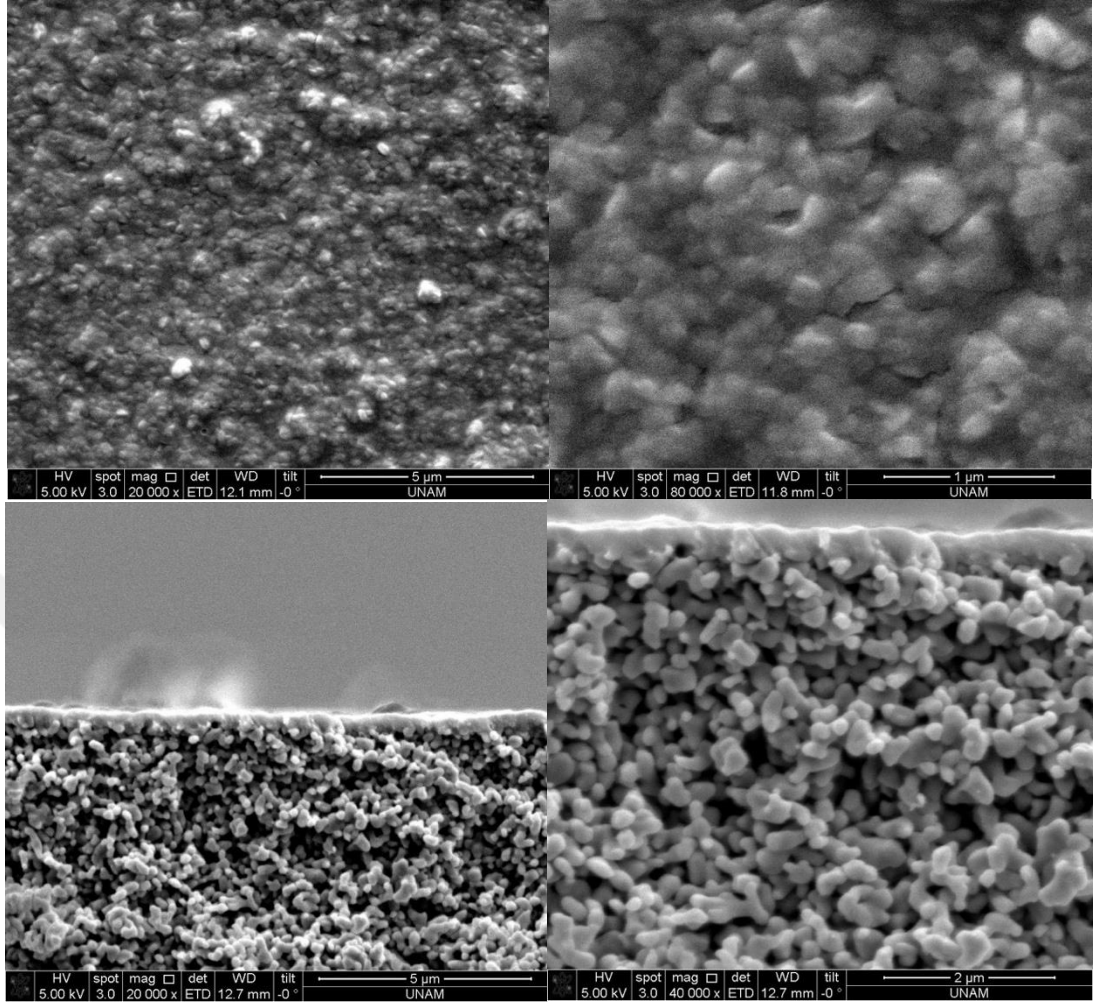


Şekil 5.34 S37 membranının yüzey SEM görüntüleri



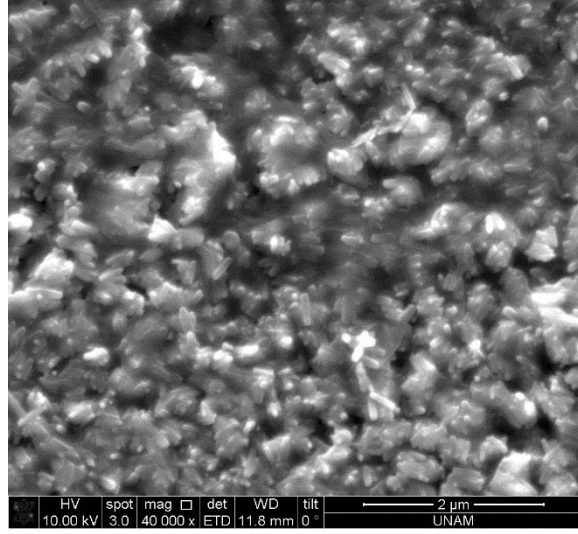
Şekil 5.35 S47 membranının yüzey SEM görüntüleri

Yaklaşık 250 nm kalınlığında sürekli MFI membranı gözenekli destek üzerinde üretilmiş olup literatürle kıyaslandığında en ince zeolit membranlar arasındadır. Membran yüzeyünde MFI nanotabakaların b-yönelimi gözlenmemektedir (Şekil5.36).



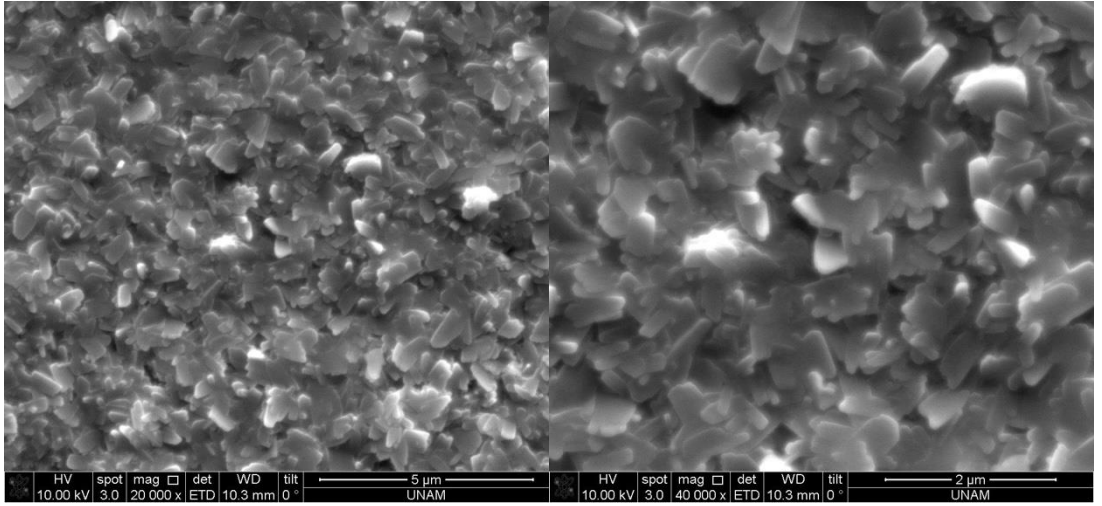
Şekil 5.36 S49 membranının yüzey ve kesit SEM görüntüleri

S15 membranında kullanılan TEAOH miktarının azaltılması ile aynı koşullarda hazırlanan S67 membranda kristallenmenin tamamlanmadığı Şekil 5.37’de görülmekte olup, membran yüzeyinde amorf yapının kaldığı düşünülmüştür.



Şekil 5.37 S67 membranının yüzey SEM görüntüsü

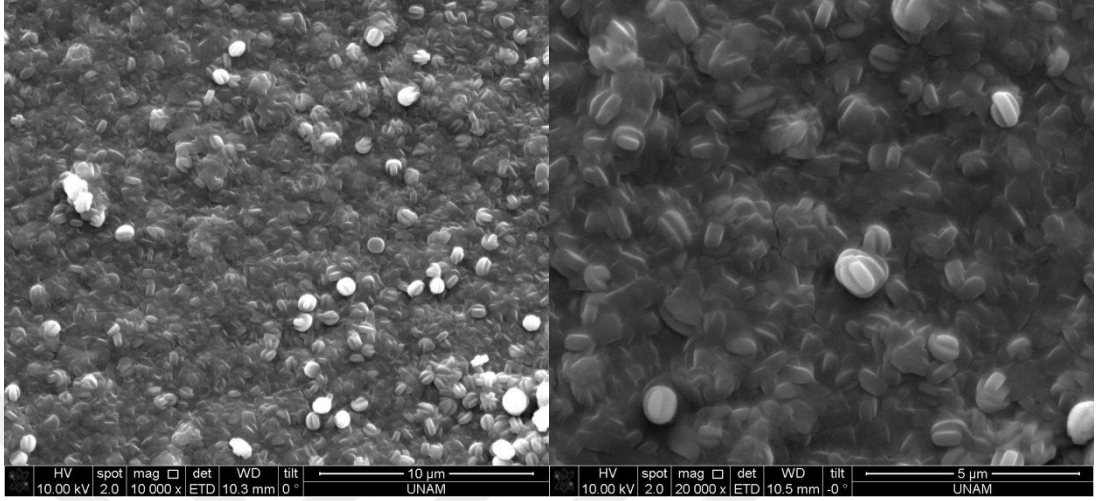
S67 membranıyla aynı koşullarda hazırlanan S73 membranın yüzey görüntüsü Şekil 5.38'de verilmiştir. Amorf yapının azaldığı ve nanotabakaların yöneliminin daha az bozularak büyümenin gerçekleştiği yüzey SEM fotoğraflarından görülmüştür. Membran kristallenme farkının tohum MFI katmanından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.



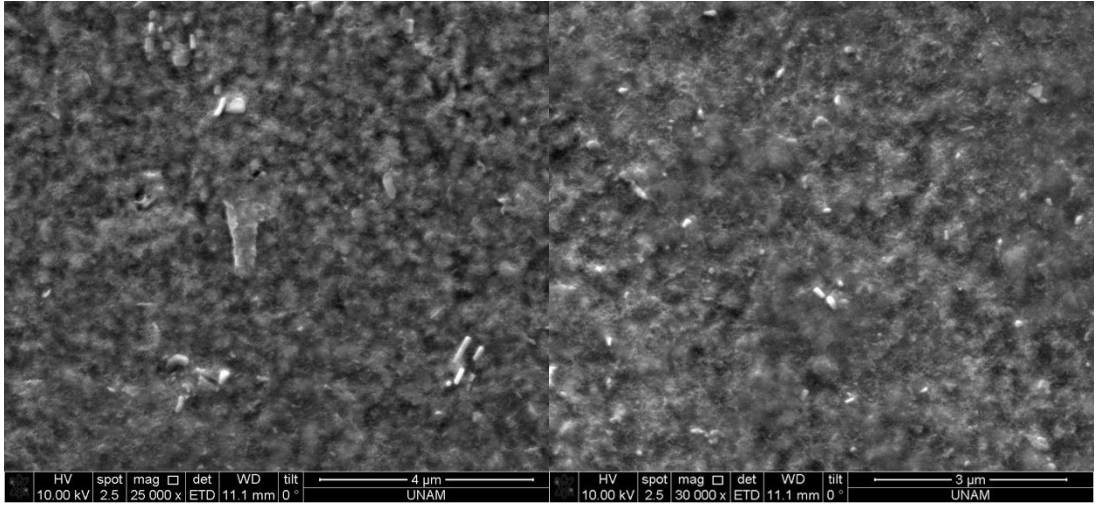
Şekil 5.38 S73 membranının yüzey SEM görüntüleri

Standart büyüme koşullarının uygulandığı S73 membran ile aynı koşullarda üretilen S75 membranının yüzey görüntüsü Şekil 5.39'de verilmiştir. Nanotabaka tohum katmanının tamamen b-yönelimli olmasına rağmen ikincil büyümenin uygulanmasıyla membran yüzeyinde ikizlenme ile birlikte yönelimin değiştiği ve membranların

tekrarlanabilir şekilde üretildiği gözlemlenmiştir. S77 membranına ait yüzey SEM görüntüsü Şekil 5.40’ verilmiştir.



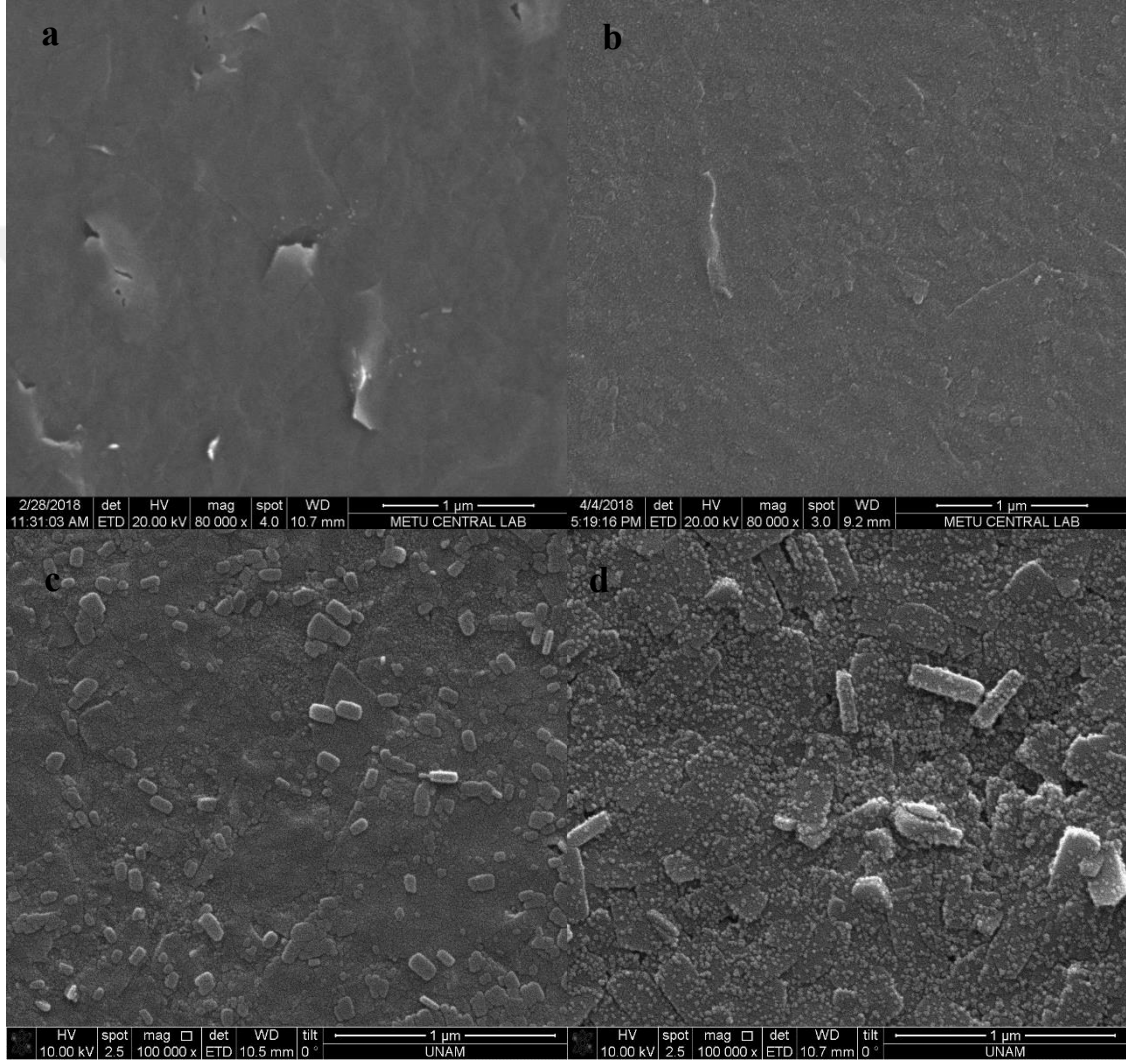
Şekil 5.39 S75 membranının yüzey SEM görüntüsü



Şekil 5.40 S77 membranının yüzey SEM görüntüsü

α -alumina destek üzerine γ -alumina kaplandıktan sonra, MFI nanotabaka kaplanan S177, S124, S137 ve S135 membranları sırası ile 5, 7, 9 ve 16 saat ikincil büyümeye tabii tutulmuştur. S177, S124, S137 ve S135 membranlarına ait SEM görüntüleri Şekil 5.41de verilmiştir. 5 saat(100 °C) büyütme yapılan S177 membranında yüzeyde nanotabakaların daha sıkı paketleniği ve destek üzerinde *b*-yönelimini koruduğu görülmektedir. α -alumina destek üzerinde yönelimli MFI membranların üretilmesi

sentez boyunca alüminyum iyonlarının çözünmesi nedeniyle kısıtlıdır. 7 saat (100 °C) büyütme yapılan S124 membranının yüzeyi *b*-yönelimli ve hatasız görünmektedir. 9 saat ve 16 saat (100 °C) büyütme yapılan S137 ve S135 membranlarında yüzeyde nanotabakaların yanal yönde büyüdüğü, yeni kristallerin oluştuğu ancak kristallerin yöneliminin değişmediği gözlemlenmiştir .

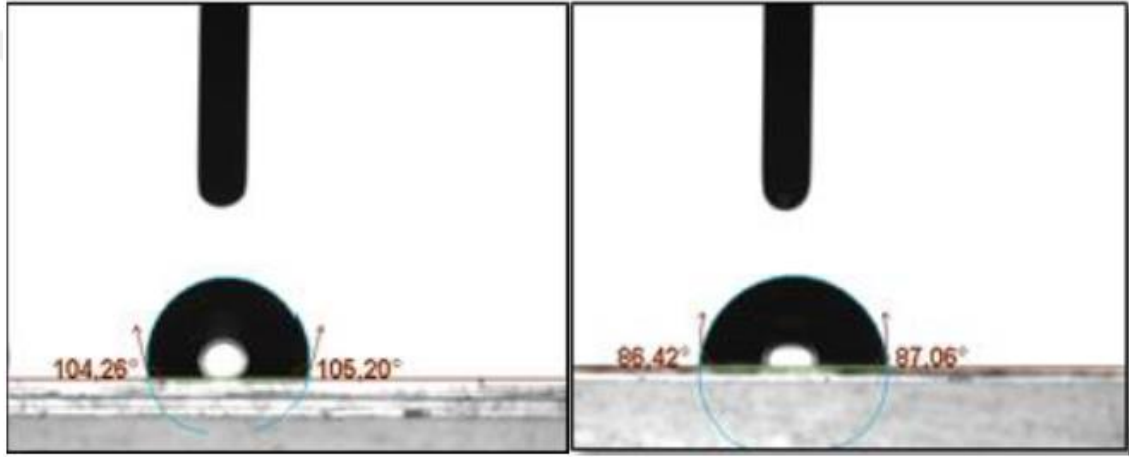


Şekil 5.41 S177 (a), S124 (b), S137 (c) ve S135 (d) membranlarına ait yüzey SEM görüntüleri

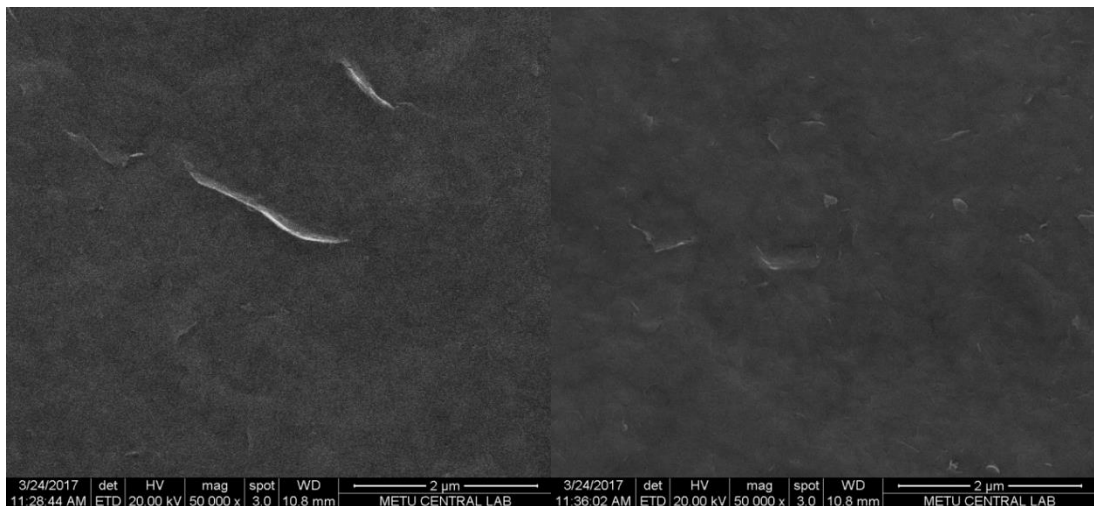
5.5 Organosilika Kaplamaların Karakterizasyonu

MFI kaplanan desteklerde kalan boşlukları kapatabilmek için hidrofobik organosilika sollar ile kaplanmıştır. Kaplama yapılan organosilika sollarından MT ve DT soluna ait

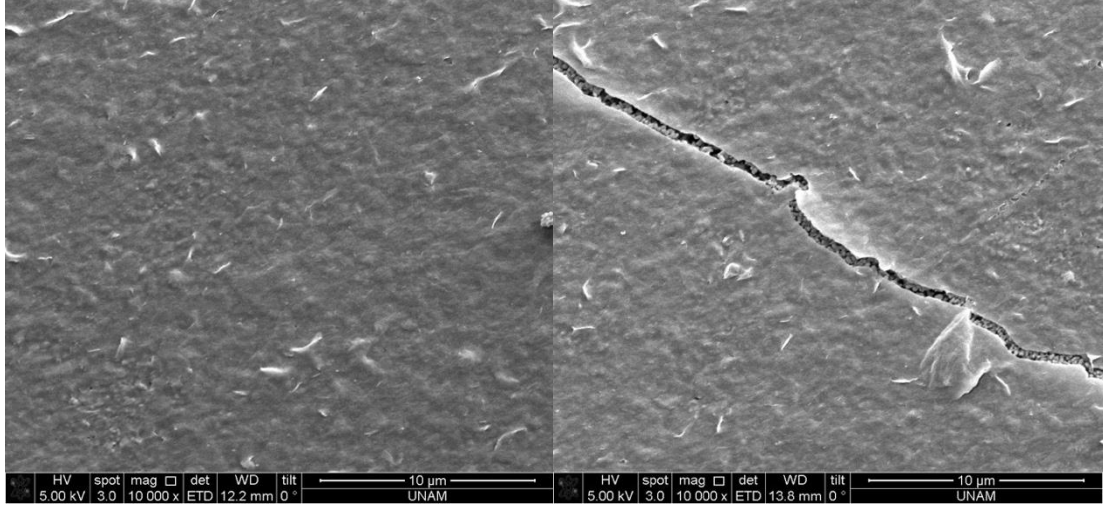
temas açısı sonuçları Şekil 5.42’de verilmiştir. S13 membranda S200 destek kullanılmıştır ve nanotabaka katmanı 0,2 M MT-1 solu 2 kat kaplanmıştır. S13 membranının SEM görüntüleri Şekil 5.43’de verilmiştir. Nanotabaka kaplamadaki mikro düzeyindeki hatalar 0,2M MT solu ile kaplanarak membran yönelimi değişmeden büyük ölçüde azaltılmıştır. Yüzey pürüzsüzlüğü nanotabaka kaplamaya göre artmıştır. S24 membranının yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.44’de verilmiştir. S24 membranında çok ince membran kalınlığından dolayı ısıl işlem sırasında boydan boya bir çatlak oluşumu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.42 Temas açısı görüntüleri sırasıyla, DT-1 (105,2), MT-1 (87)

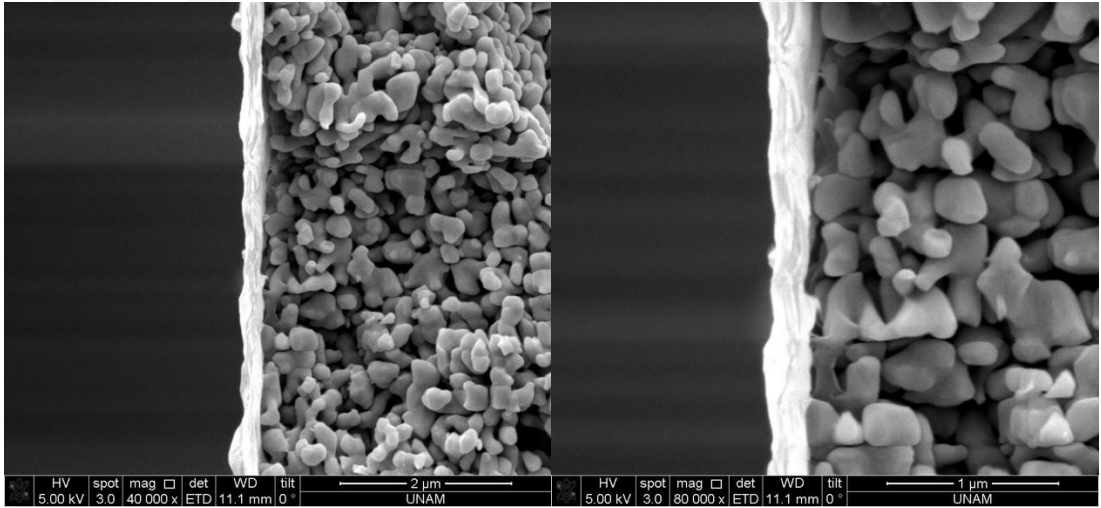


Şekil 5.43 S13 membranının yüzey SEM görüntüleri



Şekil 5.44 S24 membranına ait yüzey SEM görüntüleri

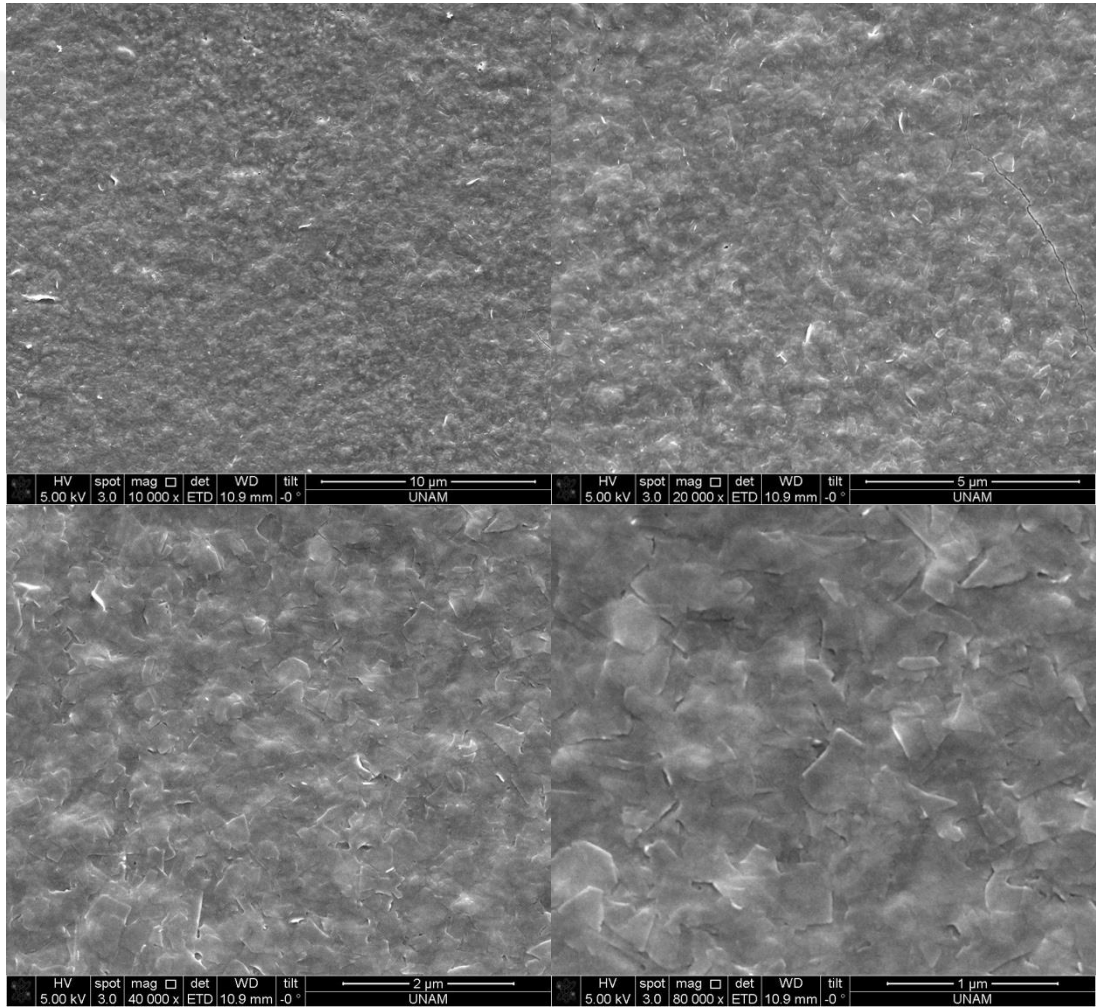
S25 membranının kesit SEM görüntüleri Şekil 5.45’de verilmiştir. Membranın 250 nm kalınlığa sahip olduğu görülmüştür. Çizelge 4.3’te koşulları verilen S13, S24 ve S25 membranları arasında teknik anlamda çok farklılık yoktur, ancak aralarında kaplama sollarının derişim farkı vardır. S13 membranı S24 ve S25 membranına göre daha derişik sol ile kaplanmıştır.



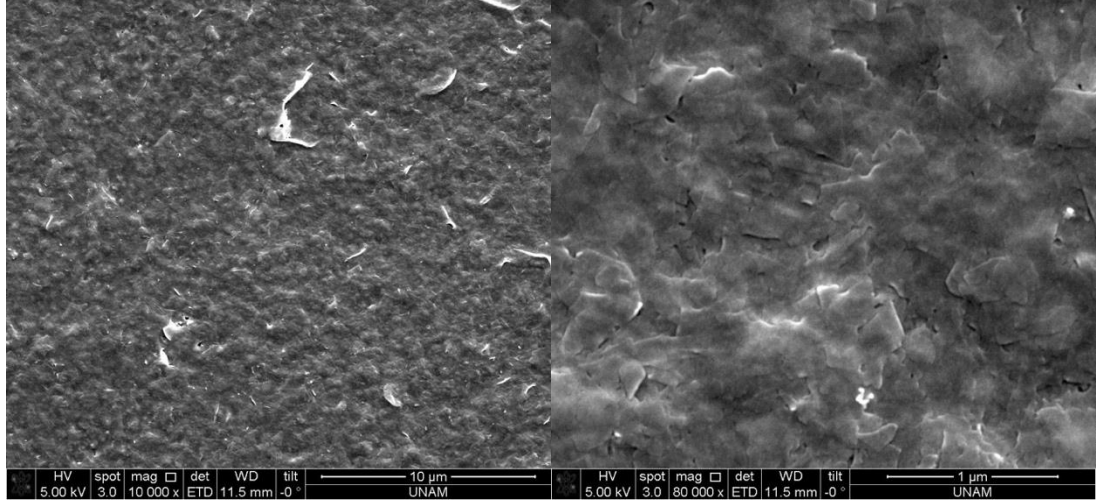
Şekil 5.45 S25 membranının kesit SEM görüntüleri

S39 membranının SEM görüntüleri Şekil 5.46’da gösterilmiştir. S39 membranı 0,01M MT solunun MFI nanotabaka katmanı üzerine 4 saniye kaplanması ile hazırlanmıştır. Organosilika kaplama derişimi azaltılarak, silika tabakasının kalınlığı azaltılmıştır, bununla birlikte membran yüzeylerinde oluşan kırılmalar engellenmiştir. Aynı

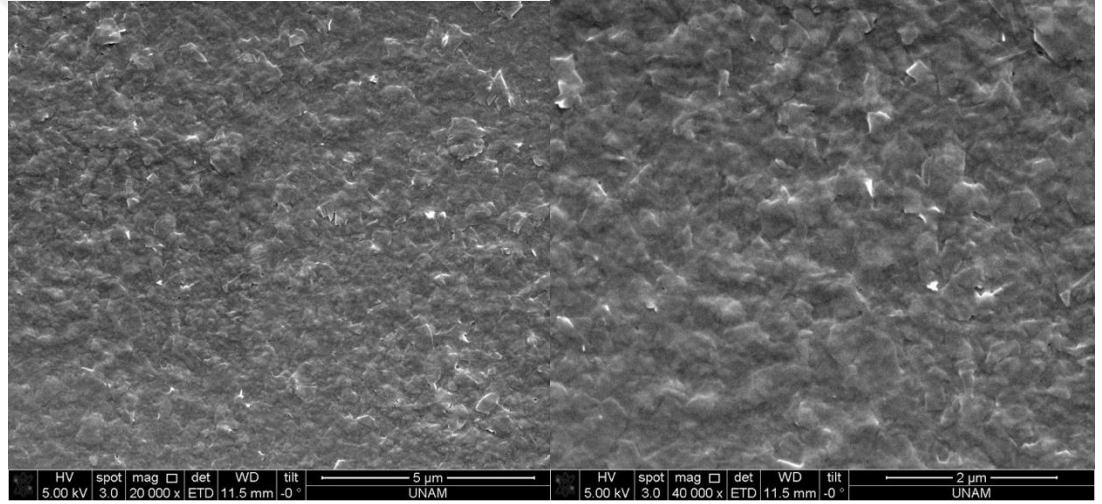
konsantrasyonda BTESE solunun kaplandığı membranın yüzey görüntüsü Şekil 5.47’de verilmiştir. Yüzeyin homojen olarak kaplandığı görülmüştür. BTESE solunun konsantrasyonun 0.005 M olduğu kaplamanın yüzey görüntüsü Şekil 5.48’de verilmiştir. Aynı konsantrasyonda DT solunun kaplanması ile hazırlanan S64 membranın görüntüsü Şekil 5.49’de verilmiştir. Yüzeyin tamamen homojen ve daha pürüzsüz olduğu, bakılan büyütmede mikro hata içermediği görülmektedir. Ayrılmamış olarak görünen nanatabaka hatasının tamamen kaplanmış olduğu görülmektedir. S91 membranının yüzey SEM görüntüleri Şekil 5.50’de verilmiştir.



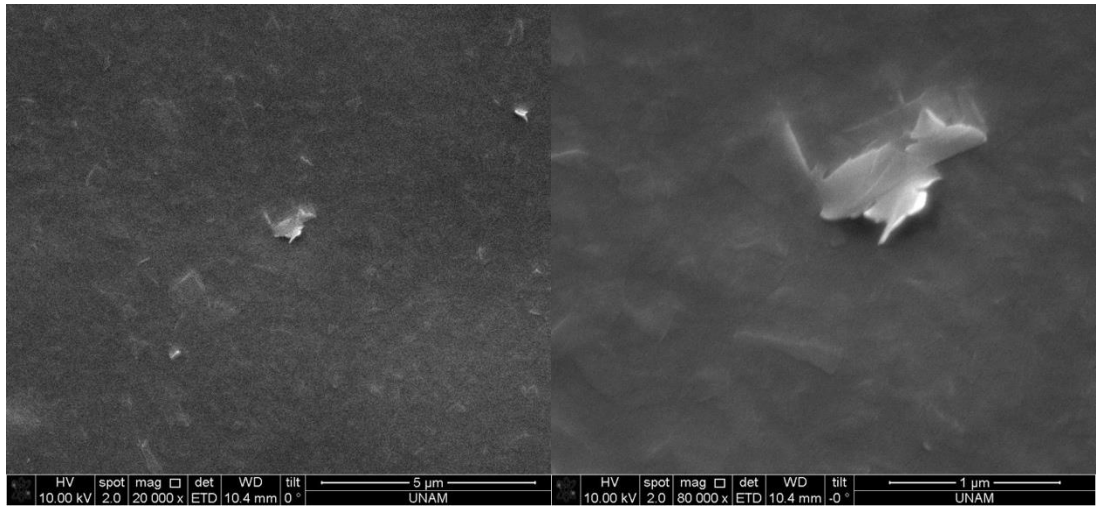
Şekil 5.46 S39 membranına ait yüzey SEM görüntüleri



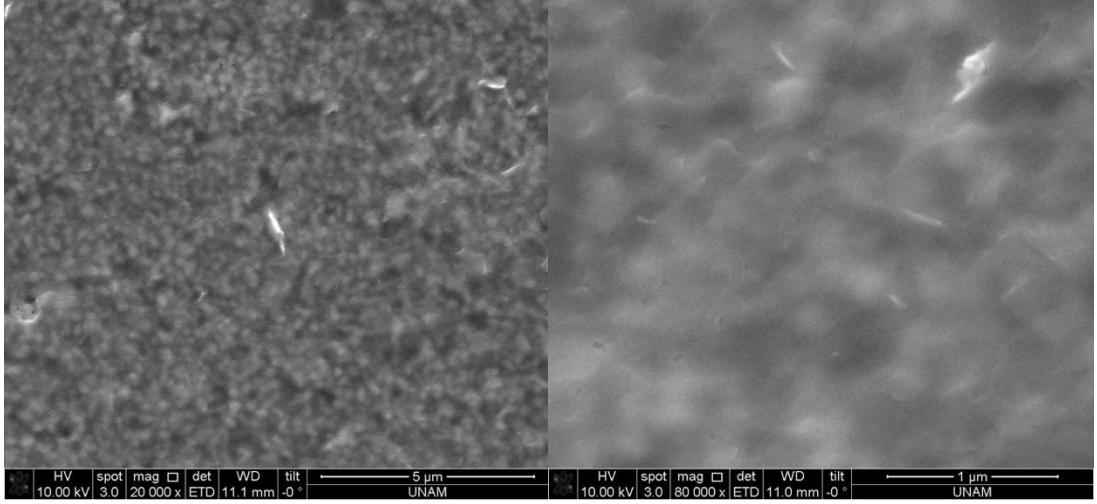
Şekil 5.47 S43 membranına ait yüzey SEM görüntüleri



Şekil 5.48 S46 membranına ait yüzey SEM görüntüleri



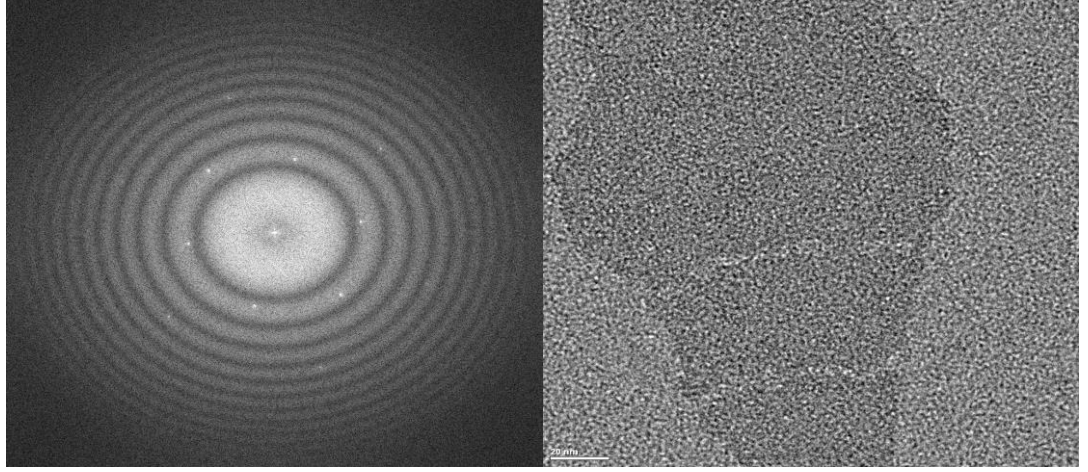
Şekil 5.49 S64 membranına ait yüzey SEM görüntüleri



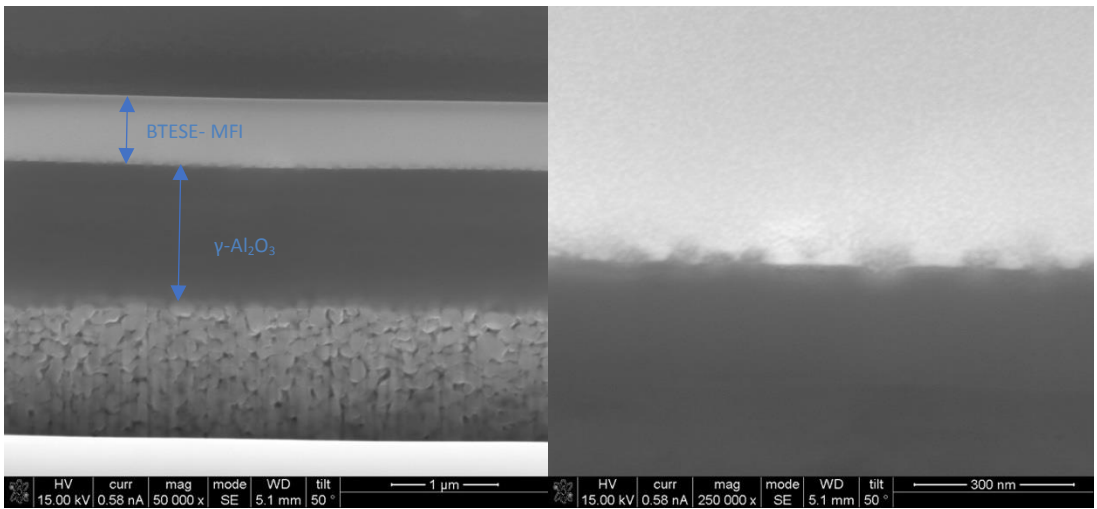
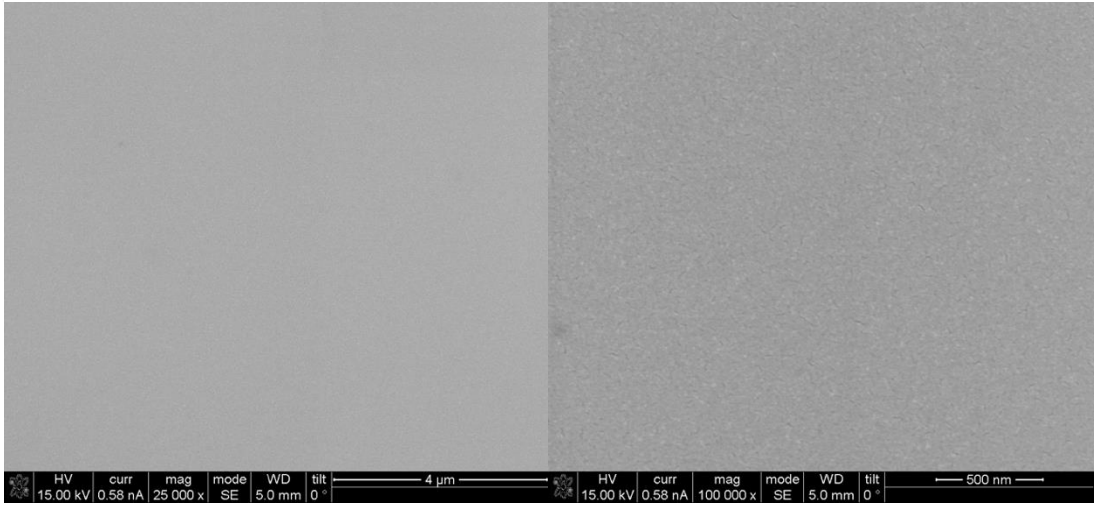
Şekil 5.50 S91 membranına ait yüzey SEM görüntüleri

5.6 BTESE – MFI Membranlarının Karakterizasyonu

MFI nanotabakalarının organosilika solları ile karıştırılarak oluşturulan karışık matris ile destek kaplaması yapılarak membran elde edilmeye çalışılmıştır, elde edilen karışıma ait TEM sonuçları Şekil 5.51’de verilmiştir. Nanotabakaların organosol içerisinde dağıtılmasıyla hazırlanan karışık matris membranın (T107) 3 kat kaplamadan sonra çekilmiş FIB görüntüleri Şekil 5.52’de verilmiştir. S200 desteği üzerine kaplanan gama Al_2O_3 katmanından sonra 3 kat kaplanmış olan BTESE-MFI tabakası yaklaşık 250 nm kalınlığa sahiptir. Yüzey görüntülerinde membran yüzeyinin hatasız olduğu gözükmektedir. Nanotabakaların organosol içerisinde dağıtılmasıyla hazırlanan karışık matris membranın (T107) 1, 2 ve 3 kat kaplama sonucunda 30°C ve 150°C ölçüm sıcaklıklarındaki H_2 ve C_3H_8 geçirgenlik değerleri Şekil 5.53 ve Şekil 5.54’de verilmiştir.

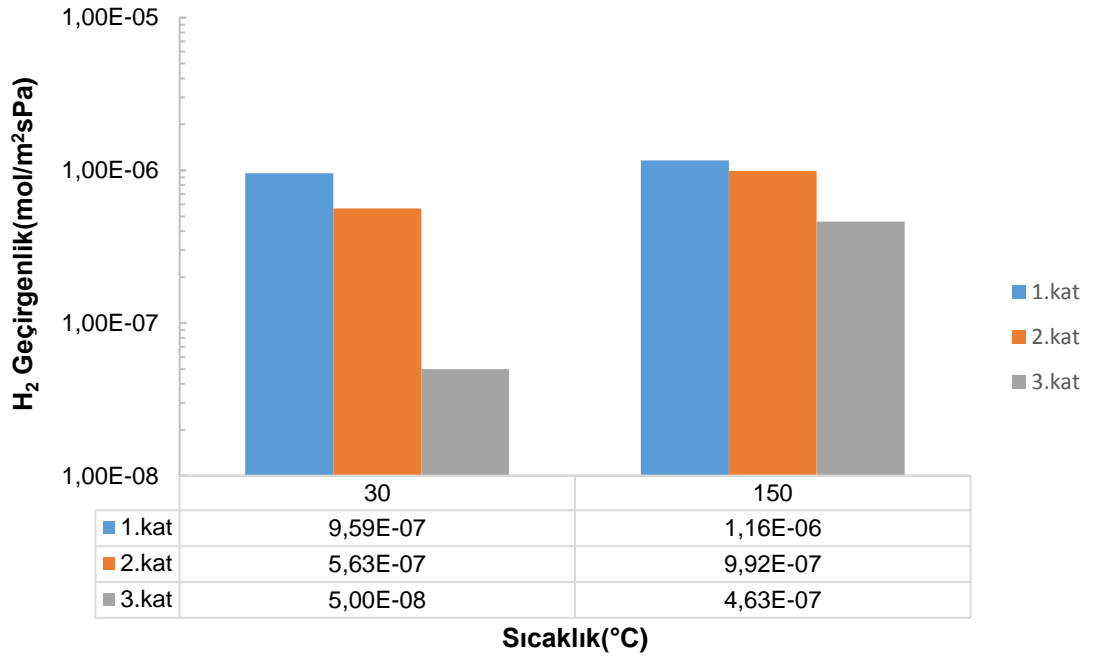


Şekil 5.51 MFI nanotabakaların organosilika sollar içerisinde dağıtılması ile oluşan karışık matrisin TEM sonuçları

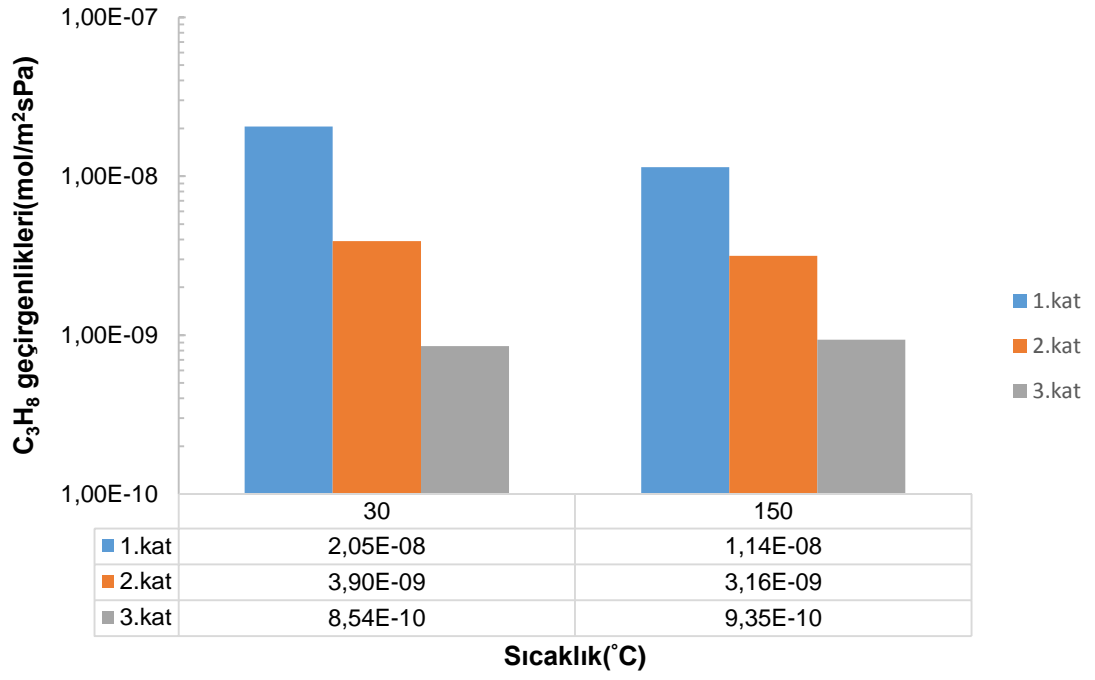


Şekil 5.52 BTESE-MFI membranına ait FIB görüntüsü (T107)

30°C ölçüm sıcaklığında kaplama sayısı arttıkça kalınlığın artmasıyla H₂ ve C₃H₈ geçirgenlik değerleri azalmıştır. 3 kat kaplama sonunda 150°C’de ise H₂ geçirgenliği 1,16x10⁻⁶ mol/m²sPa’dan 4,63x10⁻⁷ mol/m²sPa değerine düşerken, C₃H₈ geçirgenlik değeri ise 1.14x10⁻⁸ mol/m²sPa’dan 9,35x10⁻¹⁰ mol/m²sPa’ya azalmıştır. 30°C ve 150°C de yapılan geçirgenlik testleri sonucunda sıcaklık artışı ile H₂/C₃H₈ seçiciliği de artmıştır.

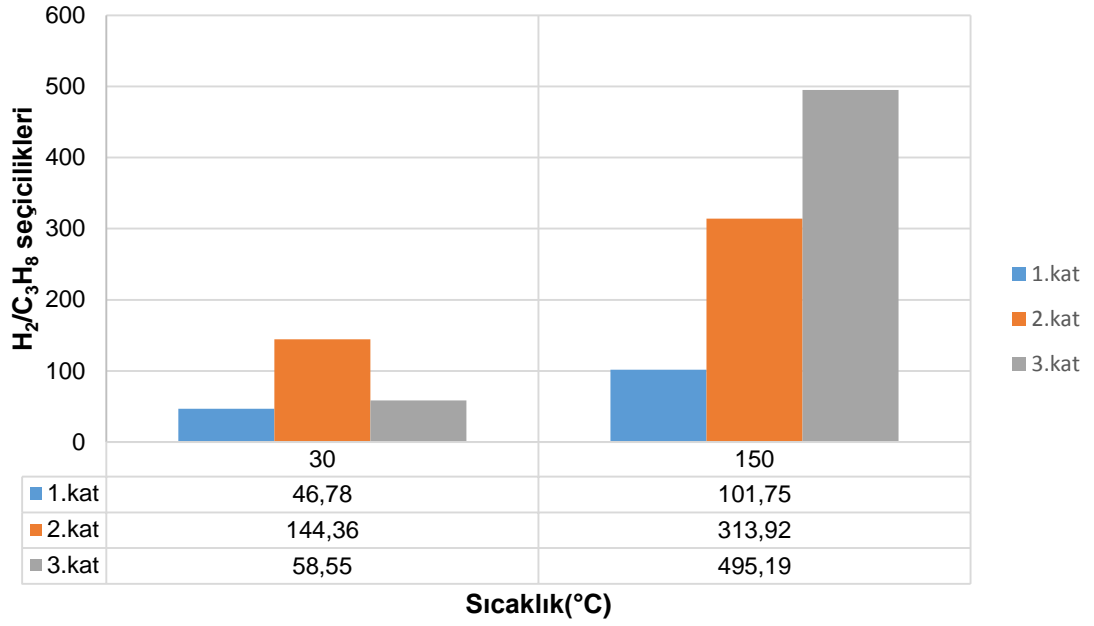


Şekil 5.53 T107 membranının kaplama sayılarına ait sıcaklığa karşı H₂ geçirgenlik değerleri



Şekil 5.54 T107 membranının kaplama sayılarına ait sıcaklığa karşı C_3H_8 geçirgenlik değerleri

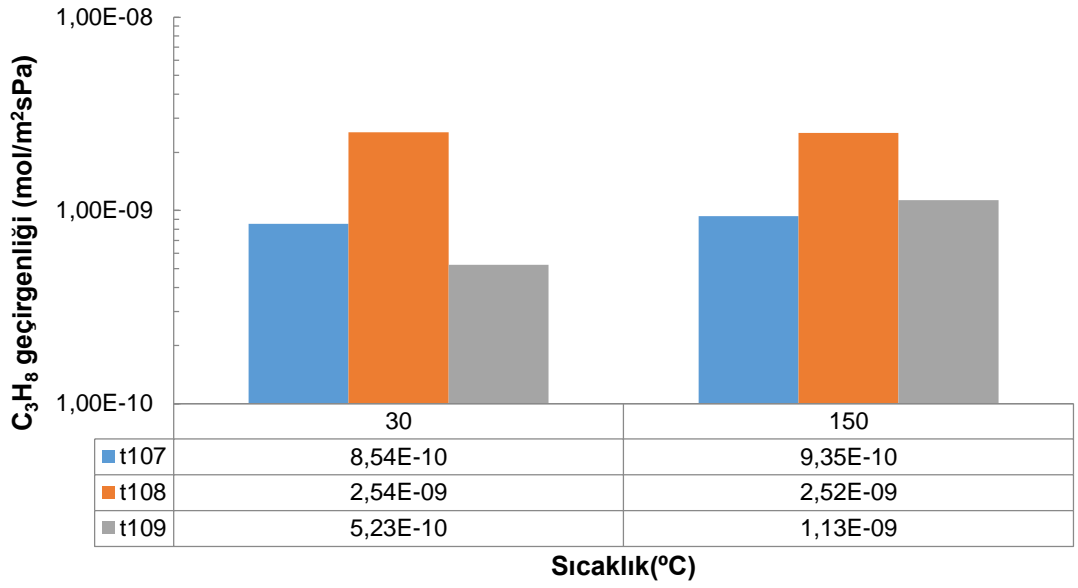
T107 membranın, kaplama sayısı ile farklı ölçüm sıcaklıklarında H_2/C_3H_8 seçicilik değerleri değişimi Şekil 5.55’de verilmiştir. 3 kat kaplama sonunda H_2/C_3H_8 seçicilik değeri 150 °C’de kaplama sayısı ile hataların giderilmesiyle 58 ‘den 495 değerine ulaşmıştır.



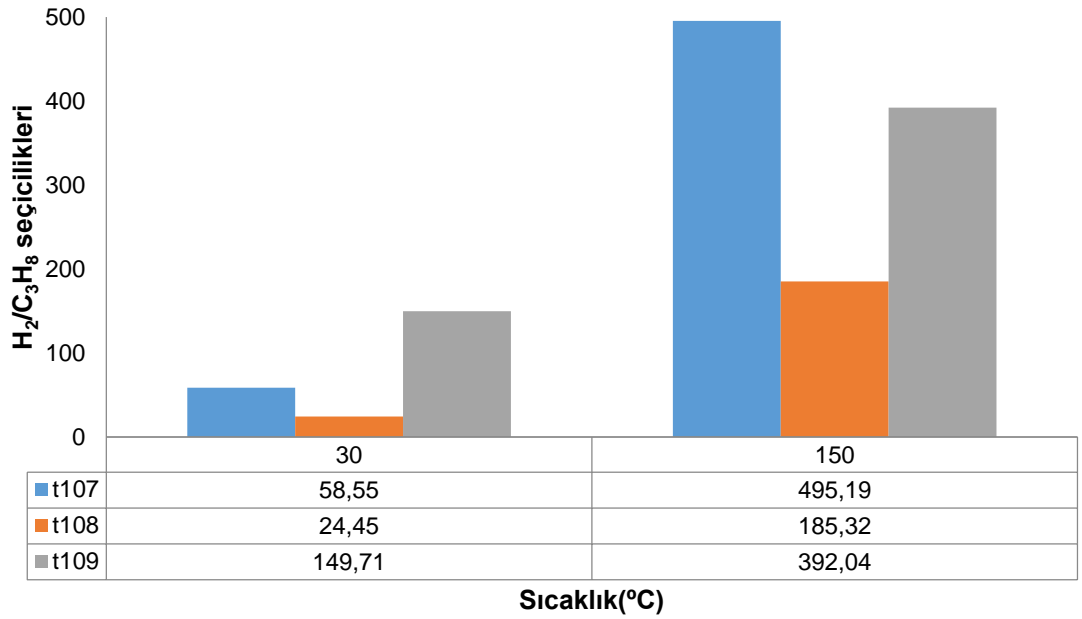
Şekil 5.55 T107 membranının kaplama sayılarına ait sıcaklığa karşı seçicilik değerleri

T107, T108 ve T109 membranlarının 3 kat kaplama sonunda 30°C ve 150°C sıcaklıklarda ölçülmüş H₂ geçirgenlikleri Şekil 5.56'de verilmiştir. Aynı koşulda hazırlanmış bu 3 membran için de sıcaklık arttıkça H₂ geçirgenliğinin arttığı görülmektedir. 150°C ölçüm sıcaklığında 3 membranın da H₂ geçirgenliklerinin yaklaşık olarak birbirine çok yakın olduğu sonucuna varılmış ve membranların tekrarlanabilir olarak hazırlandığını göstermiştir.

Şekil 5.57 ve Şekil 5.58'de T107, T108 ve T109 membranlarının 30°C ve 150°C sıcaklıklarındaki C₃H₈ geçirgenlik ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri verilmiştir. T107 membranının 3 kat kaplama sonucunda seçicilik değeri 58'den 495'e artarken T109 membranının ise 149'dan 392'ye artmıştır.



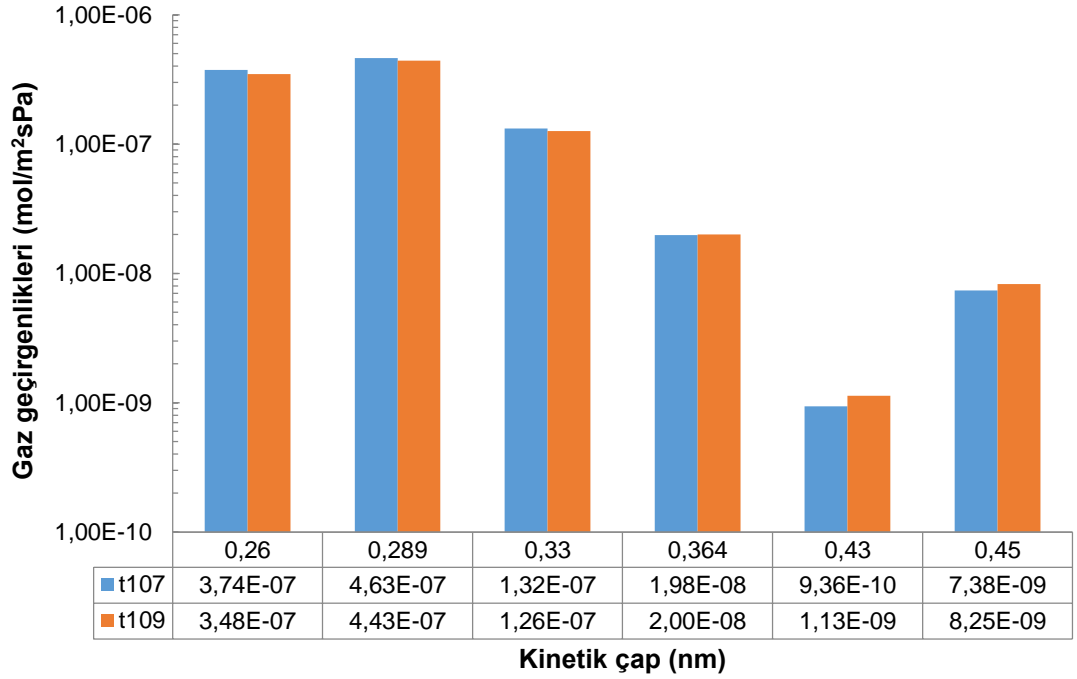
Şekil 5.56 T107, T108 ve T109 membranlarının sıcaklığa karşı C_3H_8 geçirgenlik değerleri



Şekil 5.57 T107, T108 ve T109 membranlarının sıcaklığa karşı H_2/C_3H_8 seçicilik değerleri

T107 ve T109 membranlarının 3 kat kaplama sonucunda 150°C ölçüm sıcaklığındaki 6 farklı gazın kinetik çaplarına karşı geçirgenlik değerleri Şekil 5.58'de verilmiştir. Çizelge 5.1'de ise geçirgenlikleri ölçülen gazların kinetik çap değerleri verilmiştir. Bu

iki paralel membranın helyum geçirgenlikleri yaklaşık olarak aynı kalırken, propilen geçirgenlikleri kıyaslandığında T109 membranının daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.58 T107 ve T109 membranlarının kinetik çapa karşı gaz geçirgenlik değerleri

Çizelge 5.1 Geçirgenlik değerleri ölçülen gazların kinetik çap değerleri (nm).

Gaz	Moleküler çap(nm)
He	0,26
H ₂	0,289
CO ₂	0,33
N ₂	0,364
C ₃ H ₆	0,46
C ₃ H ₈	0,50

5.7 Buhar Geçirgenlik Sonuçları

Buhar geçirgenlik sisteminde etil alkol – su geçirgenlikleri belirlenen membranların sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan membranların uygulanan karışım için etanol seçici olmadığı ve membran hidrofobik özelliğinin geliştirilmesinin gerektiği düşünülmüştür. Etanol seçici olmayan nanotabaka bazlı membranların davranışı, (i) membran kalınlığının çok ince olarak adsorpsiyon bazlı ayırım sürecinde etkin olması, (ii)olası membran hataları (iii) kullanılan destek malzemesinin hidrofilik özellikleri ile ilişkilendirilebilir. H₂ seçici MFI katkılı karışık matris organosilika membranın su geçirgen ve alkol moleküllerine karşı direnç gösteren davranışı membran boyunca taşınımın kinetik faktörlerle sağlandığının göstergesi olabilir. T107 membranı %5 etanol-isopropanol/%95 su karışımı kullanılarak 65°C sıcaklıkta test edilmiş ve membranda alkol geçirgenliği elde edilmemiştir. Aynı membran %5 su-%95 etanol koşullarında test edildiğinde de süzüntü kısmında etanol geçişi olmamıştır.

Çizelge 5.2 Membranların buhar geçirgenlik sonuçları

Membran kodu	H ₂ O geçirgenliği	Etil alkol geçirgenliği	Ayırım faktörü
T17	7,03E-07	4,50E-07	0,7125
T107	1,05E-06	-	
S19	1,24E-06	3,23E-07	0,3735
S36	1,43E-06	1,03E-06	0,8235
S54	1,80E-06	5,99E-07	0,5007
S64	1,59E-06	7,82E-07	0,6468
S66	1,52E-06	8,79E-07	0,7184
S67	1,42E-06	6,95E-07	0,6333
S68	1,64E-06	7,48E-07	0,6169
S69	1,54E-06	7,25E-07	0,6233
S74	1,38E-06	5,78E-07	0,5617
S79	1,62E-06	8,66E-07	0,6859

6. DEĞERLENDİRME

Gözenekli destekler üzerinde çalışma kapsamında, hazırlanması hedeflenen çok ince (<50 nm) az hatalı/hatasız MFI film üretimi için, uygun katmanlı MFI sentez koşulları araştırılmıştır. Çok katmanlı nanotabakaların sentezlenebilmesi için farklı sentez solüsyon kompozisyonları kullanılmış ve nanotabakaların yanal düzlemde uzunluğunun artırılması hedeflenmiştir. Çok katmanlı MFI yapılarını hazırlamak amacıyla C22 alkil polimer zincirine sahip organik şablon molekülü sentezlenmiştir. Ortalama uzunluğu 400 nm olan MFI nanotabakaları çok katmanlı MFI yapılarına pirana işlemi uygulanarak hazırlanmıştır ve uygulanan pirana işlem sayısı artırılarak nanotabakaların tamamen birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Pirana işlemi ayrıca nanotabakaların su içerisinde kararlılığını artırarak nanotabakaların su içerisinde kolay dağılımını sağlamıştır. Çok tabakalı MFI yapılarının öbek boyutu 10 mikron ve 2 mikron aralığında kontrol edilmesine rağmen uygulanan pirana işlemi sonrasında nanotabakaların boyutlarının çok farklı olmadığı gözlemlenmiştir. Pirana işlemi ve uygulanan güçlü sonikasyon işleminin nanotabakaların kırılmasına neden olmuş olabileceği düşünülmüştür. MFI nanotabakalar sürekli olarak gözenekli alümina destek üzerinde tez çalışmasının hedefi olan çok ince olarak paketlenilmiş (~50 nm) ve film kalınlığı nanotabaka miktarı ile kontrol edilmiştir. Yüzey pürüzlüğü 200-400 nm olan destek üzerinde nanotabaka film kalınlığı 125 nm olarak bulunmuştur. 50-150 nm kalınlığında MFI filmlerin gözenekli destekler üzerinde hazırlanabilmesi, MFI nanotabakalarının ince zeolit membran üretimi için çok uygun malzemeler olduğunu göstermiştir.

Membran sentezi iki farklı şekilde denenmiştir. Birincisi, nanotabaka MFI kaplama ve ikincil büyütme ile membran sentezi, ikincisi ise nanotabaka MFI kaplama ve organosilika sollar ile ikincil kaplama yapılarak boşlukların giderilmesidir. MFI nanotabaka kaplanmış ve kaplama boşlukları organosilika sol ile kapatılmış membranların 30°C de H₂ geçirgenlik değerleri 10⁻⁷ mol/m²sPa, %5 etanol-isopropanol/%95 su karışımı kullanılarak test edilmiş ve membranda alkol geçirgenliği elde edilememiştir. %5 su-%95 etanol koşullarında test edildiğinde de süzüntü kısmında

etanol geçişi olmamıştır. Karışık matris membran ile gaz geirdenlik sisteminde yapılan H_2/C_3H_8 geçirgenlik testinde membran seçiciliği $150^\circ C$ de 495 olarak bulunmuştur.

Çalışmamızda karşılaşılan çatlak oluşumu ve kaplamanın destek üzerinden kalkması gibi zorlukların aşılmasında literatürde yapılan yeni ikincil büyütme teknikleri üzerine çalışılmasının faydalı olacağı düşünülmüştür. Ayrıca organoslikalar ile yapılan karışık matris membranların üzerine yapılacak çalışmaların performans geliştirme için faydalı olacağı öngörülmüştür.



KAYNAKLAR

- Agrawal, K. V., B. Topuz, Z. Jiang, K. Nguenkam, B. Elyassi, L. F. Francis, M. Tsapatsis and M. Navarro 2013. "Solution-processable exfoliated zeolite nanosheets purified by density gradient centrifugation", *AIChE Journal*, 59(9), 3458-3467.
- Boffa, V., D. H. A. Blank and J. E. ten Elshof 2008. "Hydrothermal stability of microporous silica and niobia–silica membranes", *Journal of Membrane Science*, 319(1), 256-263.
- Boffa, V., G. Magnacca, L. B. Jørgensen, A. Wehner, A. Dörnhöfer and Y. Yue 2013. "Toward the effective design of steam-stable silica-based membranes", *Microporous and Mesoporous Materials*, 179(Supplement C), 242-249.
- Bowen, T. C., R. D. Noble and J. L. Falconer 2004. "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, 245(1), 1-33.
- Brinker, C. J., G. W. Scherer and E. P. Roth 1985. "Sol → gel → glass: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 72(2), 345-368.
- Burggraaf, A.J. and Cot, L. 1996. *Fundamentals of inorganic membranes science and technology*. Amsterdam
- Castricum, H. L., G. G. Paradis, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, R. Kreiter, J. F. Vente and J. E. ten Elshof 2011. "Tailoring the Separation Behavior of Hybrid Organosilica Membranes by Adjusting the Structure of the Organic Bridging Group", *Advanced Functional Materials*, 21(12), 2319-2329.
- Castricum, H. L., A. Sah, R. Kreiter, D. H. A. Blank, J. F. Vente and J. E. ten Elshof 2008. "Hybrid ceramic nanosieves: stabilizing nanopores with organic links", *Chemical Communications*(9), 1103-1105.
- Castricum, H. L., A. Sah, R. Kreiter, D. H. A. Blank, J. F. Vente and J. E. ten Elshof 2008. "Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica", *Journal of Materials Chemistry*, 18(18), 2150-2158.
- Cesarano, J. and I. A. Aksay 1988. "Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes", *Journal of the American Ceramic Society*, 71(12), 1062-1067.
- Chen, H., Y. Li and W. Yang 2007. "Preparation of silicalite-1 membrane by solution-filling method and its alcohol extraction properties", *Journal of Membrane Science*, 296(1), 122-130.
- Choi, M., K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki and R. Ryoo 2009. "Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts", *Nature*, 461(7261), 246-249.
- Coronas, J. and J. Santamaría 1999. "Separations Using Zeolite Membranes", *Separation and Purification Methods*, 28(2), 127-177.

- Davis, M. E. 2002. "Ordered porous materials for emerging applications", *Nature*, 417, 813.
- de Vos, R. M. and H. Verweij 1998. "High-Selectivity, High-Flux Silica Membranes for Gas Separation", *Science*, 279(5357), 1710-1711.
- Gong, G., H. Nagasawa, M. Kanezashi and T. Tsuru 2015. "Reverse osmosis performance of layered-hybrid membranes consisting of an organosilica separation layer on polymer supports", *Journal of Membrane Science*, 494(Supplement C), 104-112.
- Han, Y.-H., A. Taylor, M. D. Mantle and K. M. Knowles 2007. "Sol-gel-derived organic-inorganic hybrid materials", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(3), 313-320.
- Holt, J. K., H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy and O. Bakajin 2006. "Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes", *Science*, 312(5776), 1034-1037.
- Igi, R., T. Yoshioka, Y. H. Ikuhara, Y. Iwamoto and T. Tsuru 2008. "Characterization of Co-Doped Silica for Improved Hydrothermal Stability and Application to Hydrogen Separation Membranes at High Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 2975-2981.
- Jirage, K. B., J. C. Hulthen and C. R. Martin 1997. "Nanotubule-Based Molecular-Filtration Membranes", *Science*, 278(5338), 655-658.
- Kanezashi, M., T. Sasaki, H. Tawarayama, T. Yoshioka and T. Tsuru 2013. "Hydrogen Permeation Properties and Hydrothermal Stability of Sol-Gel-Derived Amorphous Silica Membranes Fabricated at High Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, 96(9), 2950-2957.
- Kanezashi, M., W. N. Shazwani, T. Yoshioka and T. Tsuru 2012. "Separation of propylene/propane binary mixtures by bis(triethoxysilyl) methane (BTESM)-derived silica membranes fabricated at different calcination temperatures", *Journal of Membrane Science*, 415-416(Supplement C), 478-485.
- Kanezashi, M., K. Yada, T. Yoshioka and T. Tsuru 2009. "Design of Silica Networks for Development of Highly Permeable Hydrogen Separation Membranes with Hydrothermal Stability", *Journal of the American Chemical Society*, 131(2), 414-415.
- Kappert, E. J., H. J. M. Bouwmeester, N. E. Benes and A. Nijmeijer 2014. "Kinetic Analysis of the Thermal Processing of Silica and Organosilica", *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(19), 5270-5277.
- Korelskiy, D., T. Leppäjärvi, H. Zhou, M. Grahn, J. Tanskanen and J. Hedlund 2013. "High flux MFI membranes for pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 427(Supplement C), 381-389.
- Leboda, R. and E. Mendyk 1991. "Hydrothermal modification of porous structure of silica adsorbents", *Materials Chemistry and Physics*, 27(2), 189-212.
- Lin, X., X. Chen, H. Kita and K. Okamoto 2003. "Synthesis of silicalite tubular membranes by in situ crystallization", *AIChE Journal*, 49(1), 237-247.

- Lin, X., H. Kita and K.-i. Okamoto 2001. "Silicalite Membrane Preparation, Characterization, and Separation Performance", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(19), 4069-4078.
- Lin, Y. S., I. Kumakiri, B. N. Nair and H. Alsyouri 2002. "MICROPOROUS INORGANIC MEMBRANES", *Separation and Purification Methods*, 31(2), 229-379.
- Liu, Y., Qiang, W., Ji, T., Zhang, M., Li, M., & Lu, J. (2020). Uniform hierarchical MFI nanosheets prepared via anisotropic etching for solution-based sub-100-nm-thick oriented MFI layer fabrication. *Science advances*, 6(7), eaay5993.
- Lu, X., Y. Peng, Z. Wang and Y. Yan 2015. "Rapid fabrication of highly b-oriented zeolite MFI thin films using ammonium salts as crystallization-mediating agents", *Chemical Communications*, 51(55), 11076-11079.
- Ma, Y., M. Kanazashi and T. Tsuru 2010. "Preparation of organic/inorganic hybrid silica using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane as co-precursors", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53(1), 93-99.
- Maheshwari, S., E. Jordan, S. Kumar, F. S. Bates, R. L. Penn, D. F. Shantz and M. Tsapatsis 2008. "Layer Structure Preservation during Swelling, Pillaring, and Exfoliation of a Zeolite Precursor", *Journal of the American Chemical Society*, 130(4), 1507-1516.
- McLeary, E. E., J. C. Jansen and F. Kapteijn 2006. "Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects", *Microporous and Mesoporous Materials*, 90(1), 198-220.
- Meng, L., M. Kanazashi, J. Wang and T. Tsuru 2015. "Permeation properties of BTESE-TEOS organosilica membranes and application to O₂/SO₂ gas separation", *Journal of Membrane Science*, 496(Supplement C), 211-218.
- Merkel, T. C., B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin and A. J. Hill 2002. "Ultrapermeable, Reverse-Selective Nanocomposite Membranes", *Science*, 296(5567), 519-522.
- Min, B., Yang, S., Korde, A., Kwon, Y. H., Jones, C. W., & Nair, S. (2019). Continuous zeolite MFI membranes fabricated from 2D MFI nanosheets on ceramic hollow fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(24), 8201-8205.
- Min, B., Yang, S., Korde, A., Jones, C. W., & Nair, S. (2020). Single-Step Scalable Fabrication of Zeolite MFI Hollow Fiber Membranes for Hydrocarbon Separations. *Advanced Materials Interfaces*, 7(19), 2000926.
- Na, K., Choi, M., Park, W., Sakamoto, Y., Terasaki, O., & Ryoo, R. (2010). Pillared MFI zeolite nanosheets of a single-unit-cell thickness. *Journal of the American Chemical Society*, 132(12), 4169-4177.
- Paradis, G. G., D. P. Shanahan, R. Kreiter, H. M. van Veen, H. L. Castricum, A. Nijmeijer and J. F. Vente 2013. "From hydrophilic to hydrophobic HybSi® membranes: A change of affinity and applicability", *Journal of Membrane Science*, 428(Supplement C), 157-162.

- Peng, P., B. Shi and Y. Lan 2010. "A Review of Membrane Materials for Ethanol Recovery by Pervaporation", *Separation Science and Technology*, 46(2), 234-246.
- Ren, X., K. Nishimoto, M. Kanezashi, H. Nagasawa, T. Yoshioka and T. Tsuru 2014. "CO₂ Permeation through Hybrid Organosilica Membranes in the Presence of Water Vapor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(14), 6113-6120.
- Sano, T., H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami and K. Haraya 1994. "Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 95(3), 221-228.
- Sebastian, V., R. Mallada, J. Coronas, A. Julbe, R. A. Terpstra and R. W. J. Dirrix 2010. "Microwave-assisted hydrothermal rapid synthesis of capillary MFI-type zeolite–ceramic membranes for pervaporation application", *Journal of Membrane Science*, 355(1), 28-35.
- Shea, K. J. and D. A. Loy 2001. "Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineered Hybrid Organic–Inorganic Materials", *Chemistry of Materials*, 13(10), 3306-3319.
- Shen, D., W. Xiao, J. Yang, N. Chu, J. Lu, D. Yin and J. Wang 2011. "Synthesis of silicalite-1 membrane with two silicon source by secondary growth method and its pervaporation performance", *Separation and Purification Technology*, 76(3), 308-315.
- Shete, M., M. Kumar, D. Kim, N. Rangnekar, D. Xu, B. Topuz, K. V. Agrawal, E. Karapetrova, B. Stottrup, S. Al-Thabaiti, S. Basahel, K. Narasimharao, J. D. Rimer and M. Tsapatsis 2017. "Nanoscale Control of Homoepitaxial Growth on a Two-Dimensional Zeolite", *Angewandte Chemie International Edition*, 56(2), 535-539.
- Shiflett, M. B. and H. C. Foley 1999. "Ultrasonic Deposition of High-Selectivity Nanoporous Carbon Membranes", *Science*, 285(5435), 1902-1905.
- Shu, X., X. Wang, Q. Kong, X. Gu and N. Xu 2012. "High-Flux MFI Zeolite Membrane Supported on YSZ Hollow Fiber for Separation of Ethanol/Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(37), 12073-12080.
- Snyder, M. A. and M. Tsapatsis 2007. "Hierarchical Nanomanufacturing: From Shaped Zeolite Nanoparticles to High-Performance Separation Membranes", *Angewandte Chemie International Edition*, 46(40), 7560-7573.
- Soydaş, B., Ö. Dede, A. Çulfaz and H. Kalıpçılar 2010. "Separation of gas and organic/water mixtures by MFI type zeolite membranes synthesized in a flow system", *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(1), 96-103.
- Stefanescu, M., M. Stoia and O. Stefanescu 2007. "Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol–silica matrix", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 41(1), 71-78.
- Stoeger, J. A., J. Choi and M. Tsapatsis 2011. "Rapid thermal processing and separation performance of columnar MFI membranes on porous stainless steel tubes", *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3479-3486.

- ten Elshof, J. E. and A. P. Dral 2016. "Structure–property tuning in hydrothermally stable sol–gel-processed hybrid organosilica molecular sieving membranes", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 79(2), 279-294.
- Topuz B., Yurttaş AS., Altunsoy A., "Preparation of alpha-Al₂O₃ Supports for Thin Membrane Fabrication", *JOTCS-A*, 5 (1) (2018), 191-204.
- Tsapatsis, M. 2011. "Toward High-Throughput Zeolite Membranes", *Science*, 334(6057), 767-768.
- Tsapatsis, M. and W. Fan 2010. "A New, Yet Familiar, Lamellar Zeolite", *ChemCatChem*, 2(3), 246-248.
- Tuan, V. A., S. Li, J. L. Falconer and R. D. Noble 2002. "Separating organics from water by pervaporation with isomorphously-substituted MFI zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, 196(1), 111-123.
- van Veen, H. M., M. D. A. Rietkerk, D. P. Shanahan, M. M. A. van Tuel, R. Kreiter, H. L. Castricum, J. E. ten Elshof and J. F. Vente 2011. "Pushing membrane stability boundaries with HybSi® pervaporation membranes", *Journal of Membrane Science*, 380(1), 124-131.
- Varoon, K., X. Zhang, B. Elyassi, D. D. Brewer, M. Gettel, S. Kumar, J. A. Lee, S. Maheshwari, A. Mittal, C.-Y. Sung, M. Cococcioni, L. F. Francis, A. V. McCormick, K. A. Mkhoyan and M. Tsapatsis 2011. "Dispersible Exfoliated Zeolite Nanosheets and Their Application as a Selective Membrane", *Science*, 334(6052), 72-75.
- Wang, D. K., J. C. Diniz da Costa and S. Smart 2014. "Development of rapid thermal processing of tubular cobalt oxide silica membranes for gas separations", *Journal of Membrane Science*, 456(Supplement C), 192-201.
- Wang, J., M. Kanazashi, T. Yoshioka and T. Tsuru 2012. "Effect of calcination temperature on the PV dehydration performance of alcohol aqueous solutions through BTESE-derived silica membranes", *Journal of Membrane Science*, 415-416(Supplement C), 810-815.
- Xu, R., J. Wang, M. Kanazashi, T. Yoshioka and T. Tsuru 2011. "Development of Robust Organosilica Membranes for Reverse Osmosis", *Langmuir*, 27(23), 13996-13999.
- Zhang, K., R. P. Lively, M. E. Dose, L. Li, W. J. Koros, D. M. Ruthven, B. A. McCool and R. R. Chance 2013. "Diffusion of water and ethanol in silicalite crystals synthesized in fluoride media", *Microporous and Mesoporous Materials*, 170(Supplement C), 259-265.
- Zhang, X., D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K. A. Cychosz, K. V. Agrawal, Y. Al Wahedi, A. Bhan, S. Al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes and M. Tsapatsis 2012. "Synthesis of Self-Pillared Zeolite Nanosheets by Repetitive Branching", *Science*, 336(6089), 1684-1687.
- Zhang, H., Xiao, Q., Guo, X., Li, N., Kumar, P., Rangnekar, N., ... & Tsapatsis, M. (2016). Open-pore two-dimensional MFI zeolite nanosheets for the fabrication of hydrocarbon-isomer-selective membranes on porous polymer supports. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(25), 7184-7187.

EK 1 GC Kalibrasyon Grafikleri

