

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ZEOLİT RHO KATKILI MATRİMİD® 5218 MEMBRANLARLA GAZ
AYIRIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Betül Gamze ERTEKİN SURAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ZEOLİT RHO KATKILI MATRİMİD® 5218 MEMBRANLARLA GAZ
AYIRIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Betül Gamze ERTEKİN SURAL
(506191005)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Çiğdem ATALAY ORAL

TEMMUZ 2023

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**GAS SEPARATION WITH MATRIMID® 5218 /ZEOLITE RHO
MEMBRANES**

M.Sc. THESIS

**Betül Gamze ERTEKİN SURAL
(506191005)**

Department of Chemical Engineering

Chemical Engineering Programme

Thesis Advisor: Assoc. Dr. Çiğdem ATALAY ORAL

JULY 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506191005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi
Betül Gamze Ertekin Sural, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları
yerine getirdikten sonra hazırladığı “ZEOLİT RHO KATKILI MATRİMİD® 5218
MEMBRANLARLA GAZ AYIRIMI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri
önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Çiğdem ATALAY ORAL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Sinan KUTLUAY**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ramazan YILDIRIM
Boğaziçi Üniversitesi

Teslim Tarihi : 24.05.2023
Savunma Tarihi : 28.07.2023





Biricik Annem ve Kıymetli Babam'a,



ÖNSÖZ

Bu çalışma; İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: 43148 (This work was supported by the Research Fund of Istanbul Technical University. Project Number: 43148)

Membran ile gaz ayırma prosesleri son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bu amaçla karışık matris membranlar üretilmektedir. Ve araştırmacılar inorganik ve polimerik membranların avantajlarını bu şekilde birleştirmeye çalışmaktadır. Bu tez çalışmasında nano boyutlu zeolit RHO literatürdeki sentez süresine kıyasla daha kısa süre içerisinde sentezlenerek, CO₂ ayırımı açısından başarılı bir kompozit membran üretimi için camsı polimer Matrimid® 5218 ile birleştirilmiştir. Zeolit RHO hidrofilik yapısının, üretilen karışık matris membranın seçiciliğini arttırması beklenmektedir.

Danışmanım Doç. Dr. Çiğdem Atalay-Oral'a desteği, yol göstericiliği ve samimi yaklaşımları dolayısıyla teşekkürü bir borç bilirim. Pandemi sebebiyle uzun bir yolculuk olan yüksek lisans eğitimim boyunca beni motive eden, inancını kaybetmeyen ve bu yolculukta pes etmemem konusunda motive kaynağım sevgili eşim Muhammed Sural'a, bu yolculuğa başlamam konusunda büyük destekleri olan Yüksek Mühendis Rasim Yeşilyurt'a, tecrübesiyle yol göstericim olan süper kahramanım Hakan Bayrak'a, her zaman bana tüm kalbiyle inanan tüm kararlarımdaki en büyük destekçilerim olan çok sevdiğim koruyucu meleklerim anneme, babama ve biricik kardeşçanlarıma tüm kalbimle teşekkür ederim.

Mayıs 2023

Betül Gamze ERTEKİN SURAL
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. MEMBRANLAR	5
2.1 Membranların Sınıflandırılması	6
2.2 Membranlarda Gaz Ayırma ve Taşınım Mekanizmaları	8
2.3 Polimerik Membranlar	10
2.4 İnorganik Membranlar	10
3. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR	17
3.1 Zeolitler	21
3.2 Zeolit/Polimer Arayüz Uyumsuzluğu ve alternatif Çözümler	26
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	33
4.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler	34
4.2 Zeolit Sentezi	36
4.2.1 RHO zeolit iyon değişimi	37
4.3 Membran Hazırlama	38
4.3.1 Saf Matrimid®5218 hazırlanması	38
4.3.2 İyonik sıvı katkılı Matrimid®5218 hazırlanması	38
4.3.3 İyonik sıvı katkılı RHO Zeolit/Matrimid®5218 hazırlanması	38
4.4 Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri	39
4.4.1 X-Işını kırınım spektrometresi analizi	39
4.4.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi	40
4.4.3 Termogravimetrik analiz	40
4.4.4 Partikül boyutu analizi	40
4.4.5 Taramalı elektron mikroskopu	40
4.4.6 Enerji dağılımı X-ışını analizi	39
4.4.7 Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi	41
4.4.8 Dinamik mekanik analiz	41
4.4.9 Gaz geçirgenlik testleri	41
5. SONUÇLAR	43
5.1 Zeolit RHO Partiküllerinin Karakterizasyonu	43
5.1.1 Zeolit RHO partiküllerine ait XRD analiz sonuçları	43
5.1.2 Zeolit RHO için partikül boyutu analizi	44
5.1.3 Zeolit RHO partiküllerine ait FTIR analiz sonuçları	45

5.1.4 Zeolit RHO partiküllerine ait TGA sonuçları	46
5.1.5 Zeolit RHO partiküllerine ait SEM analiz sonuçları	48
5.1.6 İyon değişimi yapılan zeolit RHO partiküllerine ait SEM - EXD analiz sonuçları	48
5.1.7 Zeolit RHO partiküllerine ait yüzey alanı analizi sonuçları.....	52
5.2 RHO Katkılı Matrimid®5218 Membranların Karakterizasyon Analizleri	56
5.2.1 Saf Matrimid® 5218, iyonik sıvı katkılı Matrimid® 5218 ve Matrimid® 5218/RHO karışık matris membranlarına ait FTIR analiz sonuçları.....	56
5.2.2 Saf Matrimid® 5218, iyonik sıvı katkılı Matrimid® 5218 ve Matrimid® 5218/RHO karışık matris membranlarına ait SEM analiz sonuçları	58
5.2.3 Saf Matrimid® 5218, iyonik sıvı katkılı Matrimid® 5218 ve Matrimid® 5218/RHO karışık matris membranlarına ait TGA analiz sonuçları	60
5.2.4 Saf Matrimid® 5218 ve Matrimid® 5218/RHO karışık matris membranlarına ait DMA sonuçları	62
5.2.5 Gaz geçirgenlik sonuçları	66
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	87

KISALTMALAR

RHO	: Zeolit RHO
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ZSM-5	: Zeolit ZSM
SAPO	: Silikoalüminofosfatlar
PI	: Poliimid
IL	: İyonik sıvı
PES	: Poliester
LUDOX	: Kolloidal Silika
DMF	: Dimetilformamid
ATR	: Attenuated Total Reflectance
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
EDX	: Enerji dağılımı X-ışını analizi
TAP	: 2,4,6- triaminopirimidin
ZIF	: Zeolitik İmidazolat Çerçeveler
PVA	: Polivinilasetat
KMM	: Karışık Matrisli Membran
BET	: Yüzey Alanı Ölçümü Analizi



SEMBOLLER

ppm	: Milyonda bir birim
μ	: Gaz viskozitesi
$\text{\AA}$	: Angstrom
cm	: Santimetre
cc(STP)	: Standart sıcaklık ve basınçta santimetreküp
s	: Saniye
cmHg	: Santim civa
Pa	: Paskal basıncı
g	: Gram
nm	: Nanometre
kHz	: Kilohertz
MHz	: Megahertz
$^{\circ}\text{C}$	: Sıcaklık
dk	: Dakika
rpm	: Dakikada devir sayısı
ml	: Mililitre
kV	: Kilovolt
mg	: Miligram
μm	: Mikrometre
ρ	: Yoğunluk
GWh	: Gigawatt



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Doğalgazın ham ve ticari açıdan istenen içerik yüzdeleri.....	2
Çizelge 1.2 : Doğalgazın membran ve amin prosesi ile ayrıştırılmasının avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması.....	3
Çizelge 2.1 : Membran proseslerinin sınıflandırılması.....	9
Çizelge 2.2: Polimerik membranların ayırma performansını gösteren bazı çalışmaların bulguları.....	15
Çizelge 2.3 : İnorganik membranların ayırma performansını gösteren bazı çalışmaların bulguları.....	16
Çizelge 3.1 : KMM yapımında kullanılan bazı dolgu malzemelerinin özellikleri	21
Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan kimyasallar.....	35
Çizelge 4.2 : Matrimid®5218 ve ([Emim][Tf ₂ N]) ait birtakım özellikler.....	36
Çizelge 5.1 : Zeolit RHO partikülleri için FTIR spektrumu ile temsil edilen bağlanma tipleri.....	46
Çizelge 5.2 : RHO ve katyon değişimli RHO partiküllerinin tekrarlı TGA analizi sonuçları.....	47
Çizelge 5.3 : RHO ve katyon değişimli RHO partiküllerin elementsel ağırlık yüzdeleri.....	51
Çizelge 5.4 : Zeolitlerin N ₂ adsorpsiyon verileri.....	54
Çizelge 5.5 : Hazırlanan membranlardaki % ağırlık kaybı miktarı.....	61
Çizelge 5.6 : Membranlara ait T _g ve depolama modülü değerleri.....	63
Çizelge 5.7 : Karışık matrisli membranların gaz geçirgenlik analiz sonuçları.....	67
Çizelge 5.8 : Doğalgazın ham ve ticari açıdan istenen içerik yüzdeleri.....	68
Çizelge 5.9 : Diğer çalışmalarda elde edilen bazı gaz geçirgenlik değerleri.....	69



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Dünyada elektrik enerjisi üretiminin kaynak türlerine göre dağılımı.	1
Şekil 2.1 : Membranların sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.2 : Membranların yapısına göre sınıflandırılması.	7
Şekil 2.3 : Bir membran ile ayrılan iki faz içeren sistemin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4 : Membranlarda gaz moleküllerinin taşınım mekanizmalarından en yaygın üç tanesinin şematik gösterimi a) Knudsen difüzyonu, b) Moleküler elek, c) Çözünme-difüzyon.....	9
Şekil 2.5 : CO ₂ /CH ₄ ayırma uygulaması için bilinen bir poliimidin Robeson grafiği.	11
Şekil 3.1 : İdeal bir karışık matrisli membran yapısının şematik gösterimi..	18
Şekil 3.2 : Matrimid®5218'in kimyasal yapısı	19
Şekil 3.3 : Polimerik, inorganik ve karışık matris membranların (KMM'ler) ticari olarak ilgi çeken bölgedeki Robeson ilişkisi.....	20
Şekil 3.4 : Zeolitlerin kristal yapıları, a) Zeolit A, b)Zeolit X ve Y, c)Zeolit RHO..	22
Şekil 3.5 : Polimer /zeolit arayüz bölgesindeki farklı yapıların gösterimi	28
Şekil 5.1 : RHO zeolit kristallerine ait X-ışını kırınım diyagramı a) Literatüre göre zeolit RHO, b) Ultrasonik hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen zeolit RHO.....	44
Şekil 5.2 : RHO partikül boyutu dağılım grafiği.	45
Şekil 5.3 : Zeolit RHO pariküllerine ait FTIR grafiği.	45
Şekil 5.4 : RHO pariküllerine ait TGA grafiği.	47
Şekil 5.5 : RHO partiküllerinin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.....	48
Şekil 5.6 : Zeolit RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.	49
Şekil 5.7 : Na-RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.	49
Şekil 5.8 : Li-RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.	50
Şekil 5.9 : K-RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.....	50
Şekil 5.10 : Sr-RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.	51
Şekil 5.11 : 77 Kelvin'de N ₂ 'nin adsorpsiyon-desorpsiyon BET izotermi a)Na-RHO, b) Li-RHO, c) K-RHO, d) Sr-RHO, e) RHO.....	53
Şekil 5.12 : 77 Kelvin'de N ₂ 'nin adsorpsiyon-desorpsiyon Langmuir izotermi a)Na-RHO, b) Li-RHO, c) K-RHO, d) Sr-RHO, e) RHO.	55
Şekil 5.13 : İyonik sıvı (a) ve saf Matrimid®5218 membrana (b) ait FTIR-ATR analiz grafiği.....	56
Şekil 5.14 : İyonik sıvı katkılı Matrimid®5218 membran ile iyonik sıvı FTIR karşılaştırma grafiği.....	57
Şekil 5.15 : Matrimid®5218/RHO KMM filmlerine ait FTIR analiz grafiği.....	58
Şekil 5.16 : Membran filmlerinin SEM görüntüleri a) Saf Matrimid®5218, b) iyonik sıvı ilaveli saf Matrimid®5218.	58
Şekil 5.17 : Matrimid®5218/RHO %10 membran filmlerinin SEM görüntüleri (a,b,c).....	59

Şekil 5.18 : Matrimid®5218/RHO %20 membran filmlerinin SEM görüntüleri (a,b,c).....	60
Şekil 5.19 : Matrimid®5218/RHO KMM filmlerine ait TGA grafiği.....	60
Şekil 5.20 : Farklı oranlarda RHO içeren membranların E'/sıcaklık grafikleri.....	62
Şekil 5.21 : Matrimid®5218/RHO membranların T _g değerinin altında ve üstündeki sıcaklıklardaki depolama modül değişimleri.....	63
Şekil 5.22 : Farklı oranlarda RHO içeren membranların E''/sıcaklık grafikleri.	64
Şekil 5.23 : Farklı oranlarda RHO içeren membranların tanδ/sıcaklık grafikleri.....	65
Şekil 5.24 : Membranların CO ₂ /CH ₄ gaz çifti için Robeson grafiğindeki konumları... ..	70



ZEOLİT RHO KATKILI MATRİMİD® 5218 MEMBRANLARLA GAZ AYIRIMI

ÖZET

Doğalgaz, diğer fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında yüksek yanma verimine sahip olmasından dolayı temiz enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir. Ancak doğalgaz, ham olarak elde edilirken içerisinde bulunan karbondioksit, azot, hidrojen sülfür gibi safsızlıklar yanma verimini düşürmektedir. Özellikle karbondioksit gazı, boru hatlarında korozyona sebep olmaktadır. Bu safsızlıkların giderilmesi için kullanılan konvansiyonel sistemler yüksek enerjiye ihtiyaç duyar ve doğaya zarar verebilecek solventler ile yürütülürler. Sıkça kullanılan ticari metotların aksine membran teknolojisi az enerji gerektirmesi, esnek olması ve kolay ölçeklendirilebilmesi sebebiyle son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Literatüre bakıldığında çok çeşitli inorganik membran-polimer kombinasyonun, pek çok araştırmanın konusu olduğu görülmektedir. Özellikle karışık matrisli membranlar aracılığıyla, zeolit gibi yüksek seçiciliğe ve ısısal dayanıklılığa sahip inorganik maddeler, bir polimer fazına katılarak istenilen modüllerde membran üretilmektedir ve yüksek seçici geçirgenliğine sahip olabilmektedirler.

Bu çalışmada içerdiği Si/Al oranından dolayı nispeten hidrofobik özellik gösteren RHO zeolit kristalleri, literatürde belirtilen organik yapı yönlendiricisi kullanılmadan, 8 günlük sentez süresinin aksine 2 günlük sentez süresi içinde, zeolit/polimer kompozit membran üretmek amacıyla, membran hazırlama yöntemini iyi yönde etkileyebilmesi için mümkün olan en küçük partikül boyutunda sentezlenmiştir. Polimerik faz olarak, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip ve CO₂/CH₄ gaz çifti için ayırma performansı yüksek olan Matrimid® 5218 polimeri seçilmiştir. Ara yüzey faz uyuşmazlığının ve yapışma sorununun azaltılması amacıyla, membran sentezi sırasında yüzey modifikasyon tekniklerinden biri olan iyonik sıvı kullanılmıştır. Çözücü olarak ise, çözücünün özellikle katkılı membranlar içerisinde hızlı difüzyonu sonucu ortaya çıkacak stresi engelleyebilmek amacıyla kaynama noktası diğer çözücülerden nispeten yüksek (153°C) olan dimetilformamid'in kullanılması tercih edilmiştir. Deneylerde üretilen membranların ayırma performansı performansı incelenmiştir.

Elde edilen RHO zeolit yapısının belirlenmesi ve fazlarının tespitinin doğruluğu için XRD, lazer ışık saçınımı ölçüm yöntemi ile partikül boyutu analizi için Malvern Mastersizer, içerdiği fonksiyonel grupların ve molekül bağlarının analizi için FTIR-ATR analizi, ısı kararlılığının ve içerdiği safsızlıkların tespiti için TGA analizi, zeolit partiküllerinin morfolojik yapıları ise FEGSEM ile karakterize edilmiştir ve sonuçlar literatürdeki değerler ile karşılaştırılmıştır.

Zeolitlerin iyon değiştirme kapasitesine sahip olduğu ve Si/Al oranına bağlı olarak adsorpsiyon özelliklerinin geliştirilebilir olduğu bilinmektedir. Zeolit RHO'nun katyon değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisini de görebilmek amacıyla, Li⁺,

Na^+ , K^+ ve Sr^{+2} katyonlarınca zengin iyon değişmiş formları çözelti içinde karıştırma yöntemiyle elde edilmiştir.

Katyon değişimi yapılan RHO formlarındaki iyon değişiminin gerçekleştiğini görebilmek amacıyla SEM-EDX analizi yapılmıştır. Ayrıca RHO ve katyon değişimli RHO kristal yapılı parçacıkların izoterm ve BET yüzey alanları adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden elde edilmiş, RHO'ya ait BET yüzey alanı ve gözenek hacminin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Daha sonra elde edilen RHO zeolit, Matrimid® 5218 poliimid matrisine ağırlıkça %0, 10, 15 ve 20 oranlarında yükleme yapılarak karışık matrisli membranlar elde edilmiştir. Elde edilen membranlar karakteristik piklerindeki değişimlerin tespiti amacıyla FTIR-ATR analizi yapılmıştır. Matrimid® 5218/RHO karışık matrisli membranlarda hem Matrimid poliimidine hem de RHO zeolite ait karakteristik piklerin varlığı gözlemlenmiş ve ağırlıkça RHO dolgusunun artmasıyla doğru orantılı olarak, ona ait karakteristik pikin şiddetinde artış gözlemlenmiştir.

Matrimid® 5218/RHO karışık matrisli membranların ve saf matrimid membranın yüzey ve kesit morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. SEM görüntülerinde zeolit/polimer arayüzey uyumsuzluğunu engelleyebilmek amacıyla ilave edilen iyonik sıvı varlığının plastikleşme etkisi görülmekte olup, ağırlıkça %10 ve %20'lik Matrimid® 5218/RHO karışık matrisli membranlarda iyonik sıvı ile polimer/zeolit yapışmasının başarıyla sağlandığı görülmüştür.

Elde edilen membranların ısı kararlılığı ve gözenekleri arasında kalan çözücü miktarının tespiti için TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Matrimid® 5218/RHO karışık matrisli membranlarda yaklaşık 400°C'ye kadar ciddi bir kütle kaybının görülmemesi, elde edilen membranların iyi bir ısı kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir.

Membranların viskoelastik özelliklerinin ve camsı geçiş sıcaklığının tespiti için DMA analizi gerçekleştirilmiş olup, ağırlıkça RHO zeolit yüzdesinin artışı ile camsı geçiş sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir.

RHO/Matrimid® 5218 membranlar CO_2/CH_4 gazlarının ayrımı için test edilmiş ve sonuçlar listelenmiştir.

GAS SEPARATION WITH MATRIMID[®] 5218 /ZEOLITE RHO MEMBRANES

SUMMARY

It is aimed to remove impurities such as CO₂ contained in natural gas by using mixed matrix membranes. CO₂ is a corrosive gas present in large quantities in the natural gas stream. In order not to damage the piping systems and to increase the combustion efficiency of the natural gas, it is desired that the carbon dioxide component in the natural gas be less than 2%. Membrane processes as an alternative to existing methods have recently been the focus of attention. However, for this, it is necessary to determine the zeolite-polymer pair suitable for use in the relevant separation process.

Matrimid[®] 5218 polyimide, which has a high glass transition temperature and good permeability-selectivity values for the CO₂/CH₄ gas couple, was chosen for the organic phase of the mixed matrix membrane, and RHO zeolite, which has hydrophobic properties due to the Si/Al ratio it contains, was chosen as the inorganic phase, the dispersed phase. Mixed matrix membranes were synthesized at laboratory scale with 0%, 10%, 15% and 20% by weight RHO zeolite content. In order to eliminate the problem of zeolite/polymer interfacial adhesion, which is one of the biggest disadvantages of mixed matrix membranes, the zeolite surface modification method with an ionic liquid additive containing [absorption] [TF₂N] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide) was used. In addition, it is expected in the literature that ionic liquids will have a positive effect on selectivity due to their CO₂-philic structure. As a solvent, Dimethylformamide, which is a polymer organic solvent with a boiling point of 153°C, is preferred to prevent the stress that will arise as a result of the rapid diffusion of the solvent in the matrimide film.

RHO zeolite, which was synthesized to act as a molecular sieve, was obtained in a 2-day synthesis time using the ultrasonic method, unlike the traditional hydrothermal method that requires 8 days synthesis time. Depending on the mixing speed of the traditional method, it can cause uncontrolled crystal morphology to be obtained. It is thought that the use of ultrasonic allows more controlled nucleation by supporting the interaction between particles. Again, unlike the traditional method, RHO zeolite crystals were successfully obtained without using an organic support cage such as 18-crown-6 ether during the synthesis.

When the thermogravimetric analysis of the synthesized RHO particles was examined, it was proved that they were resistant to high temperatures. As a result of temperature-related mass changes in nitrogen environment, 14.31% mass loss up to 200°C is where the moisture trapped in the structure of RHO is removed, and 2.06% mass loss at 200-500°C is estimated to be due to the dissociation of the hydroxyl groups in the RHO zeolite particles.

The accuracy of RHO particle structures has been proven by XRD analysis results. The peaks of the RHO zeolite obtained by XRD analysis were compared with the studies in the literature and it was seen that the structure was obtained correctly. The

synthesized RHO particles are approximately 8.3°, 16.6°, 18.6°, 25.1°, 26.4°, 30.2°, 32.5° and 35.7° consistent with the XRD model in the literature with characteristic diffraction peaks at respective 2θ angles. The highest intensity peak value of the obtained RHO particles occurred at 2θ: 25.1°, and again according to the literature, the high intensity sharp diffraction peaks represent a highly crystalline region in the synthesized sample. As a result, it was observed that high crystalline zeolite RHO was obtained with a synthesis time of 2 days without using an organic support cage.

It was aimed to obtain particles with the smallest possible particle size by optimizing the synthesis conditions of RHO selected for the inorganic phase of the mixed matrix membrane, and the average particle size (d50 value) of the particles was found to be 1.26 μm in the Malvern Mastersizer analysis.

FTIR-ATR analysis was performed to determine the organic bonds of the synthesized RHO crystal structures. From the peaks showing the correctness of the structure by FTIR-ATR analysis of RHO particles, the absorption peaks at 567 cm⁻¹ and 580.03 cm⁻¹ show the characteristic structure of the double eight-ring outer linkage in the RHO structure. The sharp and strong absorption peak at 1000.06 cm⁻¹ is one of the characteristic peaks of the RHO zeolite, which corresponds to the asymmetric stretching vibration of Si–O and Al–O tetrahedra. The intense absorption peaks in the range of 3404.48 cm⁻¹ and 1637.24 cm⁻¹ indicate the presence of O–H stretching of water molecules adsorbed in the zeolite RHO sample and O–H bending of the lattice water.

In SEM images of RHO particles, the formed truncated octahedral structure was observed in accordance with the literature. In addition, it was observed that RHO particles were obtained homogeneously and without agglomeration.

It is known that zeolites have ion exchange capacity and their adsorption properties can be improved depending on the Si/Al ratio. It can adapt to many cation sizes and different adsorbate shapes such as Na⁺, Li⁺, Cd²⁺, Sr²⁺, Rb⁺ or Ba²⁺. In order to see the effect of cation exchange on the adsorption capacity of zeolite RHO, ion exchanged forms rich in Li⁺, Na⁺, K⁺ and Sr²⁺ cations were obtained by mixing in solution.

SEM-EDX analysis was performed in order to see the ion exchange in the cation exchanged RHO forms. Ion exchange degrees were calculated as 0.6%, 100%, 56.4% and 100% for Na-RHO, Li-RHO, K-RHO and Sr-RHO, respectively.

The isotherm and BET surface areas of RHO and cation exchanged RHO crystalline particles were obtained from adsorption and desorption data, and it was seen that the BET surface area and pore volume of RHO were compatible with the literature. It was also observed that all zeolites show the Type-I isotherm observed in microporous solids. The N₂ adsorption capacity of RHO zeolites is directly related to their surface area. Accordingly, as a result of the analysis, we can list the adsorption capacities of RHO and cation exchanged forms as Na-RHO>RHO>Sr-RHO>Li-RHO>K-RHO.

In the preparation of zeolite doped membranes with different weight percentages, surface modification technique with ionic liquid was used in order to remove the non-selective empty pores that may occur at the Matrimid[®] 5218/RHO interfaces and to better wrap the Matrimid[®] 5218 polyimide on the RHO surface. While mixing the RHO zeolite in DMF solvent, after 6 hours, 2% ionic liquid was added into it and left to stir for 1 night. Then, Matrimid[®] 5218 was added gradually, corresponding to 15% of the total amount of the solution, and after a 1-day mixing-dissolving process, it was

poured into the petri dish and mixed matrix membrane films were obtained by removing the solvent with the help of an oven.

Pure Matrimid[®] 5218, ionic liquid added Matrimid[®] 5218 and Matrimid[®] 5218/RHO mixed matrix membranes showed a harmonious and homogeneous distribution in SEM images. It was also observed that the addition of ionic liquid improved the zeolite/polymer interface and provided adhesion. Obtaining Matrimid[®] 5218 polyimide, which is known for its adhesion problems in the literature, compatible with an inorganic structure is a successful result for this second phase of the thesis. At the same time, it was determined that Matrimid[®] 5218/RHO 10% mixed matrix membrane thickness is 66.65 nm and 20% mixed matrix membrane thickness is 79.6 nm, and these thicknesses are quite suitable for gas permeability.

Characteristic bond structures of Matrimid[®] 5218 and ionic liquid and RHO structures in Matrimid[®] 5218/RHO mixed matrix membranes were investigated by performing FTIR-ATR analysis. The presence of characteristic peaks of RHO zeolite was observed in the membranes. With the increase in the amount of RHO incorporated into the Matrimid[®] 5218 polymer, an increase in the intensity of the peak of the asymmetric stretching vibration of Si–O and Al–O tetrahedra located at 1000.06 cm^{-1} was observed, thus proving the presence of the RHO structure in the polymer.

When the TGA curves given for the doped membranes were examined, it was observed that all Matrimid[®] 5218 membranes containing all RHO showed similar behavior. It was observed that the mass loss of the doped membranes was higher compared to the pure Matrimid[®] 5218. This was thought to be due to the degradation of organic binders (such as ionic liquid) in the RHO framework and organic structures in the membrane matrix. This idea was supported by the increase in mass loss rates as the amount of RHO particles increased in the TGA results. However, we can say that there is no serious decrease up to about 400°C, that the obtained mixed matrix membranes show good thermal stability and are suitable for membrane operating conditions.

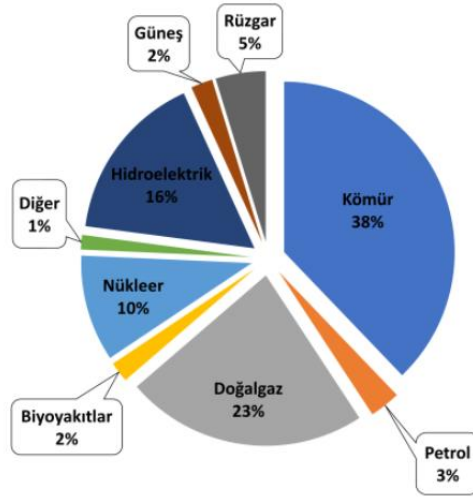
Tg, storage and loss modulus values of RHO doped Matrimid[®] 5218 mixed matrix membranes were investigated by DMA analysis. It was observed that the Tg value decreased with increasing RHO amount compared to the pure polymer. At first it was thought that the factor causing this was an inappropriate interfacial interaction between the polymer and the zeolite, but it was proved that this was not the real reason due to the SEM images showing the opposite. Secondly, it was evaluated that the plasticizing effect caused by the ionic liquid could cause a decrease in the glass transition temperature, and this latter possibility was proven by the determination of the amount of solvent remaining in the membrane in the TGA results.

Gas permeability and selectivity values of RHO/Matrimid[®] 5218 membranes have been tested and the results are listed.



1. GİRİŞ

Günümüze baktığımızda, dünyadaki enerji ihtiyacının her geçen gün artarak devam ettiğini görmekteyiz. Diğer fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında daha temiz yakıt olarak kabul ettiğimiz alternatif enerji kaynağı olarak doğalgaza olan ihtiyaç, gün geçtikçe artmaktadır; bu sebeple üretim sürecindeki kayıplar ve kazançların oranı her geçen gün önem kazanmakta ve aynı zamanda her geçen gün kullanım alanları da genişlemektedir [1]. Şekil 1.1.de 2018 yılında dünyada üretimi gerçekleşen 26,7 milyon GWh elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı gösterilmiştir [2].



Şekil 1.1 : Dünyada elektrik enerjisi üretiminin kaynak türlerine göre dağılımı (IEA,2018).

Doğalgaz aslında metan gazıdır (CH_4) ve metan dışında içerdiği gazlar, safsızlık olarak kabul edilir. Çizelge 1.1’de görüldüğü gibi CO_2 gazı ham doğalgazın içindeki safsızlıklarda en büyük yüzdeyi oluşturmaktadır. CO_2 gazının yüksek oranlarda bulunması, doğalgazın yanma verimini bir başka deyişle kalorifik değerini düşürmektedir. Ayrıca doğalgazın içerdiği CO_2 , su ile birleşerek korozif karbonik asit oluşturabilir. Karbonik asit aşındırıcı olduğundan taşıma hatlarındaki boruların iç malzemeleri ve ekipmanlar için zararlıdır [3]. Doğal gaz akışlarında istenen CO_2 konsantrasyonu %2’den düşüktür. Bu sebeple, proses ekipmanlarını ve taşıma hatlarını

korumak ve ayrıca doğal gazın kalorifik değerini artırmak için CO₂'yi ham doğalgaz içeriğinden ayırabilmek önemlidir.

Çizelge 1.1 : Doğalgazın ham ve ticari açıdan istenen içerik yüzdeleri [4].

İçerdiği Bileşen	Ham Doğalgazdaki Yüzde Miktar	Ticari Doğalgazdaki Yüzde Miktar
CH ₄	%70-80	90%
CO ₂	%5-20	<%2
C ₂ H ₆	%3-4	%3-4
C ₃ -C ₅	3%	3%
N ₂	1,40%	<%4
H ₂ S	<100 ppm	<4 ppm
H ₂ O	Doygun	<100 ppm
C ₆ ve daha yüksek karbonlu hidrokarbonlar	%0,5-1	%0,5-1

Bu safsızlıkların doğalgazdan ayrıştırılması, fiziksel adsorpsiyon, fiziksel absorpsiyon ve kimyasal absorpsiyon prensiplerine dayanan farklı yöntemlerle yapılabilmektedir. Özellikle endüstride, bir kimyasal absorpsiyon metodu olan amin prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu metotla, doğalgaz bir amin çözeltisi içinden geçirilir. İçerdiği safsızlıklardan CO₂ ve H₂S gazları bu amin çözeltisi ile reaksiyona girer ve ana bileşenden ayrılır. Yaygın olarak kullanılan amin çözeltileri ise mono etanol amin ve di etanol amindir [5, 6].

Konvansiyonel yöntemler karmaşık ekipmanlara ve tesisler için geniş bir alana ihtiyaç duyması, bununla beraber yüksek enerji gereksinimi gerektirmesi saflaştırma prosesini maliyetli hale getirmektedir. Bu işlemler ileri düzeyde gelişmiş bir sisteme sahip olsa dahi sızdırma, su basması, aşırı yükleme, sürüklenme ve köpüklenme gibi problemlerle karşı karşıya kalılabilmektedir. Ayrıca solvent gerektiren işlemlerde sürekli olarak geri dönüştürülmesi gereken kirletici solventler kullanılmaktadır [7].

Özellikle son 10 yılda yapılan çalışmalara bakıldığında membran prosesleri, konvansiyonel proseslere kıyasla daha düşük enerjiye ihtiyaç duymaları, sonuç olarak yüksek saflığa ulaşabilmeleri, esnek olmaları, modüler ve kolay ölçeklendirilebilmeleri sebebiyle oldukça ilgi çekici hale gelmektedir. Membran prosesleri gaz ayırma işlemleri için ilk defa 1980'lerin başında Thomas Graham tarafından uygulanmış, o zamandan beri de geliştirilmekte olan bir alandır [8].

Çizelge 1.2’de doğalgazın membran ve amin prosesi ile ayrıştırılmasının avantaj ve dezavantajları karşılaştırılmıştır.

Çizelge 1.2 : Doğalgazın membran ve amin prosesi ile ayrıştırılmasının avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması [9].

Etken	Amin Prosesi	Membran Prosesi
İşletme Problemleri		
Hidrokarbon kaybı	Çok düşük	Şartlara göre
Düşük CO ₂ oranlarında kullanım	Mümkün	%2'nin altında zor
Enerji tüketimi	Yüksek	Düşük
İşletme maliyeti	Orta	Düşük
Bakım maliyeti	Orta	Düşük
Proses kolaylığı	Değişken	Değişken
Çevreye etkisi	Karışık	Düşük
Sermaye Problemleri		
Ön işlem maliyeti	Düşük	Orta
Geridönüşüm	Yapılmamaktadır	Şartlara göre
Yerinde kurulum süresi	Uzun	Orta
Kullanıma hazır olma süresi	Büyük sistem ise uzun	Orta

İstenilen kullanım koşullarını sağlayabilmesi için membranların gaz geçirgenliğinin ve seçiciliğinin eş zamanlı olarak yüksek olması gerekmektedir. Polimerik membranlar genellikle yeterli geçirgenliğe sahip ancak düşük seçicilikte olan malzemelerdir. Öte yandan zeolit gibi inorganik malzemeler, moleküler elek gibi davranarak çok yüksek seçilicilik özelliğine sahip olmasına rağmen polimerler gibi kolaylıkla geniş yüzey alanı ile tek parça membran haline getirilememektedir. Karışık matrisli membranlar aracılığıyla zeolit gibi yüksek seçiciliğe ve ısısal dayanıklılığa sahip maddeler bir polimer fazına katılarak istenilen modüllerde membran üretilmekte ve yüksek seçici geçirgenliğine ulaşılabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, metan konsantrasyonu yüksek, bu sayede yanma verimi de bu doğrultuda yüksek olan aynı zamanda istenilmeyen safsızlıkları içermediği için taşınması ve depolanması kolay doğalgaz üretimi için, konvansiyonel sistemlerden daha esnek, daha kolay ölçeklendirilebilir ve daha az enerji gerektiren membranlar üretilmesidir. Sadece polimerik membran kullanımı yada sadece zeolit kullanımı, her ikisinin de ayrı ayrı sahip olduğu dezavantajlar sebebi ile tercih edilebilir olmadığından, her iki malzemenin avantajlı noktalarını biraraya getirerek ısı, kimyasal ve mekanik dayanımı yüksek, endüstriyel boyutta kullanılabilecek

membranlar üretilmesi hedeflenmektedir. Bu amaç doğrultusunda yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olan ticari Matrimid polimeri tercih edilerek, gaz safsızlığı için iyi bir moleküler elek özelliği gösteren, literatürde CO₂ ayırma özelliği yüksek olduğu ancak hidrofilikliği sebebiyle tercih edilmeyen zeolit A' ya kıyasla nispeten hidrofobik olan RHO zeoliti kullanılarak karışık matrisli membranlar üretilecektir. Kompozit membranların camsı polimerler kullanılarak hazırlanması durumunda en büyük dezavantajlardan biri olan zeolit/polimer arayüzey yapışma sorununun ortadan kaldırılmasıdır. Bunun için literatürde ilkleme veya silanlama gibi zeolit yüzeyi modifikasyon yöntemlerinin kullanılması, plastize ajanı olan düşük molekül ağırlıklı organik yapıların, ya da iyonik sıvı katkısı gibi üçüncü bir komponentin ilavesi gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada arayüzey yapışma sorunu için emim [TF₂N] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide) içeren iyonik sıvı katkısı seçilmiştir. Elde edilen membranların morfolojik ve ısısal özelliklerinin karakterizasyonları yanı sıra gaz geçirgenlik özellikleri değerlendirilerek çalışma sonlandırılacaktır.

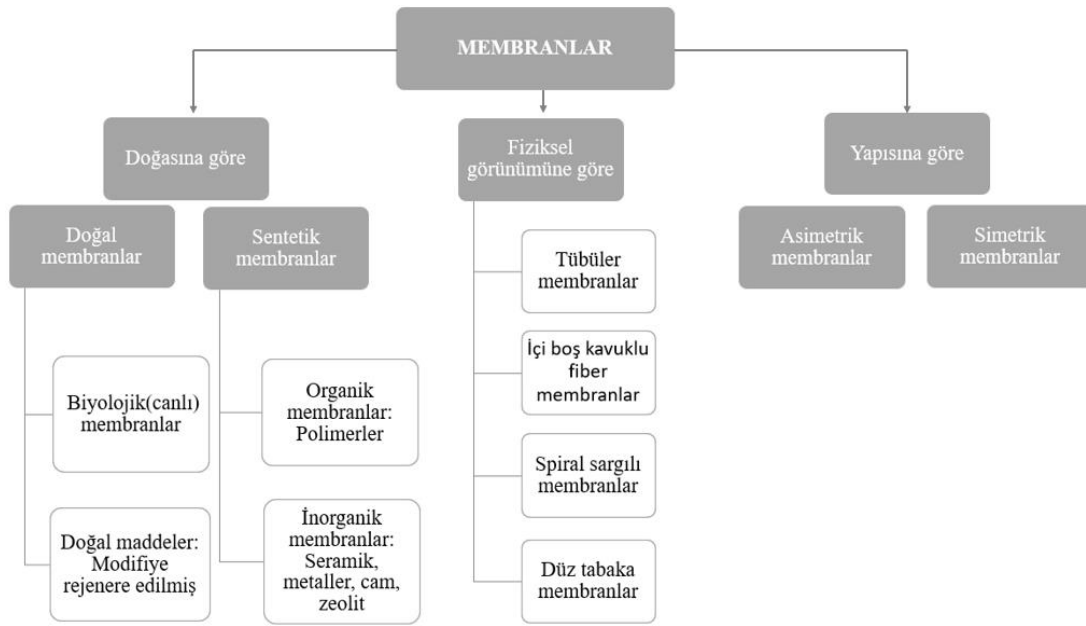
2. MEMBRANLAR

Membranlar, birbirinden farklı iki yada daha fazla bileşenlerden bazılarının geçişine izin verirken bazılarını ayıran seçici geçirgen bir filtrasyon yöntemi olarak tanımlanabilmektedir. Seçicilik ve geçirgenlik özelliklerine göre çeşitli kirleticiler veya ayrılması istenen komponentler için iyi bir bariyer olabilmesinden dolayı önemli bir ayırma malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Membranlar geçirgenlik özellikleri veya gözenek özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Membranlarla alakalı ilk geçirgenlik çalışmasının, 1748 yılında Fransız Abbe Nollet'in su ve şarabı hayvan barsağını kullanarak ozmos ile ayırmayı başarması olduğu söylenebilir [10]. İlk modern membran çalışması ise Loeb ve Sourirajan'ın kendi isimleriyle de anılan bir yöntemle hazırlamayı başardıkları asimetric polimerik membranların keşfedilmesiyle ortaya çıkmıştır [11]. Bu asimetric polimerik membranların yüzeyi yoğun bir tabakaya sahip olduğu için yüksek seçicilik sağlarken, gözenekli iç yapısı membrana mekanik dayanım sağlamaktadır. Asimetric selüloz asetat membranlar faz dönüşümü yöntemi kullanılarak homojen bir polimer çözeltisinin iki fazlı bir yapıya dönüştürülmesi ile üretilmiştir [12]. Bu ilk adımdan sonra ise elde edilen bu asimetric selüloz asetat membranlar, ters ozmoz prosesinde kullanılmış ve tuzlu suyun içerdiği tuzdan arındırılmasıyla beraber ilk endüstriyel uygulaması yapılmıştır. Başarıyla atılan bu adımlardan sonra araştırmacılar tarafından yapılan çalışmaların, sentetik membranların çeşitlenebilmesi ve iyileştirilmesi adına poliamid, poliakrilonitril, polietilen, polisülfon gibi diğer ticari polimerlerin de kullanılarak devam etmesini sağlamıştır. Bu polimerlerin kullanılması sonucunda sentetik membranların mekanik, kimyasal ve ısıl dayanımlarında iyileşme görülmüştür. 1977 yılına gelindiğinde ise büyük ölçekli ilk ticari gaz saflaştırma uygulaması yapan Memento isimli firma, endüstriyel gaz akımlarından hidrojenin geri kazanılmasını sağlamıştır. Tüm bu gelişmelerle beraber günümüze gelindiğinde endüstriyel membran uygulamaları, organik karışımların ayrılması, su arıtım prosesleri, atmosferden oksijen veya azot eldesi, metan gazı içerisinde karbondioksitin ayrılması gibi endüstriyel gaz karışımlarının saflaştırılması, molekül büyüklüğüne bağlı olarak çözünmüş iyon veya moleküllerin ayrıştırılması gibi alanlarda çeşitlenmiş ve araştırmacılar tarafından en

verimli şekilde kullanılması için çalışmalar membran teknolojileri üzerine yoğunlaşmıştır.

2.1 Membranların Sınıflandırılması

İstenilen sonucu elde etmek için en elverişli membranı oluşturabilmek için proses kriterlerini belirlemek ve doğru malzemeyi seçmek önemlidir. Membranlar yapı, malzeme, konfigürasyon, bileşim ve işlem türü açısından farklı kategorilerde sınıflandırılabilir. Membran sınıflandırması Şekil 2.1'de gösterilmiştir [13].

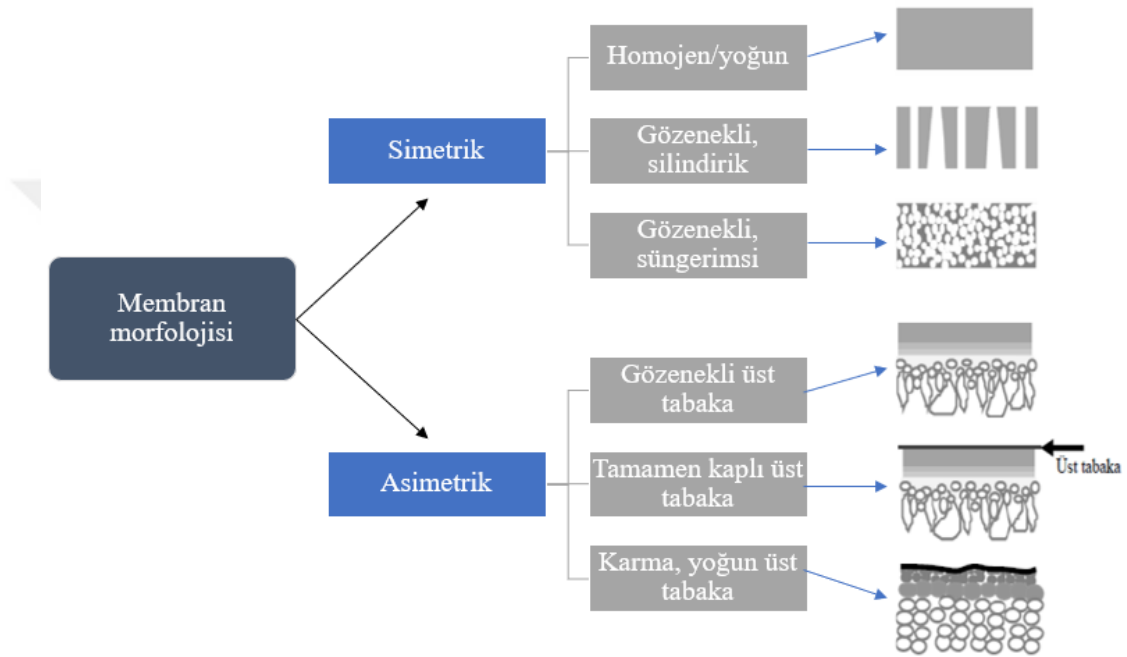


Şekil 2.1 : Membranların sınıflandırılması [13].

Membranlar, doğal ve sentetik olarak sınıflandırılabilir. Sentetik membranlar ise kendi içinde organik ve inorganik olarak iki gruba ayrılmaktadır. Biyolojik membranlar, her canlı hücrede bulunan bir yapı olup canlı yaşamı için çok büyük öneme sahiptir. Bu çeşit membranlar, sentetik membranlardan yapı ve fonksiyonellik açısından çok farklıdır. Sentetik membranlar ise organik ve inorganik malzemeler veya bu membranların çeşitli farklı kombinasyonları kullanılarak hazırlanmaktadır. Polimerler, monomer olarak tanımlanan basit moleküllerin kimyasal bağ ile bir araya gelmesiyle oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir ve membranın yapısına etkisi bakımından büyük önem taşımaktadırlar. Polimerlerin molekül ağırlıkları, mekanik, kimyasal ve ısısal özellikleri, geçirgenlik değerleri, zincir esnekliği, kimyasal ve fiziksel yapısı, polimerin kendi içindeki zincir etkileşimleri, kristalin veya amorf yapısı gibi parametreler, elde etmek istenilen membran özelliklerinde oldukça

etkilidirler. Membran üretiminde polimerik yapılar olarak farklı kimyasal yapılardaki homo ve kopolimerler ya da bunların farklı karışımları kullanılır [14].

Membranlar yapı veya morfolojisine göre de ayrıca sınıflandırılabilirler. Ayırma kabiliyetini gösteren önemli bir özellik olarak membran morfolojisi de gösterilebilir. Uygulama amacına göre çeşitli membran morfolojileri kullanılabilir. Şekil 2.2’de de gösterildiği gibi membran morfolojisi asimetrik ve simetrik olarak iki ana grupta toplanmaktadır [15].



Şekil 2.2 : Membranların yapısına göre sınıflandırılması [15].

Gözeneksiz membranlar yoğun simetrik membranlardır ve et kalınlıkları 10 – 200 μ arasında değişir, kesit içerisindeki geçirgenlik ise sabittir. Yoğun simetrik membranlar, geçirgenlerin basınç, derişim yada elektriksel potansiyel farkı gibi itici bir kuvvet sayesinde difüzyonla taşındığı yoğun bir film tabakasından oluşmaktadır. Yapılarındaki bu yoğunluk sebebiyle yüksek ürün hızlarına erişememektedirler. Bu ticari olarak daha kısıtlı kullanım alanlarına sahip olmasına sebep olmaktadır ve daha çok laboratuvar çalışmalarında kullanılır [15, 16, 17].

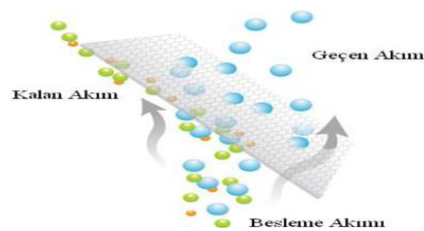
Asimetrik membranlar da ise durum biraz daha farklıdır, yüksek akış hızıyla beraber yüksek seçicilik özelliklerine de sahip olduklarından dolayı ticari olarak daha yaygın kullanılmaktadırlar. Bu tür membranların yapısı, et kalınlığı 0.1 - 2 μ arasında değişen ince yoğun bir tabaka ile bu tabakayı destekleyen 50 - 150 μ kalınlığında daha

gözenekli taşıyıcı tabakadan oluşmaktadır. Membranın geçirgenlik özelliğini bu yoğun, gözeneksiz üst tabaka belirlemektedir [16]. Asimetrik membranlar genel olarak ince bir ayırıcı tabakayı destekleyen gözenekli bir yapıdan meydana gelmektedir. Ayırıcı tabaka ve gözenekli destek yapısı eğer ki farklı polimerlerden elde edilirse, bu kompozit membran olarak adlandırılır. Kompozit membranların avantajı olarak, seçicilik, geçirgenlik, kimyasal ve ısı kararlılık dikkate alındığında optimum bir membran performansı elde etmek için her bir tabakanın diğerlerinden bağımsız olarak optimize edilebilme kabiliyeti gösterilebilir [18,19]. Farklı yöntemler ile elde edilen kompozit membranlar içinde ara yüzey kompozit membranları gaz ayırma amacıyla kullanılması en çok tercih eden membranlardır [19].

Gaz ayırma amacıyla kullanılması hedeflenen bir membranın yapısında, ayırıcı tabakanın gaz akışını çözünme-difüzyon mekanizmasıyla kontrol edebilmesi ve film tabakasında ise zayıf bölgeler veya deliklerin bulunmaması beklenmektedir. Aynı zamanda membran et kalınlığının ayırma kabiliyetini arttıracak kadar kalın, yeterli akışa izin verecek kadar da ince olması istenmektedir. Bu dengeyi sağlamak titiz bir çalışma gerektirmektedir, ince filmlerin gaz basıncına dayanıklılığı destek yapı ile sağlanabilir, ama bu destek yapısının yüksek basınçlarda yeterli mekanik dayanıklılığa sahip olmasının yanında gaz geçişine izin vermesi de önemli bir araştırma konusudur [18].

2.2 Membranlarda Gaz Ayırma ve Taşınım Mekanizmaları

Endüstriyel uygulamalar için membran kullanımında beklentiler ısı, mekanik ve kimyasal dayanımın yanında yüksek seçicilik ve geçirgenlik ile uzun süre kullanılabilir olması beklenmektedir [20]. Membranların ayırma prensibi şematik olarak Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Membran proseslerinde ayrılan malzemelere besleme akımı veya permeat, ayırma karışımına geçen akım veya retentat denilmektedir.



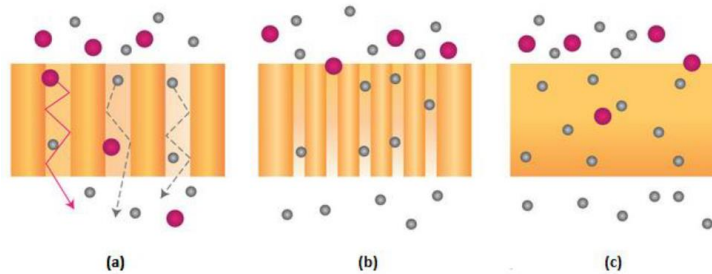
Şekil 2.3 : Bir membran ile ayrılan iki fazlı sistemin şematik gösterimi [21].

Ayırma işlemi besleme akımındaki bir bileşenin veya bileşenlerin membran kesitinden daha rahat geçmesi yoluyla olmaktadır. Basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvetler membranların ayırma prensibidir [22]. Bu nedenle bazı bileşenler için yüksek geçirgenlik özelliği gösteren membranlar, bazı bileşenler için seçici geçirgen yani düşük geçirgenlik özelliğine sahiptir. Bu ayırma prensibine sahip gaz ayırma proseleri, mikrofiltrasyon(MF), ultrafiltrasyon(UF), nanofiltrasyon (NF), ters ozmoz(RO), elektrodializ(ED), pervaporasyon(PV) ve gaz ayırma olarak gruplandırılabilir. Hangi prosesin tercih edileceği ise elde etmek istenilen son ürüne bağlı olmaktadır. Çizelge 2.1’de membran ayırma prosesleri, ayırma fazları, boyutları ve itici kuvvetlerine göre sınıflandırılmıştır.

Çizelge 2.1 : Membran proseslerinin sınıflandırılması [23, 24].

Membran prosesi	Boyut aralığı (Å)	Ayırım yapılan ikili faz	İtici kuvvet
Mikrofiltrasyon	200-10000	Sıvı-Sıvı	Basınç farkı
Ultrafiltrasyon	10-200	Sıvı-Sıvı	Basınç farkı
Nanofiltrasyon	5-10	Sıvı-Sıvı	Basınç farkı
Ters Osmoz	2-5	Sıvı-Sıvı	Basınç farkı
Elektrodializ	-	Sıvı-Sıvı	Elektriksel potansiyel farkı
Pervaporasyon	2-5	Sıvı-buhar	Konsantrasyon farkı
Gaz Ayırma	2-5	Gaz-gaz	Konsantrasyon farkı

Membranlarda gaz moleküllerinin taşınımı için ise Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, moleküler elek, kapiler kondenzasyon ve çözünme-difüzyon olmak üzere beş farklı mekanizma bulunmaktadır. Şekil 2.4’de en sık kullanılan mekanizmalar modellenmiştir.



Şekil 2.4 : Membranlarda gaz moleküllerinin taşınım mekanizmalarından en yaygın üç tanesinin şematik gösterimi a) Knudsen difüzyonu, b) Moleküler elek, c) Çözünme-difüzyon [24].

Makro gözenekli membranlardan geçiş için viskoz kuvvetler hakimdir. Baskın kuvvet, gözenek boyutunu azaltarak difüzyona dönüşmektedir. Gözenek boyutu 10 Å'nin altındaysa, taşıma permeat ve membran gözenekleri arasındaki doğrudan etkileşimler tarafından yönetilir ve buna moleküler elek mekanizması denir. Gözenek boyutu 1 Å'nin altında olduğunda moleküler elek, çözenme-difüzyon mekanizması olarak adlandırılır ve gözeneksiz membranlarda taşınım mekanizmasıdır.

Gözenekli membranlarda taşıma Knudsen sayısına göre değişmektedir. Knudsen sayısı, ortalama serbest yol ve gözenek çapının oranıdır. Knudsen sayısının hesaplanması denklem (2.1)'de gösterilmektedir.

$$N_{Kn} = \frac{\lambda}{d_0} \quad (2.1)$$

Burada;

N_{Kn} : Knudsen sayısı

λ : Ortalama serbest yol

d_0 : Gözenek çapı

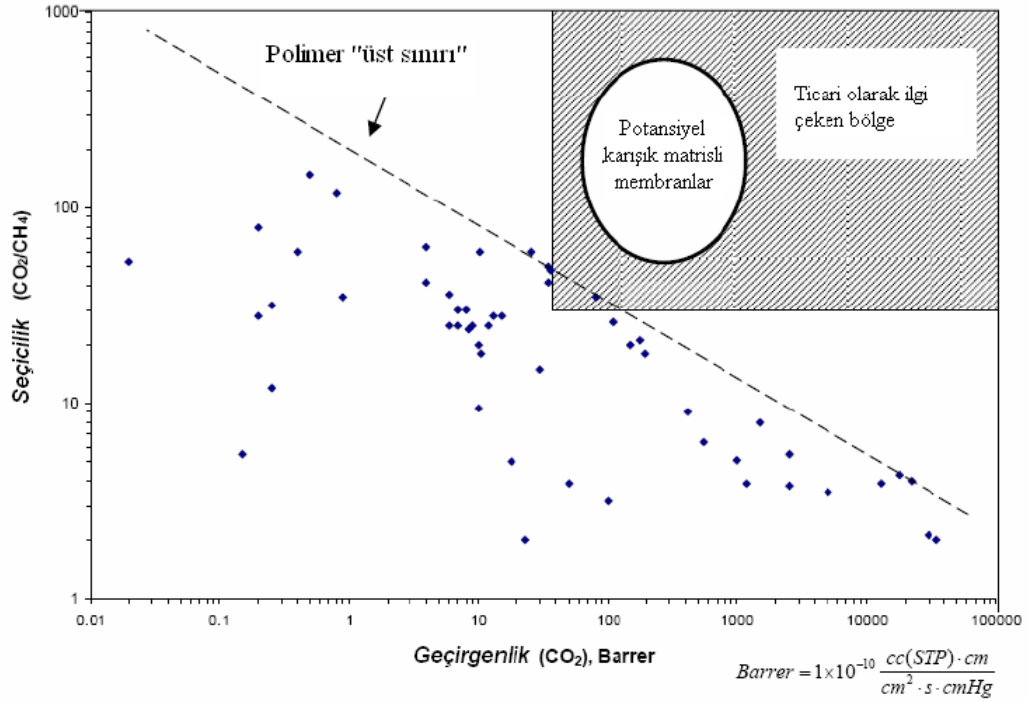
Çözenme-difüzyon mekanizması, polimerik membranlarda yaygın olarak uygulanmaktadır. Polimerik membranlar, kauçuksu ve camsı polimerler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Polimerik malzemeler, camsı geçiş sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda ($T > T_g$) kauçuksu haldedir. Bu durumda polimer daha esnektir ve daha yüksek geçirgenliğe sahiptir, ama aynı zamanda da daha düşük seçiciliğe sahiptir. Öte yandan polimer, camsı geçiş sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda ($T < T_g$) ise camsı yapıdadır ve daha düşük esneklik ile geçirgenliğe sahipken daha yüksek seçiciliğe sahiptir.

Polimerlerin seçiciliğini ve geçirgenliğini arttırmak için kopolimerler sentezlenebilir veya hem camsı hem de kauçuksu polimerler kullanılarak harmanlanabilir. Bu konu hakkında daha detaylı bilgiler, tezin ilerleyen bölümlerinde verilecektir.

2.3 Polimerik Membranlar

Polimerler, kovalent bağ ile bir araya gelen monomer adı verilen tekrar eden birimlerden oluşan makromoleküler yapılar olarak tanımlanmaktadır. Gaz ayırma uygulamalarında, membranların seçiciliği ile birlikte geçirgenliğinin de yüksek olması beklendiği için membran malzemesi olarak kolay işlenebilir olmalarından ötürü

polimerler, genel olarak bir tercih sebebi olmaktadır. Öte yandan, polimerik membranlarda seçicilik ve geçirgenlik ters orantılıdır, çok az sayıda polimer ticari alanlarda kullanılabilir olması için istenen seçici-geçirgenlik değerlerine sahip olabilmekte ve bilinen polimerlerin gaz ayırma performansı söz konusu bu değerlerin altında kalarak bir üst sınır oluşturmaktadırlar. Bu üst sınır, ilk kez Robeson tarafından 1991 ve 2008 yıllarında yapılmış olan çalışmalar sonucunda, polimerler için seçiciliğe karşı geçen akımın geçirgenliğini ve bu seçicilik-geçirgenlik sınırlamalarını gösteren grafikler elde edilmiştir [25]. CO₂/CH₄ ayırma uygulaması için bilinen bir polimidin Robeson grafiği olarak da bilinen seçicilik-geçirgenlik grafiği ve polimer üst sınır doğrusu Şekil 2.5’de gösterilmektedir.



Şekil 2.5 : CO₂/CH₄ ayırma uygulaması için bilinen bir polimidin Robeson grafiği [26].

Robeson üst sınır doğrusu, polimerik membranlara ait maksimum geçirgenlik ve seçicilik değerlerini göstermektedir. Farklı polimerler ve farklı gaz çiftleri için bu söz konusu Robeson üst sınır değerleri değişmektedir. Bu değerler, bir polimerik membranın gaz ayırma performansını değerlendirmeye imkân sağlar ve ayrıca yeni membran malzemeleri oluşturma amacı da bu üst sınırı geçilebilmesinin sağlanmasıdır. Gaz ayırma polimerleri için en sınırlayıcı özellik olan Robeson üst sınır

doğrusundan daha yüksek seçicilik/geçirgenlik oranının süreç performansını etkileyen sorunlar üç madde ile açıklanabilmektedir:

- Yüksek geçirgenlik konsantrasyonlarında plastikleşme.
- Yüksek sıcaklıkta işlenememe
- Yetersiz desorpsiyon ve şişme.

Plastikleşme, bir zar maruz kalma eşik değerinden daha yüksek oranda çözünür bir gaz, buhar veya sıvıya maruz kaldığında meydana gelmektedir. Bunun sonucunda ise serbest hacimde bir artışla beraber difüzyon katsayısında da dramatik bir artışa sebep olur ve dolayısıyla seçiciliğin azalmasına neden olur. Plastikleşme, polimer zincirlerinin esnekliğini artırarak membranın mekanik dayanıklılığını da olumsuz etkilemektedir [27]. Tam tersi olan anti-plastikleşme durumunda ise benzen, ksilen, alifatik hidrokarbonlar veya su gibi plastikleşmeyi önleyici maddeler, difüzyon katsayısında ciddi şekilde düşmesine neden olur ve geçirgenliği azaltırken seçiciliğin artmasına sebep olur.

Ayrıca polimeri iyileştirmek üzere yapısında yapılan modifikasyonlar geçirgenliğe kıyasla seçiciliğin gelişmesine ya da tam tersi bir duruma sebep olmaktadır. Polimerik membranların zincir esnekliği, membranın yaklaşık boyutlardaki molekülleri ayırma becerisini sınırlamakta ve yüksek sıcaklıklara çıkıldığında performans kararlılığını düşürmektedir. Laboratuvar ölçekli elde edilen membranlar, araştırmacıların oldukça ilgisini çeken geçirgenlik ve ayırma performansı gösterirken, daha büyük ölçekli membranlar kırılğan yapılarından dolayı kullanılması hala zor ve maliyetli bir süreçtir [28].

Gaz çiftlerini ayırmak için kullanılacak membran malzemesi seçilirken aşağıdaki parametreler dikkate alınmaktadır:

- Gaz geçirgenlik ve seçicilik katsayıları,
- Mekanik dayanım,
- Camsı geçiş sıcaklığı,
- Plastikleşme kritik basıncı,
- Malzemenin uygunluğu ve işlenebilirliği,
- Maliyet

Fakat gaz ayırma amacıyla hazırlanan membranlar bu kriterlerin tümüne uyamayabilir [29]. Membran esaslı gaz ayırma proseslerinde kullanılan polimerik membranların gaz

geçirgenlikleri polimerin kauçuksu ya da camsı yapıda oluşuna göre değişmektedir. Her polimer için farklı olan cam geçiş sıcaklığı (T_g), polimerin hangi fazda olduğunu belirlemektedir [30]. Camsı geçiş sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulan polimer camsı yapıya geçerken, T_g sıcaklığının üstünde bir sıcaklığa ısıtılan polimer kauçuksu forma geçmektedir. Camsı yapıda polimer zincirlerinin hareketi kısıtlı olduğu için, polimer sert ve rijit yapıya sahiptir. Aksine kauçuksu polimer zincirleri daha serbest hareket eder ve dolayısıyla polimer daha esnek yapıdadır. Camsı polimerler gaz ayırma konusunda kauçuksu polimerlere göre daha yüksek bir seçicilik gösterirken düşük geçirgenlik özelliğine sahiptirler [31]. Yüksek seçiciliğe sahip olmasından dolayı camsı polimerler, araştırmacılar tarafından yoğun olarak çalışılmıştır. Camsı geçiş sıcaklıklarının yüksek olması ve agresif akımları içeren membran uygulamalarında daha yüksek sıcaklığa dayanıklı, iyi mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olmaları sebebiyle camsı polimerler, kauçuksu polimerlere nazaran daha çok tercih edilmektedir. Camsı polimerlerin rijit zincir yapısı seçici davranmasına olanak sağlarken zincirlerdeki karbonil ve nitrojenli gruplar, moleküller arası güçlü bağlar oluşturur ve zincir sertleşmesine sebep olmaktadır. Özetle sertleşme, polimer zincirlerinin dönme ve öteleme hareketini azaltarak polimeri daha seçici ve daha az geçirgen bir özelliğe sahip olmasını sağlar.

Gaz geçirgenliği membranların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden etkilenmekle birlikte, boyut ve polaritesinden ayrıca tüm bunların birbiriyle olan etkileşiminden de etkilenmektedir. Çözünme difüzyon membranlarında gaz geçirgenliği, çözünürlük katsayısının difüzyon katsayısıyla çarpılmasıyla hesaplanmaktadır. Geçirgenlik hesabı ise denklem (2.2)'de verilen parametreler ile hesaplanmaktadır.

$$P_A = \frac{Q_A L}{\Delta P A} \quad (2.2)$$

Burada,

P_A : A gazının geçirgenliği

Q_A : A gazının standart basınç ve sıcaklıkta hacimsel akış hızı

ΔP : Membran boyunca basınç düşüşü

A : Membranın yüzey alanı

L : Kalınlık

Tüm bu bilgiler ışığında, serbest hacmi yüksek, zincir hareketliliği düşük olan polimerler, gaz ayırma membranları olarak kullanılmaya elverişlidir. Gaz ayırma membranlarında en sık kullanımı tercih edilen ticari polimerler fenil grupları içeren polisülfon (PSf), polietersülfon (PES) ve aromatik poliimid (PI) gibi malzemeler oldukça rijit omurga yapılarına sahiptir. PSf ve PES dayanıklı, geçirgenlik ve seçicilik söz konusu olduğunda optimum koşullarda iyi, plastikleşme kritik basıncı yüksek ve maliyeti düşük olan yüksek performanslı mühendislik polimerleridir. Ayrıca entropik seçiciliğin neden olduğu moleküler eleme yeteneğine sahiptirler. Matrimid® 5218 gibi PI polimerleri ise termal açıdan kararlı, gaz geçirgenlikleri ve seçicilikleriyle birlikte iyi mekanik özelliklere sahip gaz ayırma polimeridir [32, 33]. Polimerlerin açık kafes yapıları, Robeson üst sınır sınırlamasını geçmek için de yararlıdır. Yoğunlaştırılmış aromatik halkalar veya alifatik zincirler bu özellikleri sağlayabilmektedir. Polimerler, membran üretimi için fonksiyonel malzemeler olarak sentezlenebilmekte ve ayrıca destekleyici katkı maddeleri de kullanılabilir.

Gaz ayırma membranı olmak üzere tercih edilecek polimerden proses için en uygun özelliklere sahip olması beklenmektedir. Örneğin, CO₂ ayırımı için kullanılan polimerler, çalışma basıncı çok yüksek olduğu için camsı polimerler olması istenmektedir. Doğal gaz akımları olan H₂O, O₂, SO_x, NO_x ve H₂S gibi farklı gazlar içerebilmektedir. Ayrıca da membran malzemesinden bu gazlara karşı dayanıklı ve kimyasal kararlılığı yüksek olması da beklenmektedir. Çizelge 2.2’de, CO₂ geçirgenliği ve CO₂/CH₄ seçiciliği açısından farklı polimerik membranların ayırma performanslarını gösteren bazı çalışmaların bulguları özetlenmiştir.

Çizelge 2.2 : Polimerik membranların ayırma performansını gösteren bazı çalışmaların bulguları [34].

Membran Malzemesi	Membran tipi	Basınç (bar)	CO ₂ Geçirgenliği	Seçicilik (CO ₂ /CH ₄)
6FDA-BAPAF	Yoğun	30	24.6 GPU	22,78
6FDA-DAP	Yoğun	30	38.57 GPU	77,82
6FDA-DABA	Yoğun	30	26.3 GPU	46,96
6-FDA-duren	Yoğun	10	458 Barrer	16,10
Matrimid 5218	Yoğun	34,5	10 Barrer	35,71
Matrimid 5219	Yoğun	1,1	28,5 GPU	50,00
Poliamid	Yoğun	2	11 Barrer	36,30
DMAEMA-PEGMEMA	Yoğun	2	24.3 GPU	12,50
6FDA-DAT	Asimetrik	7	59 GPU	40,00
PSf	Asimetrik	5	80,7 GPU	40,20
Matrimid	Asimetrik	15	11 GPU	67,00
Selülozik Asetat	Asimetrik	8	2,5 GPU	20,00
Çapraz bağlı PI/PES	Çift Tabaka	6	28,3 GPU	101,00
PBI/Matrimid karışımı/PSf	Çift Tabaka	10	4,81 GPU	41,81
Matrimid/PES	Çift Tabaka	10	9,5 GPU	40,00

1 GPU = 10⁻⁶cc(STP)cm⁻²s⁻¹cmHg⁻¹

1 Barrer = 10⁻¹⁰cc(STP)cm⁻²s⁻¹cmHg⁻¹

CO₂/CH₄ ayrımı için en çok tercih edilen membran tiplerinden biri olan heterosiklik aromatik poliimid membranlar, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olan termoplastik polimerlerdir ve diğer birçok polimere göre yüksek seçici geçirgenlikle beraber daha iyi sıcaklık dayanımı performansına sahiptir [36]. Bunlardan biri de bu çalışmada kullanılacak olan Matrimid® 5218 isimli ticari polimerdir.

2.4 İnorganik Membranlar

Büyük ölçekli ilk inorganik membran, 1940'lı yıllarda askeri amaçlar için çok gizli bir proje için geliştirilmiştir. 1970'lere gelindiğinde ise, boru şeklindeki bir karbonun iç çeperinde ince bir zirkonya tabakasından oluşan ve Ucarsep^R adı verilen membranlar Union Carbide tarafından üretilmiştir. İnorganik membranların çoğunun Robeson üst sınırını geçmesi sebebiyle araştırmacıların da ilgi odağı olmuştur [37, 38, 39].

İnorganik membranların ana yapılarını organik olmayan maddeler oluşturmakta ve kafes yapıları sayesinde moleküler eleme için kullanılabilir. İnorganik

membranlar da kendi içinde gözenekli ve yoğun inorganik membranlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Alümina, cam, silika gibi seramik membranlar, gümüş ve paslanmaz çelik gibi gözenekli metaller, zeolit ve karbon membranlar gözenekli inorganik membranlara örnek verilebilir. Gözenekli membranlar çoğunlukla yüksek geçirgenliğe sahip iken düşük seçicilik göstermektedir. Özellikle zeolit, silika ve karbon membranlar Robeson üst sınırının üzerinde yer alan moleküler elek özelliği gösterdiğinden, araştırmacılar bunlar üzerine yoğunlaşmıştır [37, 39].

Çizelge 2.3’de, farklı inorganik moleküler elek membranların ayırma performanslarını gösteren bazı çalışmaların bulguları özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 : İnorganik membranların ayırma performansını gösteren bazı çalışmaların bulguları [40, 41, 42].

Membran Malzemesi	Sıcaklık (K)	Geçirgenlik ($10^{-8}/\text{mol.m}^2.\text{s.Pa}$)		Seçicilik (CO_2/CH_4)
		CH_4	CO_2	
SAPO 34	295	0,46	66,0	143
DDR-zeolit	298	0,11	30,0	280
Si(400)	298	0,07	22,8	326

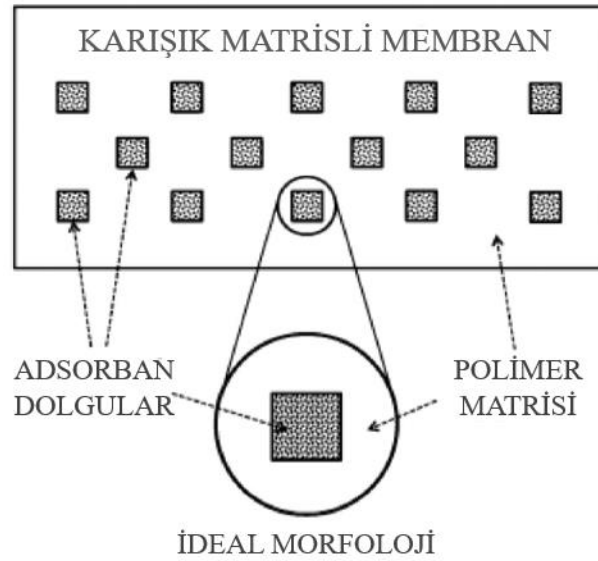
Çizelge 2.3’de de görüldüğü gibi zeolit ve silika membranlar yüksek ayırma seçiciliği göstermektedir, bu sebeple ticari olarak ilgi çekmektedir. Ayrıca inorganik malzemeler çok iyi termal ve kimyasal özelliklere sahip, çok kararlı ve dayanıklı olmak ile beraber mekanik özellikleri de oldukça iyidir. İnorganik membranlar tüm bu avantajlarına rağmen kırılğan ve esnek olmayan yapıları nedeniyle gaz ayrıştırma geniş uygulama alanları bulamamakta, bu nedenle modül olarak üretilmemekte, ayrıca polimerlere göre çok daha pahalı olmalarından dolayı membran malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmamaktadır [38, 39].

3. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR

Son yıllarda polimerik membranların performanslarında büyük ölçüde gelişmeler yaşanmasına ve birçok uygulama için kullanımına uygun olmasına rağmen, Robeson üst sınırını geçme ve iyi bir seçici geçirgenlik performansı gösterme konusunda sınırlıdır. İnorganik membranlar ise, yüksek ayırma performansı sergilemesine rağmen, yapıları gereğince kırılabilir olmaları, tekrar kullanılabilirlik konusunda düşük performans göstermeleri ve üretimlerindeki zorluklar sebebi ile endüstriyel uygulamalar için tercih edilmemektedir. Bu sınırlamalar yeni bir membran malzemesi ya da yeni başka tekniklerin geliştirilmesi konusunda ihtiyacı ortaya çıkarmıştır [43, 44, 45].

Karışık matrisli membranlar, diğer bir deyişle adsorban katkılı membranlar, polimerlerin yapılarına moleküler elek davranışı gösteren inorganik maddelerin katılması ile seçiciliğin ve geçirgenliğin artırılması konusunda önemli potansiyele sahiptir. Gaz ayırma uygulamalarında karışık matrisli membranların etkisini ortaya koyan ilk çalışmalarından biri Paul ve Kemp'in yetmişli yıllarda yaptıkları bir çalışma olan ve kauçuksu bir polimer polidimetil siloksan'a (PDMS) inorganik olarak zeolit 5A eklenmesi sonucunda CO₂/CH₄ ayırma sırasında difüzyon süresinin artmasına rağmen son durumda geçirgenlik üzerinde küçük de olsa bir etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Daha sonra ise seksenli yıllara gelindiğinde UOP (Universal Oil Products) araştırmacılar, silikat parçacıklarını polimer olarak selüloz asetat (CA) matrisine dahil etmiş ve karışık matrisli membranlarının saf polimerik membranlara kıyasla daha iyi bir performans gösterdiğini gözlemlemişlerdir [45, 46].

Karışık matrisli membranlar, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi bir organik polimer faz (sürekli faz) içinde dağılmış inorganik parçacık fazından (dağıtıcı faz) oluşmaktadır.



Şekil 3.1 : İdeal bir karışık matrisli membran yapısının şematik gösterimi [47].

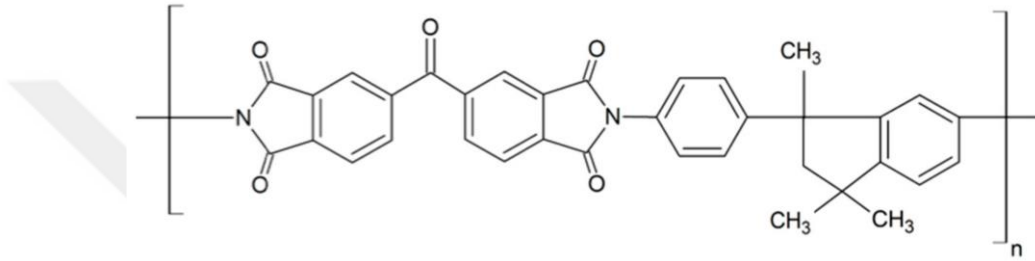
Dağıtıcı faz olarak genellikle gözenekli ve yüksek seçici bir malzeme tercih edilmektedir, aksi halde membranların verimli bir zar halinde elde edilmesi zor olabilmektedir. Bu sebeple karışık matrisli membranlar için genellikle zeolit, SiO_2 , TiO_2 , MgO , metal organik kafes (MOF) ve kil tanecikleri gibi inorganik malzemeler tercih edilmekte ve sonucunda daha iyi geçirgenlik ve seçicilik değerleri elde edilmesi beklenmektedir. Ama bu değerlerin elde edilebilmesi için polimer ve gözenekli inorganik malzemenin özelliklerinin uyumları oldukça etkilidir [48].

1986 yılında Goldman ve arkadaşları, modifiye edilmiş Polivinil Klorür (PVC) membranlara, %59 oranında 4A (NaA) zeolitinin katılmasının etkisini inceleyerek, su/etanol seçiciliğinin 7'den 28,8'e çıktığını raporlamaktadırlar. Difüzyona hem zeolit hem de polimerin hidrofilik yapısının etkisinin olduğunu ve difüzyon hızını zeolit/polimer ara yüzeyinin belirlediğini gözlemlemişlerdir. Zeolit katkısı %60'ın üzerine çıktığında ise, zeolitlerin dış yüzeyinin polimer ile tamamen kaplanamadığı ve polimer/zeolit arayüzeyinde seçici olmayan boşlukların oluşmasının daha hızlı bir akışa sebep olarak seçiciliği düşürdüğü görülmüştür. Zeolit katkısının %70'in üzerine çıktığı durumda ise bu boşlukların artık seçici olmayan makro gözenekler olduğunu raporlamıştır [49].

Polimer ve inorganik dolgu malzemesi arasında oluşabilecek ve istenmeyen durumları üç madde ile özetlersek; (a) İnorganik dolgunun etrafında rijitleşmiş polimer tabakası oluşması, (b) İnorganik dolgu ve polimer ara yüzeyinde seçici olmayan boşluklar oluşması, (c) İnorganik dolgu malzemesinin gözeneklerinin polimer tarafından

doldurulması diyebiliriz. İlerleyen bölümlerde bu konudan daha detaylı bahsedilecektir.

Polimer malzemesi olarak Poliimidler, öncelikle, gaz ayrımı çalışmalarında kararlılık ve seçicilikleri sebebiyle ilgi görmüştür [50]. Ticari ismiyle Matrimid®5218, 3,3',4,4'-benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA) ve 5,6-amino-1-(4-aminofenil)-1,3,3-trimetilindan (DAPI)'ın polikondenzasyonu ile elde edilen termoplastik bir poliimiddir (PI). THF ve DMF gibi çeşitli yaygın çözücülerde çözünmektedir [51, 52]. Şekil 3.2'de Matrimid®5218'in tekrar eden biriminin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



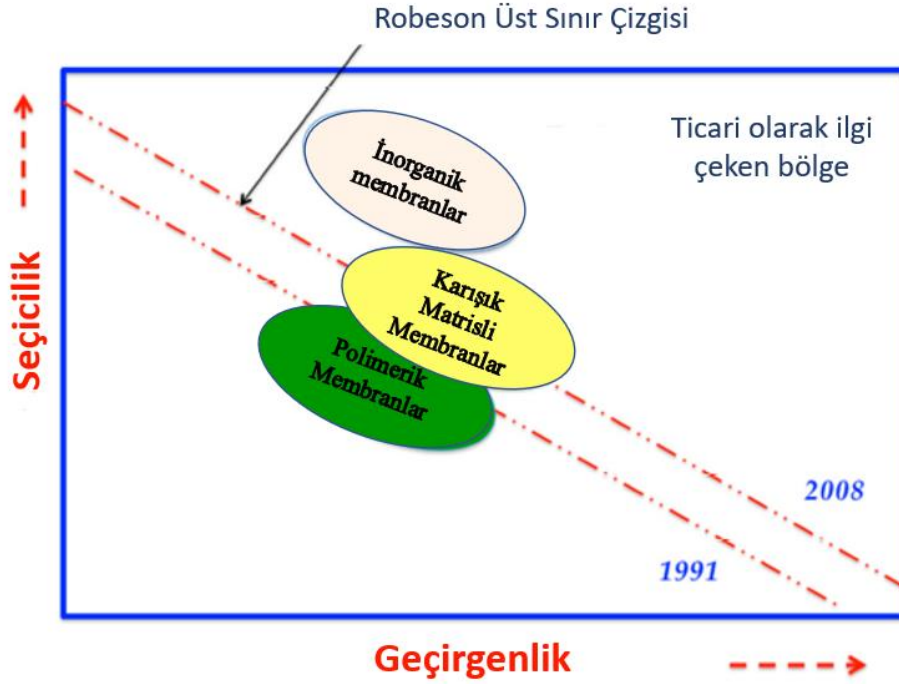
Şekil 3.2 : Matrimid®5218'in kimyasal yapısı

Poliimidlerin mükemmel fiziksel ve kimyasal direnciyle beraber camı geçiş sıcaklığı dolayısıyla ($T_g=305-315^{\circ}\text{C}$) beklenenin üstünde termal kararlılığa sahip olan membranlar hazırlanmasına imkan verir. Diğer ticari polimerler gibi Matrimid içerikli membranlar da, H_2/N_2 , H_2/CO , H_2/CO_2 , CO_2/CH_4 , N_2/O_2 , CO_2/hava gibi çeşitli gaz bileşenlerinin ayrıştırılması uygulamalarında kullanılmaktadır [53].

Mahajan ve arkadaşları [54], 4A zeolit katkılı Matrimid (poliimid) membranlarda N_2/O_2 gazlarının geçicilik ve seçicilik özelliklerini Maxwell modelini kullanarak hesapladığı bir çalışmada, kusur içermeyen zeolit 4A katkılı poliimid membranlar hazırlanabildiği koşuluyla, seçilen polimerin (Matrimid), diğer ticari polimerlere kıyasla, özellikle en iyi seçicilik veren Robeson üst sınır doğrusunu yakalayan bir polimer olduğunu vurgulaması dikkat çekici olmuştur. Zeolit katkısının artması, ve tüm bu süreçte kusursuz bir membran elde edilmesi koşuluyla, katkılı membranların ayırma özellikleri önemli oranda arttığı ve ticari bölgeye doğru yaklaştığı görülmektedir.

Aslında poliimidler, polimer zincirlerindeki mikroskobik boşluklar aracılığıyla fazla miktarda serbest hacim oluşturması nedeniyle membran hazırlanmasında polimer

matrisi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır, ancak serbest hacmi hala nispeten düşük kabul edilir. Bu özelliğe sahip olması özellikle bazı gaz çiftlerinin ayrılmasını verimli bir şekilde gerçekleştirmesine yol açmaktadır [55]. Matrimid® membranlarının, belirli ayrımlarda, özellikle CO₂/CH₄ ve O₂/N₂ gibi ticari öneme sahip gaz çiftlerinin ayrımında, Robeson'un üst sınır doğrusunu aşmaya yakın olduğu Şekil 3.3'de gösterilmektedir [56].



Şekil 3.3 : Polimerik, inorganik ve karışık matris membranların (KMM'ler) ticari olarak ilgi çeken bölgedeki Robeson ilişkisi [56].

Ticari olarak ilgi çeken bölgeye ulaşmaya çalışan güncel yaklaşımlardan biri, inorganik malzemelerin Matrimid polimerine dahil edilmesidir. Şimdiye kadar, metal-organik çerçeveler (MOF'ler), silikalar (örn. ZIF-8, MIL-53), karbon nanotüpler (CNT'ler) ve zeolitler gibi farklı malzeme türleri ile çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 3.1'de Karışık matrisli membranların hazırlanması için önerilen bazı dolgu malzemelerinin ana özellikleri listelenmiştir.

Çizelge 3.1 : KMM yapımında kullanılan bazı dolgu malzemelerinin özellikleri [57,58].

Zeolitler	Metal-Organik Çerçeveler	Silikalar	Karbon Moleküler Elekler
Sabit gözenek boyutu	Organik anyonlarla birbirine bağlanan katyonlar	Doğrudan değişen polimer zincirlerinin moleküler paketlenmesi.	Yüksek adsorpsiyon kapasitesi
Yüksek sıcaklık dayanımı	Oldukça esnek ve dinamik çerçeveler	Polimerlerin serbest hacmini artırır.	Kısıtlanmış açıklıklar ile nispeten geniş açıklık
Yüksek nem kararlılığı	Koordinatif bağlar	Gözeneksiz silis parçacıklarının geçirgenliği	Camsı polimerler için daha iyi afinite
Kristalografik olarak kontrol edilebilir gözenek boyutu	Esnek gözenek boyutu, yumuşak yapı.	Muhtemel zayıf etkileşim silika-polimer arasında muhtemel zayıf etkileşim	Arayüzlerde iyi yapışma
Desteklenen ince film olarak büyük potansiyel	İyi tanımlanmış moleküler elek değil	Arayüz boşlukları üretme olasılığı yüksektir	Mükemmel ayırma ile yüksek üretkenlik
Termodinamik olarak en kararlı değil ama yoğun yapılı	Düşük sıcaklık kararlılığı	Yüzey modifikasyonu olasılıkları (örn. silan birleştirme)	İyi tanımlanmış moleküler eleme
İyi tanımlanmış moleküler eleme	Nemde zayıf kararlılık		KMM'ler için büyük potansiyel
İyi sorpsiyon ve difüzyon özellikleri	Termodinamik olarak kararsız		
Değişiklik sınırlamaları	Değişiklik için çeşitli olasılıklar		
	KMM'ler için büyük potansiyel		

Farklı gaz çiftlerinin gaz ayrımı için çeşitli polimerlerin geçirgenliğini ve seçiciliğini arttırmak için dağılmış faz olarak zeolitlerin ve zeolit bazlı malzemelerin kullanılmasının olumlu etkilerini gösteren birçok çalışma yapılmıştır.

3.1 Zeolitler

Zeolitler, homojen gözenek ve kanal boyutlarına sahip, potasyum, sodyum, magnezyum ve kalsiyum gibi elementlerden oluşan, mikro gözenekli kristal yapıdaki alümina silikat malzemelerdir [59]. Yunanca “zein” ve “lithos” kelimelerinin bir araya gelmesi ile kaynayan taş anlamında isimlendirilmiştir. Zeolitlerin büyük oranda içerdiği boşluk ve kanallarda bulunan suyu, yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında yapısında bir bozulma olmadan kaybedebilmesi ve yapısı içerisinde serbest bağlı

olarak bulunan katyonlar ile değiştirebilir olması en önemli özelliğidir. Bu özelliği dolayısıyla adsorbsiyon, dehidrasyon ve iyon değişimi gibi uygulamalarda kullanımı yaygındır [60]. Zeolitlerin en genel kimyasal formülü denklem (3.1)'de gösterilmiştir.



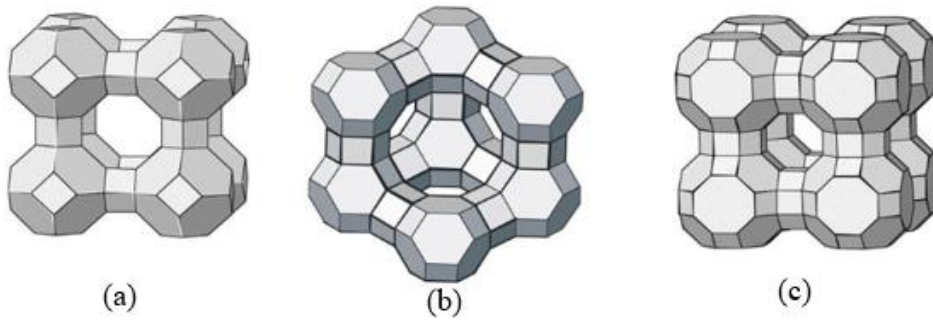
Burada,

n: M katyonunun değerliliği

y: 2 ila 10 arasında değişen değerlilik

w: Su moleküllerinin sayısı olup katyonların ve Si/Al oranının belirlediği kafesin gözenekliliğinin bir fonksiyonu

Zeolitlerin yapısı, temel olarak, karmaşık kristalin inorganik üç boyutlu bir yapıya sahip olup, kristal yapıları oksijen iyonlarını paylaşılmasıyla birbirine bağlı dört bağlantılı bir SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralardan (dört yüzölçü) çerçevesinden oluşmaktadır. şekil 3.4'te bazı zeolit tiplerin kristal yapıları modellenmiştir. Her çerçevedeki köşeler Si veya Al atomunu temsil eder ve bunlar çerçeveler üzerindeki çizgilerle oksijen atomlarıyla köprüler ile bağlanır.



şekil 3.4 : Zeolitlerin kristal yapıları a) zeolit A, b) zeolit X ve Y, c) zeolit RHO.

Zeolit yapısındaki Al atomunun oluşturduğu eksi yükleri çerçeve içerisinde mikro gözeneklerdeki Na, K gibi alkali veya Mg, Ca gibi toprak alkali katyonlar dengeleyerek, yapının elektriksiz olarak nötr kalmasını sağlamıştır [59]. İçerdiği katyonlar sayesinde, alüminyumca zengin zeolitler hidrofilik (su moleküllerine yüksek ilgili) özellik göstermektedir. Zeolit kristal yapısındaki gözenek açıklıklarının büyüklükleri, o gözeneği oluşturmak için gereken tetrahedra sayısı ve gözenek girişinde veya içerisinde bulunan katyonların yapısına bağlıdır, Flanigen ve arkadaşlarının araştırmalarına göre, bilinen yetmişin üzerinde yeni ve farklı çerçeve

vardır ayrıca 150'den fazla X, Y, A, RHO ve ZSM-5 gibi zeolitler kimyasal olarak sentezlenmiştir [61]. Zeolitlerin gözenek boyutları 0,3 ile 1 nm arasında değişirken, gözenek hacimleri ise yaklaşık 0,10–0,35 cc/g'dir.

Zeolitlerin moleköl düzeyinde boyutlara sahip tekdüze bir gözenek sistemi içinde yüksek gözenekliliğe ve bu sayede geniş yüzey alanlarına sahip olması, mükemmel termal kararlılığı sayesinde 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklara dahi dayanıklı olması, yüksek kimyasal stabiliteye ve kolay yenilenebilirliğe sahip olması dolayısı ile karışık matrisli membranlarda gaz ayrımı için önerilen ilk inorganik dolgu malzemesi olmuştur [59,62,63,64]. Zeolitler, türüne ve polaritesine bağlı olarak bir karışımın daha kuvvetli adsorbe edici bileşeninin, zeolit kanallarından kolaylıkla geçemeyen diğer bileşenlerin geçişini azalttığı ya da engellediği bir adsorpsiyon seçiciliği göstermektedir. Bu adsorpsiyona dayalı ayırmaları, özellikle CO₂ gibi güçlü bir adsorbatın uzaklaştırılması işlemlerinde süreci daha etkili hale getirir. Ayrıca, dar gözenekli zeolitler nispeten O₂ ve N₂ gibi benzer kinetik çaplara sahip molekülleri ayırmayı sağlar [65]. Özellikle herhangi bir zeolit için geçirgenlik, gaz moleküllerinin zeolit gözenek yüzeyine adsorpsiyonu ile başlar. Zeolitler söz konusu olduğunda bu, Si/Al oranı ile temsil edilir ve iyon değiştirme kapasitesi dahil olmak üzere malzemenin birçok özelliğini belirler. Ayrıca Yüksek Si/Al oranına sahip zeolitler hidrofobik özellik gösterir ve adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri ile yönlendirilir. Zeolit özelliklerini etkileyen faktörleri dört madde ile özetleyebiliriz [66], bunlar;

- Bir molekülde zeolit yapısına girme ve difüze edilebilme yeteneğini belirlerken önemli yer tutan gözenek büyüklüğü
- Katyon sayısını ve bu sebeple zeolit hidrofikliğini belirleyen Si/Al oranı
- Katyon türü (değerlik ve yük)
- Bir, iki veya üç boyutlu olabilen gözenekli ağ yapısı

Termal olarak kararlı olan zeolitler için, kararlılık kafes içerisindeki alüminyum miktarı ile ters orantılı özellik gösterirken, aside karşı dayanıklılık ve termal kararlılık artan Si/Al oranının artması ile gelişmektedir. Öte yandan birçok adsorpsiyon ve iyon değişimi çalışmalarında Si/Al oranının azalması, katyon içeriğini etkileyerek (arttırmaktadır) hidrofilik adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanımını geliştirmektedir.

Membranlara zeolit katılmasını inceleyen ilk araştırmacılardan olan Paul ve Kemp [67], zeolit 5A'nın silikon kauçuğa eklenmesiyle, CO₂ ve CH₄'ün difüzyon süresinin gecikmesinde büyük bir artışa neden olduğunu ancak kararlı durum geçirgenliği üzerinde yalnızca küçük bir etkiye sahip olduğunu gözlemlediler. Jia ve arkadaşları [68] ise O₂, N₂, He, H₂, CO₂, CH₄, n-bütan, i-bütan ve 1-büten gibi çeşitli gazların bir silikalit-PDMS karışık matris membran filmi içinden geçirgenliğini incelemiştir. Kompozit membrandaki artan silikalit oranı ile He, H₂, O₂ ve CO₂ geçirgenlikleri artarken, diğer gazların geçirgenlikleri azalmıştır. Ayrıca bu çalışmayla molekül boyutunun küçüldükçe geçirgenliğin arttığını ve çok büyük moleküllerin silikalit gözeneklerinden geçemediği ve gaz geçişinin sadece membranın polimerik kısmında gerçekleştiği yorumu da yapılmıştır.

Poliimidler, selüloz asetat ve polisülfon gibi diğer camsı polimerlere kıyasla, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip oldukları ve iyi mekanik, termal ve kimyasal kararlılıklarının yanında heterosiklik aromatik yapıları sebebiyle nedeniyle CO₂/CH₄ ayrımı için uygun adaylardır [69]. Özellikle son yıllarda gaz ayrımları ve karışık matrisli membranlar için kapsamlı olarak incelenen bir poliimid olan Matrimid için, Robeson grafiklerinin [25] üst sınır bölgesine çok yakın geçirgenlik ve seçicilik özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. Yong ve arkadaşları [70] zeolit A ve faujasit dolgulu Matrimid membranlar sentezleyerek CO₂/N₂, O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ gaz çiftlerinde seçicilikleri incelemiştir.

Matrimid membranlar için dolgu olarak kullanılan zeolitler, yüksek kimyasal ve termal stabilitesinin yanında boyut seçici özelliğiyle daha küçük moleküllerin daha büyük boyutlu gaz moleküllerinden seçici olarak ayrılmasını sağlaması dikkate değer bir öneme sahip olmasını sağlamıştır. Literatüre bakıldığında CO₂ ayırma özelliği yüksek olan ama yüksek hidrofilik özelliği sebebiyle tercih edilmeyen A zeolite kıyasla nispeten düşük Si/Al oranına sahip hidrofobik olan RHO zeolitinin sahip olduğu 0,36 nm'lik bir gözenek açıklığı, kinetik çapları sırasıyla 0,33 nm ve 0,38 nm olan CO₂ ve CH₄ gibi çeşitli gaz molekülleri için seçici gaz adsorpsiyonuna imkan sağlamaktadır [71]. Zeolit RHO çerçevesi, çift 8-halka veya silikon ve alüminyum tetrahedralden kesilmiş kübo-oktahedra ile bağlanan a-kafeslerinin vücut merkezli kübik düzenlemesi ile inşa edilmiştir. Zeolit RHO'nun, sorpsiyon işlemi sırasında, Na⁺, Cd²⁺, Sr²⁺, Rb⁺ veya Ba²⁺ gibi çok sayıda katyon boyutuna ve farklı adsorbat şekline uyum sağlamasını sağlayan esnek bir özellik gösterdiği bilinmektedir [84, 85]. Atalay-Oral

ve arkadaşlarının [72] yaptıkları çalışma sonucunda, zeolit RHO için yaklaşık 0.30 g/g'lık yüksek bir CO₂ adsorpsiyon kapasitesi elde edildiği raporlanmıştır. Ayrıca, zeolit RHO için CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin, CH₄ adsorpsiyon kapasitesine oranı 74,9 olarak bildirilmiştir [72]. Bu, CO₂/CH₄ ayrımı için kullanılacak zeolit RHO potansiyelini gösteren iyi bir çalışma olarak gösterilebilir.

Zeolit dolgulu karışık matrisli membranlar ile yapılan olumlu çalışmaların sonuçları, zeolit sentezinde, kısa sentez süresi gerektiren verimli zeolit sentez teknikleri arayışı günümüzde araştırmacıların en büyük ilgi alanlarından biri haline getirmiştir.

Zeolit sentezi belirli bir sıcaklıkta ve otojen basınç altında zaman alan geleneksel hidrotermal ısıtma yoluyla gerçekleştirilmektedir. Yıllar içerisinde yapılan literatür araştırmaları, bu yöntemin pek çok dezavantajını da ortaya koymaktadır. Geleneksel yöntemde, zeolit oluşumu sırasında kristal oluşumunu kontrol etmek güçtür. Yavaş karıştırma hızı ve reaktan partiküller arasındaki yetersiz karıştırma, zeolit öncü çözeltisinin aşırı doyma seviyesinin kararsız bir hale gelmesine ve sonuç olarak kontrolsüz çekirdeklenmeye sebep olabilir. Bu kontrol edilemeyen çekirdeklenme sonucunda daha büyük kristal boyutlarına veya istenmeyen kristal morfolojisinin oluşması görülebilmektedir [73]. Hidrotermal ısıtmadan önce ultrasonik ışınlamanın uygulanması, nano ve mikro yapı parçacıkları için hızlı sentez sunmada potansiyel bir alternatif gibi görünmektedir. Mubashir ve arkadaşları [74], geleneksel hidrotermal ısıtmadan önce ultrasonik ışınlama uygulayarak DD3R zeolit kristallerinin sentez süresini 25 günden 1 güne düşürürken aynı zamanda kristallerin yüzey alanını da azaltarak bu alternatifi doğrulamıştır. Askari ve Halladj [75] ise, SAPO-34 kristallerini daha küçük boyutta ultrasonik yöntem ile hidrotermal olarak 24 saat yerine 1,5 saatte sentezlemeyi başarmışlardır. Zeolit T ise Wahab ve Yeong [76] tarafından, 60 dakikalık ultrasonik ışınlanmaya tabi tutularak 7 gün yerine 2 gün içinde yüksek kristallikte sentezlenmiştir.

Ultrason dalgaları, frekans aralığının insan işitilebilirlik eşiğinin üzerine çıktığı, 20 kHz ila 10 MHz aralığında yüksek frekanslı ses dalgasıdır. Ultrason katı-sıvı sisteminden iletildiğinde, alternatif genişleyen (seyreltme bölgesi) ve sıkıştırıcı (sıkıştırma bölgesi) ses dalgaları, basınçta ve moleküllerin konumunda farklılıklar oluşturur. Moleküller sıkıştırılırken sıkıştırma bölgesindeki akustik basınç ortam basıncından daha yüksekken, seyrekleşme bölgesindeki akustik basınç, moleküller genişletilirken ortam basıncından daha düşüktür. Bu varyasyonlar, sıvı içinde

kabarcıklar veya boşluklar oluşturur ve seyreklikte maksimum akustik basınca ulaşılan kadar belirli bir boyuta büyürken ultrasonik enerjiyi biriktirir. Kabarcıklar daha sonra çöker ve büyük miktarda şok dalgası enerjisi serbest bırakır, bu da reaktanların daha düzgün ve hızlı karıştırılmasıyla sonuçlanan bir karıştırma etkisine neden olur, böylece geleneksel çalkalama ile karşılaştırıldığında reaksiyona giren çözeltideki kütle transferini daha verimli bir şekilde geliştirir. Arttırılmış kütle transferi ile salınan enerji, çekirdeklenmeyi başlatmak ve çözeltide kristal büyümesini teşvik etmek için yeterlidir, bu da sonuç olarak kristal morfolojisini ve boyut dağılımını değiştirir [77,78,79,80,81,82,83].

Bununla birlikte, Liu ve arkadaşlarına [86] göre, zeolit RHO, herhangi bir alternatif olmaksızın geleneksel hidrotermal ısıtma yoluyla 8 günlük bir sentez süresi gerektirmektedir. Bu uzun hidrotermal ısıtma süresi, sentez sürecindeki yüksek enerji gereksinimi ve üretim maliyeti nedeniyle zeolit RHO uygulamasını sınırlamaktadır. Tiffany ve arkadaşları [73], ultrasonik ışınlama işleminin zeolit RHO sentezi üzerindeki potansiyeli araştırmak üzere, 30 ila 120 dakika arasında değişen ultrasonik ışıma uyguladığı çözeltilerden, geleneksel hidrotermal yöntemin gerektirdiği 8 günlük sentez süresine kıyasla, bu süreyi 2 güne indirerek kesik oktahedron morfolojisinde yüksek kristalli zeolit RHO kristalleri başarıyla sentezlemiştir.

Zeolit dolgulu karışık matrisli membranların hazırlanmasında en önemli kısıtlardan biri de zeolit türü ve membran tipi seçimidir. Zeolit ve polimerin birbirine bağlanması veya zeolit polimere yapışması sırasında, zeolit/polimer ara yüzeyinde oluşabilecek kusurlar, membranın gaz geçirgenlik ve seçicilik performansını ciddi şekilde etkileyecektir.

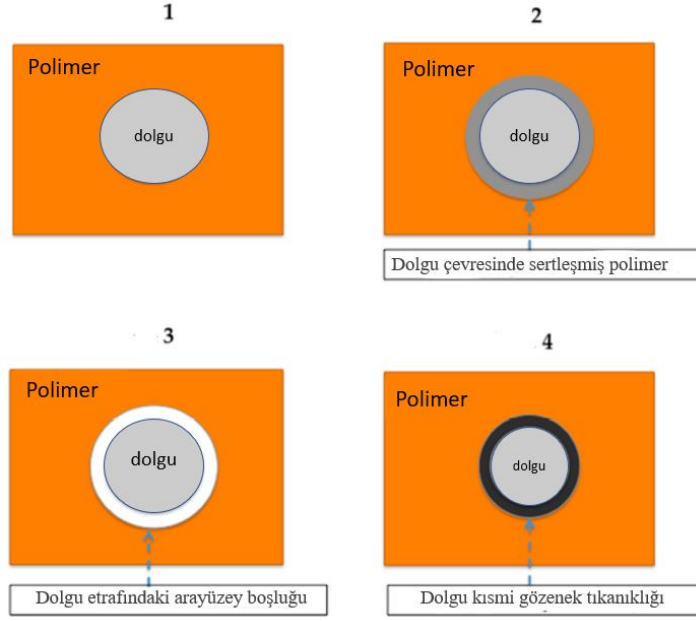
3.2 Zeolit/Polimer Arayüz Uyumsuzluğu ve Alternatif Çözümler

Günümüzde, zeolitlerin yüksek seçicilik özelliklerine polimerlerin mekanik dayanım ve işlenebilirlik özelliklerini birleştirerek elde edilen zeolit katkılı membranlarda, performanslarını iyileştirmek ve iki faz arasındaki arayüz uyumluluğunu geliştirmek üzere çalışmalar devam etmektedir. Polimerler söz konusu olduğunda camsı geçiş sıvıaklığının atması, polimer zincirleri arasındaki elastikiyeti azalır ve bu durum hareketi kısıtlı zincir yapısına zeolit gibi inorganik malzemelerin eklenmesiyle polimer ve zeolit arayüzeyinde boşluk oluşumuna neden olmaktadır [87].

Rezakazemi ve arkadaşları [88], zeolit katkılı Polidimetilsiloksan (PDMS) membranda hidrojen saflaştırma ve doğal gaz iyileştirmesi için bu zeolit-KMM'nin uygulanabilirliğini değerlendirmek üzere CH₄, H₂, C₃H₈ ve CO₂'nin geçirgenlik oranlarını inceleyen bir çalışma yapmıştır. Dolgu olarak kullanılan zeolit, polimer matrisi içerisinde homojen bir şekilde, zeolit/polimer ara yüzeyinde herhangi bir boşluk olmaksızın dağıldığı kabulüyle, polimerik membranlara kıyasla KMM'lerin daha yüksek gaz geçirgenliği performansı gösterdiğini doğrulamışlardır. Ancak zeolit katkılı polimer çalışmasında gaz taşınım mekanizması hakkında bilgi veren bir çalışmaya göre, PDMS polimeri bir Robeson üst doğrusu polimeri olmadığı için seçiciliği yüksek bir polimer değildir [87].

Bir başka çalışmada [97], Matrimid membrana SAPO-34 ilavesi H₂, CO₂, N₂ ve CH₄ için geçirgenlik değerlerinde yaklaşık sırasıyla 40.2, 12.5, 1.19 ve 1.34'e bir artışı neden olmuştur. Ama ne yazık ki, SAPO-34 dolgulu Matrimid, saf matrimide göre başlangıçtaki seçiciliği koruyamamış veya arttırmamıştır. Bu duruma sebep olarak katkı malzemesi ve PI arasındaki arayüzey boşluklarının oluşmasına sebep olan zayıf etkileşim gösterilebilir. Arayüzey boşlukları, gazların bu boşluklardan geçmesini tercih etmesi sebebiyle, geçirgenliğin iyileştirebilir fakat bu boşlukların yoğunluğu ve boyutu, seçiciliğin gelişmemesine, hatta düşmesine sebep olabilir.

İnorganik katkı malzemesi, ayırma işlemi için moleküler elek özelliği ile seçiciliği kontrol eden bir faktör iken, polimer matrisi difüzyon ve çözünürlüğün bir fonksiyonu olan geçirgenlik konusunda önemli bir rol oynamaktadır. Polimer/zeolit arayüzündeki uyumsuzluğa arafaz oluşumu esnasındaki iki etken oldukça önemlidir, bunlar polimer fazı ve dolgu malzemesi arasındaki etkileşim ve KMM hazırlığı sırasındaki oluşan stres olarak söylenebilir [47, 89]. Şekil 3.5'te polimer/zeolit arayüzünde ortaya çıkabilecek farklı durumlara genel bir bakış sağlanmıştır.



Şekil 3.5 : Polimer/zeolit arayüz bölgesindeki farklı yapıların gösterimi [90].

Şekil 3.5’te gösterilen birinci duruma bakıldığında, polimer ve zeolit arasında homojen bir karışım elde edilebilirse ortaya çıkacak ideal arafaz morfolojisi gösterilmektedir. İkinci durumda, KMM oluşumu sırasında çözücünün uzaklaştırılması aşamasında ortaya çıkan büzülme gerilimi sebebiyle polimer zincirleri sertleşmiştir. Polimer zincir sertleşmesi sonucunda zeolit çevresinin dışındaki polimer fazında seçiciliği etkileyen bir bölge oluşur. Üçüncü durumda, zeolit ve polimer arasındaki uyumluluğun zayıf olmasından dolayı, polimer/zeolit arayüzeyinde boşlukların oluşmasına sebep olmuştur. Son olarak dördüncü durumda ise, sertleşmiş polimer zincirleri, zeolitlerin yüzey gözeneklerinde tıkanıklığa sebebiyet vererek kısmen bloke edebilmektedir [90, 91].

Polimer/zeolit arayüzeyine oluşan seçici olmayan boşlukları ortadan kaldırmak için farklı yöntemler önerilmiştir [92, 93, 94];

- Zeolit dış yüzeyinin yüzey modifikasyonu,
- Polimer/zeolit uyumunu arttırmak için bir silan ajanı kullanılması,
- Polimerin esnekliğini artırmak veya iki bileşeni kimyasal olarak birbirine bağlamak için bir plastikleştiricinin eklenmesi,
- Yüksek sıcaklıkta döküm ve yoğun filmlerin çözelti camsı geçiş sıcaklığında döküm yüzeyinden çıkarılması.

Vankelecom ve arkadaşları [95], zeolit dolgulu poliimid membranlarda yaptıkları çalışmalar sonucunda zayıf yapışma gözlemlendi. Bunun üzerine yaptıkları çalışmada, PI filmlerine zeolit dolgusu ilavesini iyileştirmek için, zeolit dış yüzeyinin silanlanması önermişlerdir. Ama bu işlem, polimer/zeolit arayüz uyumsuzluğunu giderme konusunda çok da başarılı bir sonuç vermese dahi, KMM'larda modifikasyon tekniklerinin kullanılması alanında ilerleme ile sonuçlanmıştır. Bazı çalışmalar zeolit ve polimer arasındaki boşlukların varlığını ortadan kaldırmış gibi görünse de, arafaz direnci difüzyon sebebiyle elde edilen KMM'lerde geçirgenlik performansında düşmelere de yol açmıştır.

Süer ve arkadaşları [97], polietersülfon ve 13X ve 4A gibi hidrofilik zeolitlerden elde edilen KMM'lerde N_2 , O_2 , Ar, CO_2 ve H_2 gazları geçirilmiş ve gaz geçirgenlikleri ile seçiciliklerin zeolit dolgu oranıyla arttığı görülmüştür. Bununla beraber, yüksek miktarda zeolit dolgusunun, mikro gözenek oluşumunu ve kanallaşmayı destekleyerek, polimer-zeolit arasında zayıf etkileşimi ve uyumsuzluğu ortaya çıkarmıştır. Polimer/zeolit arasındaki boşlukları azaltmak için Yong ve arkadaşları [70], 4A, 5A, 13X ve Na-Y gibi zeolitleri bir Matrimid polimer matrisi içerisinde dağıtırken 2,4,6-triaminopirimidin (TAP) kullanılmıştır. Bunun sonucunda, PI/4A/TAP membranda geçirgenliğin çok fazla düşmesiyle beraber, çok yüksek oranda CO_2/CH_4 ayırma sağlanmıştır.

Zeolitlerin polimer matrisi içerisindeki uyumsuzluğuna çözüm olarak, zeolit yüzeyinde silan birleştirme ajanları ile yüzey modifikasyonu sağlanarak, polimer/zeolit uyumluluğunun artırılması önerilmiştir [98]. Bu amaçla γ -aminopropil)-trioksasilan (APTES), N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoksasilan (APTMS), (γ -aminopropil)-dioksimeilsilan (APDEMS) ve (γ -glisidiloksi-propil) gibi silan birleştirme maddelerindeki amin grubu, aktif bir bölge görevi görerek zeolit polimer matrisi içerisinde yapışmasını destekler ve zeolit-polimer arayüzünde hidrofobik bir bağ oluşturur [99, 100, 101]. Silan yapışma ajanları sadece zeolit yüzey özelliklerini hidrofobik hale getirmez aynı zamanda polimer matrisi içerisinde zeolit afinitesini de arttırmaktadır.

Duval ve arkadaşları [102], polimer ve zeolit yapışmasını silan ajanlarıyla modifiye ederek elde ettikleri KMM'nin gelişimini inceledikleri bir çalışmalarında, gaz ayırma performansında iyileşme gözlemlenmiş fakat zeolit silan ile modifiyesi sonucunda boşlukların azalacağı ama tamamen yok edilemeyeceğini ve kalan boşlukların da gaz

moleküllerinin boyutlarından fazla olduğunu belirtmişlerdir. Bir başka çalışmada ise Amonghin ve arkadaşları [103], APDEMS ile modifiye edilen NaY zeolit partiküllerinin Matrimid matrisi içinde dağıtarak elde edilen KMM'nin CO₂/CH₄ ayırımına etkisini incelemişlerdir. Silan ile modifiye edilmiş NaY zeolit, Matrimid matrisi içerisinde herhangi bir aglomerasyon olmaksızın ağırlıkça %15'e kadar iyi bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Matrimid membran için 8,34 Barrer olan CO₂ geçirgenliğinin, ağırlıkça %15 silanlanmış NaY içeren KMM'ler için 9,70 Barrer'e (yaklaşık %16 oranında) kadar bir artış olmuştur. CO₂/CH₄ seçiciliği ise 36,3'ten 57,1'e yaklaşık %57'lik bir oranla artış göstermiştir.

Fakat KMM'lerin camsı geçiş sıcaklıklarının silan modifikasyonundan etkilendiği de görülmüştür. Koros ve arkadaşları [104], zeolit tanelerinin yüzeyindeki silan konsantrasyonunun artmasının zeolit dolgu KMM'lerin T_g'sini arttırdığını belirtmiştir. Silan modifikasyonlu zeolit partikülleri ile polimer matrisi arasında hidrojen bağlarının oluşması ve polimer zincirlerinin hareketinin azalması nedeniyle membranın mekanik özellikleri etkilenir [105, 106].

Son yıllarda, iyonik sıvılar (IL), iyi termal kararlılıkları, polariteleri, ihmal edilebilir düşük buhar basınçları, yüksek CO₂ çözünürlüğü sebebiyle klasik organik çözücülere alternatif olarak daha fazla dikkat çekmektedir [108, 109]. İyonik sıvıların, membran ile ayırma işlemlerinde uygulanması, CO₂ ayırma alanında en çok çalışılan konulardan biridir.

İyonik sıvılarda kütle transfer hızı, polimerik membranlara göre daha hızlı ve ayrıca IL'ler uygun anyon ve katyon seçildiğinde ve uygun fonksiyonel gruplar eklendiğinde ayırma özellikleri geliştirilebilir [109, 110]. IL yapısında bulunan anyon ve katyonların asimetrik yapısı sonucunda CO₂ için uygun çözünürlüğe sahiptir. IL'lerin anyon grupları ile CO₂ arasındaki Lewis asit-baz etkileşimleri, CO₂'nin çözünürlüğünün artmasına sebep olmaktadır. Özellikle IL'lerin kendiliğinden asit-baz özellikleri, halojenür ve karbonik gibi asidik fonksiyonel grup ve amino/florin gibi bazik fonksiyonel grupların eklenmesiyle ayırma amacıyla uygulanabilirliklerinde geniş fırsatlar sağlamaktadır [111, 112].

IL'lerin sahip olduğu bu yapısal gaz taşıma özelliklerini göz önünde bulundurursak, bu malzemelerin polimer matrisine dahil edilmesi, arttırılmış geçirgenlik ve seçiciliğe sahip KMM hazırlamak için uygun bir çözüm olabilir. Liang ve arkadaşları [114],

Polibenzimidazol'nin (PBI) ana matrisine ağırlıkça %20 [C₄mim] [Tf₂N] eklendiğinde CO₂ geçirgenlik katsayısını 0,7'den 2 Barrer'a yükseltmiştir. Aynı şekilde Poliimid'e (PI) ağırlıkça %40 oranında iyonik sıvı ilavesiyle CO₂ geçirgenlik katsayısını 0,4'den 14 Barrer'a yükseltmiştir [113]. Başka bir çalışmada, Hfız Abdul Mannan ve arkadaşları [114], CO₂ geçirgenlik katsayısını 3'ten 381 Barrer'a yükselten harmanlanmış bir membran (PES/[Emim][Tf₂N]) hazırlamışlardır.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda, IL'leri, düşük difüzyon katsayılarına sahip, Matrimid gibi camsı polimerik membranlara ilavesinin polimer matrisinin zincir hareketliliğini arttırarak geçirgenlikleri arttırabileceği görülmüştür.





4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Önemli uygulamaları olan CO_2/CH_4 ve CO_2/N_2 gazlarının ayrılmasında membranların ticari olarak kullanılabilmesi için bu malzemelerin yeterli seçici geçirgenlik performansı göstermeleri gerekmektedir. Polimer-zeolit karışık matrisli membranlar bu gelişmeyi sağlayabilecek potansiyele sahip görülmektedir. Ancak, bunun için ilgili ayırma prosesinde kullanıma uygun zeolit-polimer çiftinin tespit edilmesi gerekmektedir. Literatürde, şimdiye kadar söz konusu ayırmalar için karışık matrisli membranlarda 4A, ZSM-5/silikalit, SAPO-34 ve SSZ 13 gibi zeolitler ve zeolit benzeri metal organik kafesler (MOF) denenmiştir.

Bu zeolitlerden 4A'nın gözenek çapı karbon dioksitin metan ve azottan ayrılması için çok uygun olmasına rağmen hidrofilik özelliğinden dolayı gözeneklerinin suyla tıkanması membran performansını düşürmektedir. Diğer zeolitler için de hidrofilisite, gözenek çapı, adsorpsiyon kapasitesi, termal stabilite konularında sorunlar gözlenmiştir. Bu çalışmada, literatürde karışık matrisli membranlarda kullanımı henüz değişik polimerler kullanılarak incelenmemiş olan RHO zeoliti seçilmiştir. Gözenek çapları karbon dioksit/metan ve karbon dioksit/azot ayırımına çok uygun olan bu zeolitlerin aynı zamanda Si/Al oranları nispeten yüksek olup hidrofilik özellikleri düşüktür. Bu çalışmada polimer olarak ise, gaz geçirgenlik ölçümü camsı geçiş sıcaklığı (T_g : 320°C) ve ayırma performansı yüksek olan, ancak zeolit-polimer arayüzey yapışma sorunu içeren Matrimid polimeri ile seçilmiştir. Karışık matrisli membranların sahip olduğu en büyük dezavantajlardan biri olan zeolit/polimer arayüzey yapışma sorununun ortadan kaldırılması için ise [emim] [TF₂N] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide) içeren iyonik sıvı katkısı ile zeolit yüzeyi modifikasyon yöntemi kullanılmıştır.

Elde edilen zeolit numunesinin karakterizasyonu XRD cihazı, adsorpsiyon özellikleri TGA cihazı, morfolojik yapısı elektron mikroskop (SEM) cihazı ve moleküler yapısı FTIR ile karakterize edilmiştir. Elde edilen filmler ise etüvde gerçekleşmesi gerekli ısıtıl işlemlerden sonra DMA, TGA, SEM, FTIR ile karakterize edilmiştir. Son olarak sentezlenen karışık matrisli membranların gaz geçirgenlik özellikleri incelenmiştir.

Ayrıca bu çalışmada iyon değişiminin RHO zeolitinin adsorpsiyon özelliklerine etkisini de görebilmek için, zeolit tanelerinde çeşitli iyon değişimi yapılarak bunların SEM-EDX ve BET analizlerine de yer verilmiştir.

Membranların performansı, üretim koşulları ile doğrudan ilişkilidir. Buna bağlı olarak üretilen membranların içerisindeki zeolit partiküllerinin homojen bir dağılım göstermeleri ve ara yüzey kusurlarının minimum olması hedeflenmektedir.

4.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Bu çalışmada, RHO zeolit ve Matrimid®5218 polimeri, doğal gaz akımlarından CO₂ ayrımı için karışık bir matris membran oluşturmak üzere kullanılmıştır. Deneysel çalışma sırasında izlenen adımlar;

- RHO zeolit sentezi,
- Elde edilen RHO zeolit karakterizasyonu,
- RHO zeoliti ile polimer yüzeyi arasındaki muhtemel yüzey yapışma sorununu çözebilecek bir üçüncü komponentin ilavesi (iyonik sıvı katkısı),
- RHO zeolit ile Na, Li, K ve Sr katyonları ile iyon değişimi,
- İyon değişimi yapılan RHO tanelerinin karakterizasyonu,
- Matrimid®5218 ve zeolit katkılı membran üretimi,
- Elde edilen membranların karakterizasyonu,
- Elde edilen membranlarda gaz geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi.

Bu adımlar uygulanırken kullanılan kimyasalların listesi Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu kimyasallar herhangi bir ön işlem (saflaştırma, seyreltme gibi) uygulanmadan kullanılmıştır.

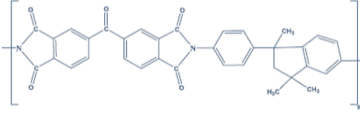
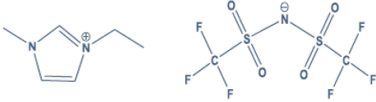
Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan kimyasallar.

Malzeme	Saflık	Tedarikçi
Zeolit RHO Sentezi		
Sezyum Hidroksit (Suda ağırlıkça %50 Çözelti)	% 99,9	Acros Organics
Sodyum Hidroksit (Kati)	% 100	Merck
Kolloidal Silika (Ludox HS-40) (Suda ağırlıkça %40 süspansiyon)	% 40 SiO ₂	Sigma-Aldrich
Sodyum Alüminat (Susuz)	% 40-45 Na(Na ₂ O) % 50-56 Al(Al ₂ O ₃)	Sigma-Aldrich
Deiyonize Su	-	-
Zeolit/Polimer Arayüz Uyumluluğu		
İyonik Sıvı (emim Tf ₂ N)	-	-
Membran Sentezi		
Poliimid Reçine	% 100	Alfa Aesar
N,N-Dimetilformamid (DMF)	-	Merck

Çizelge 4.2’de Membran sentezinde kullanılan Matrimid®5218 ve yapışma sorununa alternatif çözüm olarak kullanılan iyonik sıvının kimyasal yapısı, camsı geçiş sıcaklığı ve yoğunluğu gibi birtakım özellikleri gösterilmiştir.

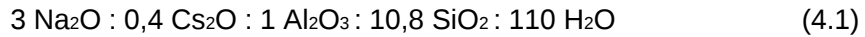
Düşük erime noktasına sahip olan iyonik sıvılar (<100 °C), diğer erimiş tuzlara kıyasla düşük yük yoğunlukları ile karakterize edilen ve bu sebeple zayıf moleküller arası etkileşimlere sahip olan anyon ve katyonlardan oluşmaktadır. Bu çalışmada, nispeten yüksek buhar basıncı ve yüksek termal kararlılığı sahip [EMIM][Tf₂N] iyonik sıvı katkısı seçilmiştir. [EMIM]⁺ katyonları ve [Tf₂N]⁻ anyonları olan (1-Etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometansülfonil)amid), oda sıcaklığında sıvı halde bulunan, toksik özelliği olmayan iyonik sıvılardan biridir. Ayrıca yapılarında [Tf₂N]⁻ anyonu bulunan iyonik sıvılar, CO₂-filik sülfoksit gruplarının (S=O) varlığından dolayı [PF₆] ve [BF₄] anyonlu iyonik sıvılara kıyasla daha yüksek CO₂ çözünürlüğü sağlamaktadır [115].

Çizelge 4.2 : Matrimid®5218 ve ([Emim][Tf₂N]) ait birtakım özellikler.

Malzeme	Kimyasal yapısı	T _g (°C)	ρ (g/cm ³)
Matrimid®5218		305-320	1,2
1-Etil-3-metilimidazolyum bis (triflorometilsülfonil) imid ([Emim][Tf ₂ N]) iyonik sıvı		-58,64	1,52

4.2 Zeolit Sentezi

RHO Zeolit, H.E. Robson'un 1998 yılında yayınladığı çalışmalara göre belirli bir sıcaklıkta ve otojen basınç altında 8 günlük bir zaman süresinde hidrotermal ısıtma yoluyla sentezlenmektedir [116]. Geleneksel hidrotermal sentezde, zeolitlerde çekirdek oluşumunu kontrol etmek zordur. Yavaş karıştırma hızı ve partiküller arasında zayıf etkileşim, öncü çözeltinin aşırı doyma seviyesinin kararsız bir durumda olması sonucunda kontrolsüz çekirdeklenmeye, bunun sonucunda da daha büyük ve istenmeyen kristal morfolojisi elde edilmesine sebebiyet verebilmektedir [77]. Bu çalışmada RHO zeolitler, 8 günlük sentez süresini 2 güne indiren ultrasonik yöntem ile sentezlenmiştir [73]. Bu yöntemin bir diğer avantajı ise 18-crown-6 ether gibi organik destek kafese ihtiyaç duymadan RHO kristalleri elde edilmesini sağlayacak olmasıdır. RHO zeolit sentezi için gerekli referans molar bileşimi literatürden alınmış olup denklem (4.1)'de verilmiştir:



Zeolit sentezinde, silika kaynağı olarak %40'lık silika çözeltisi, LUDOX, alümina kaynağı olarak sodyum alüminat, sodyum kaynağı olarak sodyum hidroksit, sezyum kaynağı olarak ise sezyum hidroksit ve deiyonize su kullanılmıştır, üretici firma ve içerik detayları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu kimyasallar kullanılarak bir kolloidal öncü süspansiyon hazırlanmıştır. Sentezler 120 cm³ polipropilen şişede (PP şişe) 100 °C'de çalkalanmadan otojen basınçta bir otoklavda gerçekleştirilmiştir.

Zeolit sentezi, yukarıdaki molar bileşim esas alınarak ilk olarak oda sıcaklığında deiyonize suya sodyum hidroksit ilave edilerek 10 dakika çözünmesi ve karışması sağlandı. Ardından karıştırma işlemi devam ederken sırasıyla sezyum hidroksit ve sodyum alüminat eklendi ve 10 dakika daha karıştırıldı. Tüm bileşenler çözündüğünde, damlalar halinde yavaşça LUDOX ilave edildi ve 30 dakika daha karıştırıldı. Bu sırada silikanın cam yüzey ile etkileşiminden kaçınmak için polipropilen beher kullanılmış olup, buharlaşma yoluyla madde kaybetmemek amacı ile PP beherin ağzı kapalı tutulmuştur. Elde edilen öncü çözelti, ultrasonik banyoda (Sonorex Digiplus DL 102 H, Berlin, Almanya) 120 dakika boyunca 35 kHz ultrasonik ışıma ile ön işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra tekrar manyetik karıştırıcıya alınarak, ağzı kapalı bir şekilde, oda sıcaklığında 24 saat yaşlandırma için karıştırılmıştır. Yaşlandırılan çözelti, çelik bir otoklav reaktöre aktarılmış, 100 °C'de 48 saat süre boyunca hidrotermal sentez reaksiyonuna bırakılmıştır. Hidrotermal sentezin tamamlanmasının ardından, kristallerin çözeltiden ayrılması amacıyla çözelti santrifüje (10 dk / 20.000 rpm) alınmış ve katı faz tekrar tekrar deiyonize su ile yıkanarak pH 7,5 olana dek santrifüj işlemi tekrarlanmıştır. Bu işlemin sonunda elde edilen RHO zeolit kristalleri, 80 °C'lik bir etüvde gece boyu (12 saat) kurutularak elde edilmiştir.

4.2.1 RHO zeolitinin iyon değişimi

Zeolitlerde katyon değiş tokuşunun, yüksek van der Waals ve dört kutuplu etkileşimler nedeniyle CO₂ absorpsiyonunu iyileştirdiğini gösteren literatür çalışmaları vardır. Bu sebeple sırasıyla LiCl (Merck, ≥99%), Sr(NO₃)₂ (Merck, ≥99%), KOH (Merck, ≥85%, pellets) ve NaCl (Merck, ≥99%) 'den 200 ml 1 molar olacak şekilde 4 ayrı çözelti hazırlanmıştır. Her bir çözeltiye 0,5 g RHO zeolit ilave edilerek, ilk olarak ultrasonik karıştırıcı da 15 dakika karıştırılarak toz tanelerinin aglomerasyona uğraması riski elimine edilmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcıda 5 gün boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılmıştır. Beşinci günün sonunda 50'şer ml saf su ile pH yaklaşık 10 olana kadar saf su ile yıkanan zeolit taneleri, filtre kağıdı aracılığı ile süzüntüden ayrılarak 100 °C etüvde 1 gün kurutulmuş ve iyon değişimi tamamlanmış RHO zeolit taneleri elde edilmiştir.

4.3 Membran Hazırlama

4.3.1 Saf Matrimid®5218 hazırlanması

Saf Matrimid membran hazırlamak için, çözücü olarak DMF kullanılarak polimer/çözücü oranı kütlege %5 olan polimer çözeltisi, hazırlanmıştır. Özellikle çözücünün film içerisinde hızlı difüzyonu sebebiyle ortaya çıkacak stresi engelleyebilmek amacıyla nispeten daha düşük buharlaşma hızına sahip olan polar organik çözücü DMF kullanımı tercih edilmiştir. Ayrıca polimerik film oluşumunda, çözücünün ortamdan hızlı uzaklaşması, film yüzeyinde deformasyonlara da sebep olmakta, bu sebeple buharlaştırma işlemi sıcaklık yükseltmede kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Matrimid polimeri, nispeten hidrofilik özelliğinden dolayı, film oluştururken hava neminden etkilendiği için nemsiz ortamda çözücünün buharlaşması sağlanmıştır.

120 °C’de 1 gece etüvde kurutulan polimer, DMF ile çözüldükten sonra 1 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmış, polimerin tamamının çözüldüğünden emin olmak için 15 dakika boyunca da ultrasonik karıştırıcıda karışması sağlanmıştır. Hazırlanan polimer çözeltisi petri kabına dökülerek, hızlı bir şekilde, nem tutmasını engellemek amacıyla içine silika jel konulmuş 80 °C ayarlı etüve alınarak 1 gece tutulmuş, daha sonra kademeli olarak sıcaklık önce 120 °C, daha sonra 160 °C olacak şekilde artırılmış, bir gece daha etüvde bekletilmiştir.

4.3.2 İyonik sıvı katkılı Matrimid®5218 hazırlanması

Etüvde kurutulan polimerden, polimer/çözücü oranı kütlege %5 olan polimer çözeltisi hazırlanmak üzere tartım alınır ve tamamı DMF ile çözülene kadar manyetik karıştırıcı da karışması sağlanır. 24 saat karışan çözeltiye, ağırlıkça %2 oranında iyonik sıvı ilave edilerek homojen bir karışım elde edilene kadar (~9 saat) karışması sağlanır. Daha sonra petri kabına dökülen çözelti, katkısız membran için uygulanan buharlaştırma yöntemi ile benzer şekilde çözücünün uzaklaşması ve film oluşması sağlanmıştır.

4.3.3 İyonik sıvı katkılı RHO Zeolit/Matrimid®5218 hazırlanması

Zeolit ve polimer 120 °C ayarlı etüv içinde 24 saat boyunca neminden arınması için bekletilmiştir. Bu çalışmada sırasıyla ağırlıkça %10, %15 ve %20 RHO zeolit katkılı Matrimid membranları, zeolit/polimer arayüz uyumu için iyonik sıvı katkısıyla elde edilmiştir. Karışık matrisli membran hazırlarken en önemli şey, zeolit taneciklerinin

çözücü içerisinde homojen dağılmasıdır. Bu sebeple manyetik karıştırıcıya ek olarak ultrasonik karıştırıcı da kullanılmıştır.

Zeolit ve DMF 1 gece boyu karıştırıldıktan sonra, karıştırma devam ederken ağırlıkça %2 oranında iyonik sıvı çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. İyonik sıvı ilavesi, zeolit/polimer arasındaki etkileşimi arttırarak, taneciklerin dağılımını olumlu yönde etkilemektedir. Çözeltiye polimer eklenmeden önce 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırma uygulanmıştır. Daha sonra polimer kademeli olarak 5 seferde, 2 saat aralıklarla manyetik karıştırıcıda karışan çözeltiye eklenmiştir. Polimerin kademeli olarak eklenmesindeki amaç, çözeltide ani vizkozite artışına engel olabilmek ve zeolit taneciklerinin polimer içinde iyi bir dağılıma sahip olabilmesini sağlamaktır. Membranlar ağırlıkça %15 polimer içeren çözeltilerden hazırlanmıştır. Tüm polimerin çözeltiye ilavesinin ardından nihai çözelti, 24 saat daha karıştırılmaya devam edilmiş olup, buharlaşma ile çözücü veya madde kaybına engel olmak amacıyla ağzı kapalı vezin kabı kullanılmıştır.

Karıştırmanın ardından, elde edilen çözelti petri kabına dökülmüş, patri kabı alanınca yayılması sağlanarak, çözücünün uzaklaştırılması ve zeolit katkılı membran filmi oluşumu için diğer membranlara uygulanan ısıtma yöntemi kullanılmıştır.

Elde edilen tüm filmler, etüvde kurutulduktan sonra ortam neminden etkilenmemesi için desikatörde saklanmıştır.

4.4 Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri

4.4.1 X-Işını kırınım spektrometresi analizi

X-Işını Kırınım yöntemi ile katı numunelerdeki her bir kristal fazın yapısı, bozunmadan analiz edilir. Her bir kristal faz, kendine özgü atomik dizilimlerine göre X-ışınlarını karakteristik bir düzen içinde kırar. Bu her bir kristal fazın kırınım değerleri, o malzeme için bir nevi parmak izi gibidir. XRD ile, toz, kayaç, kristal malzemelerin ve ince film ve polimerlerin analizleri yapılabilir.

Bu çalışmada numunelerin XRD analizi, ışın kaynağı olarak Cu/K α (0.154nm, 35kV, 40mA) radyasyonu üreten Bruker TM D8 Advanced Series markalı cihazda 0,02°/s tarama hızıyla 5° ile 45° açıları arasında gerçekleştirilmiştir.

4.4.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi

FTIR, bir tür titreşim spektroskopisi olarak, matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile ışığın kızılötesi yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçerek organik ve inorganik bileşikler için kantitatif ve kalitatif analiz imkanı sunmaktadır. Spektrumlar, bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespiti ve kovalent bağ yapısını karakterize etmek için etkili bir yöntem olup, her bir bileşik için parmak izi etkisindedir.

Bu çalışmada elde edilen zeolit ve membranların FTIR-ATR spektrumları, Shimadzu IRSpirit-T marka spektrometre cihazında, 4000-600 cm^{-1} aralığında analiz edilmiştir.

4.4.3 Termogravimetrik analiz

TGA analizi, organik ve inorganik malzemelerde sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı veya artışının belirlenmesinde kullanılır. Numunelerdeki, nem miktarı, uçucu organik bileşenlerin kaybı veya polimer bozunması kütle kaybına sebep olmakta ve numunelerde bu bileşenlerin yüzdesini belirleyici veriler elde edilmesini sağlamaktadır.

Mettler Toledo TGA 2 cihazı ve STARe Excellence termal analiz yazılımı kullanılarak elde edilen zeolit ve membranların ısı bozunma davranışları incelenmiştir. Zeolitin TGA analizi için 10-12 mg arasında tartılan numune, seramik kroze içinde 25 °C oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla azot gazı ortamında ısıtılarak termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir. Membran numuneleri için ise başlangıç sıcaklığı 50 °C olarak belirlenerek, N₂ gazı ortamında 550 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızıyla termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir.

4.4.4 Partikül boyutu analizi

Sentezlenen RHO zeolit partiküllerinin boyutu, lazer ışık saçınımı ölçüm prensibine sahip olan Malvern Mastersizer 3000 cihazı kullanılarak yaş analiz metodu ile ölçülmüştür.

4.4.5 Taramalı elektron mikroskopu

SEM, sıvı olmayan ve sıvı özellik taşımayan her türlü malzemede, odaklanmış bir elektron demeti ile bir numuneyi tarayan ve numunelerin topografyası ve bileşimi hakkında bilgi içeren görüntüler elde edilen bir elektron mikroskobudur.

Bu çalışmadaki tüm SEM analizleri Zeiss Ultra Plus Field Emission cihazı ile yapılmıştır ve örneklerden farklı bölge ve büyütme dereceleri ile görüntü alınmıştır. Zeolit numuneleri ve membran kesitleri yüzey kaplaması yapılmadan incelenmiştir.

4.4.6 Enerji dağılımı X-ışını analizi

EDX analizi ile numunelerin içerdiği elementleri, iyonları ve bu elementlerin ya da iyonların kimyasal konsantrasyon oranlarının belirlenebilir, hem nicel hem de nitel analizler yapılabilir.

Bu çalışmalarda iyon değişimi uygulanan zeolitler ve filmler EDX bağlantılı FEGSEM cihazı kullanılarak elementel analizi yapılmıştır. En az 3 EDX sonucu veren farklı bölgelerden seçilerek analiz edilmiştir.

4.4.7 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi

Brunauer-Emmett-Teller yöntemi gözenekli malzemelerin yüzey alanını belirlemek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu çalışmada sentezlenen RHO zeolit ve iyon değişmiş formlarının yüzey alanı, adsorbat olarak azot gazı ile, Quantachrome Autosorb IQ-MP marka adsorpsiyon cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Gözenek hacmi sonuçları, gözeneklerin daha sonra sıvı adsorbat ile doldurulduğu varsayılarak birliğe yakın bir uygun basınca adsorbe edilen buhar miktarından türetilmiştir.

4.4.8 Dinamik mekanik analiz

DMA analizi ile malzemeleinin camsı geçiş sıcaklıklarına, soğuk kristalleşmeye, iyileştirme optimizasyonlarına ve kompozit malzemelerde dolgunun etkileri gibi birçok özellikle beraber elde edilen ürünün kullanım performansının haritasını çıkarmak amacıyla kullanılır. DMA, malzemenin sertliğinin, sönümlenme, sürünme,gevşeme ve kopma gibi diğer önemli mekanik parametrelerin ölçülmesini sağlar. Hazırlanan membranlar, TA Instruments marka DMA Q800w test cihazında gerçekleştirilen testlerle belirlenmiştir. Sıcak preste plaka şeklinde basılan numunelere, cihazın çekme (tension) aparatında 25-350 °C arası, 3 °C/dak. ısıtma hızı ve 1 Hz frekans ile, depolama modül (E'), kayıp modül (E'') ve faz farkı (tanδ) değerleri sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür. Kompleks modül ise, uygulanan kuvvete karşı meydana gelen uzama ve aralarındaki faz farkı ölçülerek cihaz tarafından hesaplanır. Tanδ eğrisindeki maksimum değer ise camsı geçiş sıcaklığı hakkında bilgi vermektedir.

DMA analizi ile, malzemelerin vizkoelastik özellikleri hakkında, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak mekanik deformasyon karakterizasyonu ile ilgili bilgi edinilmektedir. Polimer matris fazına eklenen organik veya inorganik katkıları, nihai üründe viskoelastik değişikliklere yol açarken, bu değişiklikleri DMA analizinde depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E'') tanımlanmasıyla belirlenebilir. Karışık matris membranlar konu olduğunda, depolama modülü polimer zincirlerinin salınım deformasyonu sırasında membran matrisi içindeki geri kazanılabilir elastik gerilme enerjisinin miktarını, kayıp modülü ise polimer zincirlerinin rotasyon hareketleri sebebiyle elastik olmayan kısımdan yayılan enerji miktarını tanımlar.

4.4.9 Gaz geçirgenlik testleri

Çözültiden dökme yöntemi kullanılarak hazırlanan membran filmlerinin H₂, N₂, CO₂ O₂ ve CH₄ gaz geçirgenlikleri, time lag gaz geçirgenlik cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Membranların gaz geçirgenlik katsayıları, , sabit hacim-değişken basınç yöntemi esas alınarak hesaplanmıştır. Bu metotta numunelerin yüksek basınca uğrayan kısmı gaz akımı ile temas halinde iken, sabit hacimdeki düşük basınç kısmına gaz geçişi sağlanmaktadır. Kalibre edilmiş hacimde toplanan gaz, basınç artışına sebep olurken bu artış zamana karşı izlenerek, membranlardan geçen gaz miktarı belirlenebilmektedir. Tüm gaz ölçümleri %99 saflıktaki gazlar ile gerçekleştirilmiştir. Teste alınacak membranlarda kalınlık farkı ±%5'i geçmemelidir.

Elde edilen tek gaz geçirgenlik katsayılarının birbirine oranlanması ile denklem 4.2'de verilen denklem kullanılarak ideal seçimlilik değerleri hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (4.2)$$

α : seçimlilik,

P_A ve P_B : A ve B gazlarının geçirgenlikleri.

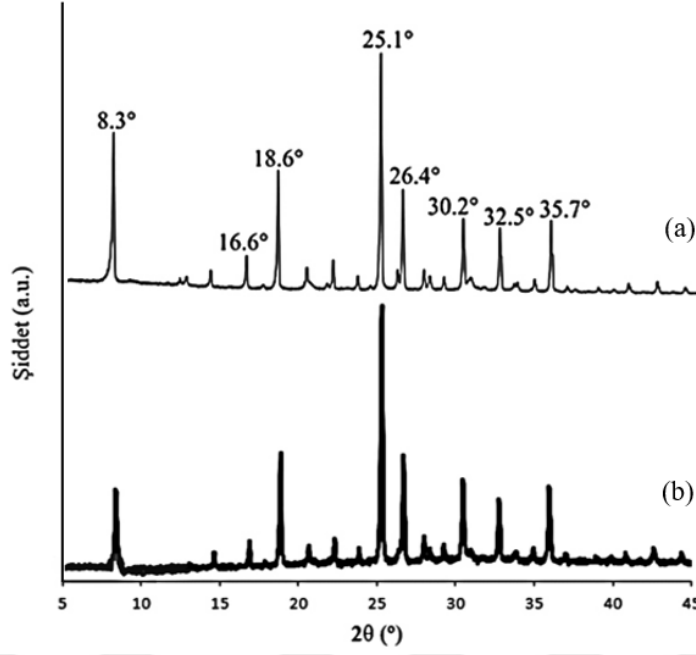
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Deneysel çalışma sonuçları iki ana başlık altında incelenecektir. İlk bölümde karışık matrisli membranların anorganik fazını oluşturan RHO partiküllerinin karakterizasyon sonuçlarına, ikinci bölümde ise farklı miktarlarda RHO zeolit katkılı Matrimid®5218 karışık matrisli membranların yapısal sonuçları ile H₂, N₂, CO₂, O₂ ve CH₄ gazlarının seçicilik/geçirgenlik ölçüm sonuçlarına yer verilecektir.

5.1 Zeolit RHO Partiküllerinin Karakterizasyonu

5.1.1 Zeolit RHO partiküllerine ait XRD analiz sonuçları

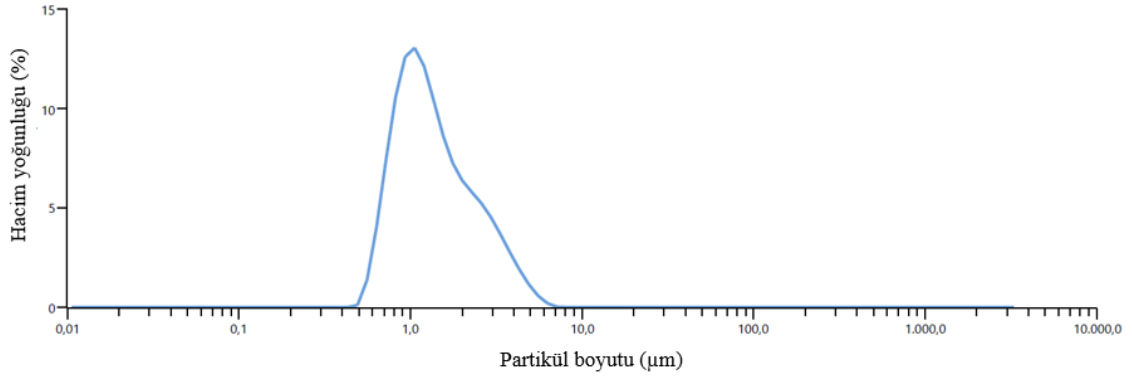
Zeolit RHO yapısının belirlenmesi ve fazlarının tespitin doğruluğunu kanıtlamak için XRD analizi yapılmıştır. Analiz 0,02°/s tarama hızıyla 5° ile 45° açıları arasında yapılmıştır. Elde edilen RHO partikülünün ve literatürde geçen RHO partikülüne ait X-ışını kırınım diyagramları Şekil 5.1 a ve b’de verilmektedir. Şekil 5.1b’de sentezlenen zeolit RHO’nun Liu ve ark. tarafından bildirilen (Şekil 5.1a) XRD modeliyle uyumlu olarak yaklaşık, 8,3°, 16,6°, 18,6°, 25,1°, 26,4°, 30,2°, 32,5° ve 35,7°’de ilgili 2θ açılarıyla karakteristik kırınım pikleriyle uyumlu olarak çakışmaktadır [86]. Kim ve Lee’nin yaptığı çalışmaya göre, yüksek yoğunluklu keskin kırınım tepe noktaları, sentezlenen numunede oldukça yüksek kristalli bir bölgeyi temsil etmektedir [117]. Elde edilen RHO partiküllerinin en yüksek şiddetli pik değeri 2θ: 25,1°’de oluşmuştur. Sonuç olarak, literatürde bildirilen zeolit RHO ile benzer XRD desenleri sergilediği görülmüş olup, bu da yüksek oranda kristalli zeolit RHO’nun ultrasonik hidrotermal sentez ile, geleneksel sentez yönteminde belirtilen 8 güne kıyasla 2 güne inen sentez süresinde başarıyla elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 5.1 : RHO zeolit kristallerine ait X-ışını kırınım diyagramı a) literatüre göre zeolit RHO, b) ultrasonik hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen zeolit RHO.

5.1.2 Zeolit RHO için partikül boyutu analizi

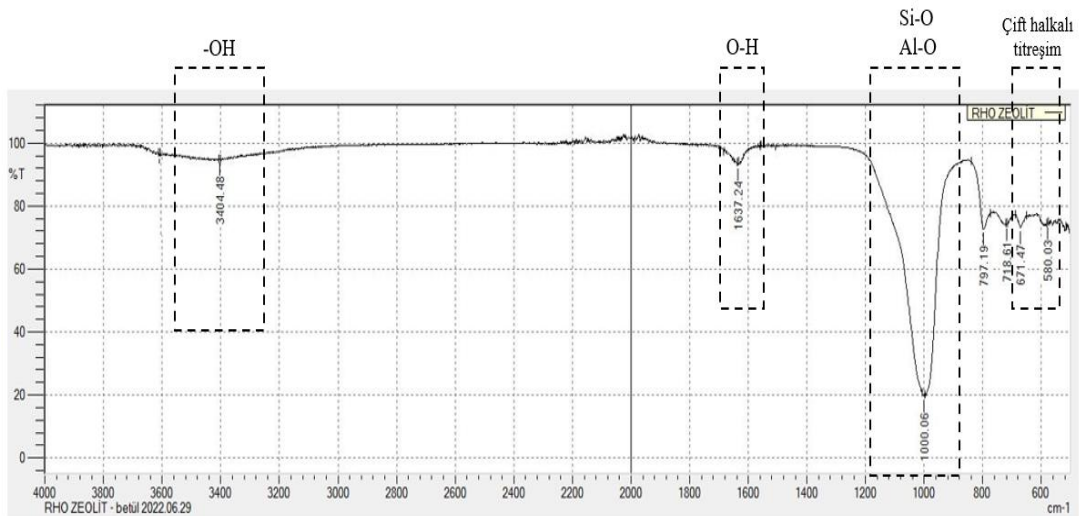
Sentezlenen zeolit RHO yapısının partikül boyut analizi lazer ışık saçınımı ölçüm yöntemi ile yapılmıştır. RHO kristallerinin laboratuvar şartlarında polimerik membranlar için en verimli şekilde kullanılabilmesi için tanecik boyutunun 5 µm'dan küçük olması gerekmektedir. Ayrıca ticari membranların ayırıcı tabakasının kalınlığının 1 µm veya daha küçük olması gerektiği için, katkı malzemesi olarak kullanılacak olan inorganik malzemenin nano boyutta olması istenir. Sulu analiz yöntemiyle tane boyu analizinden önce, suya karıştırılan RHO partiküllerinin aglomerasyonu engelleyebilmek için 5 dakika ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Şekil 5.2'de sentezlenen RHO partiküllerinin boyut dağılım grafiği verilmiştir. Bu analize göre, tek tip bir dağılım gösteren RHO partiküllerinin boyutu yaklaşık olarak ~1,26 µm (d50 değeri) olarak bulunmuştur.



Şekil 5.2 : RHO partikül boyutu dağılım grafiği.

5.1.3 Zeolit RHO partiküllerine ait FTIR analiz sonuçları

Sentezlenen zeolit RHO'nun fonksiyonel grupları ve moleküle bağları FTIR-ATR ile analiz edilmiştir. Zeolit RHO için Şekil 5.3'de de görüldüğü üzere FTIR spektrumu, zeolit RHO parçacığında Si-O ve Al-O tetrahedra asimetrik gerilme titreşimine karşılık gelen, 1250–950 cm^{-1} aralığında yer alan 1000,06 cm^{-1} 'de güçlü bir absorpsiyon zirvesi göstermektedir [73, 118]. 3404,48 cm^{-1} ve 1637,24 cm^{-1} aralığında yer alan yoğun soğurma tepe noktaları ise zeolit RHO numunesinde adsorbe edilmiş olan su moleküllerinin O-H gerilmesinin ve kafes suyunun O-H bükülmesinin varlığını göstermektedir [119]. Ayrıca, 797,19 cm^{-1} 'de tanımlanan düşük yoğunluklu absorpsiyon zirvesi Si-Al-O simetrik germe titreşimi olduğu söylenebilir. Son olarak, 567 cm^{-1} ve 580,03'te tanımlanan absorpsiyon zirveleri ise zeolit RHO yapısında çift sekiz halkalı dış bağlantının karakteristik yapısını göstermektedir [73, 119].



Şekil 5.3 : Zeolit RHO partiküllerine ait FTIR grafiği.

Literatüre göre RHO zeolitine ait FTIR karakteristik bantlarının özeti Çizelge 5.1’de verilmiştir.

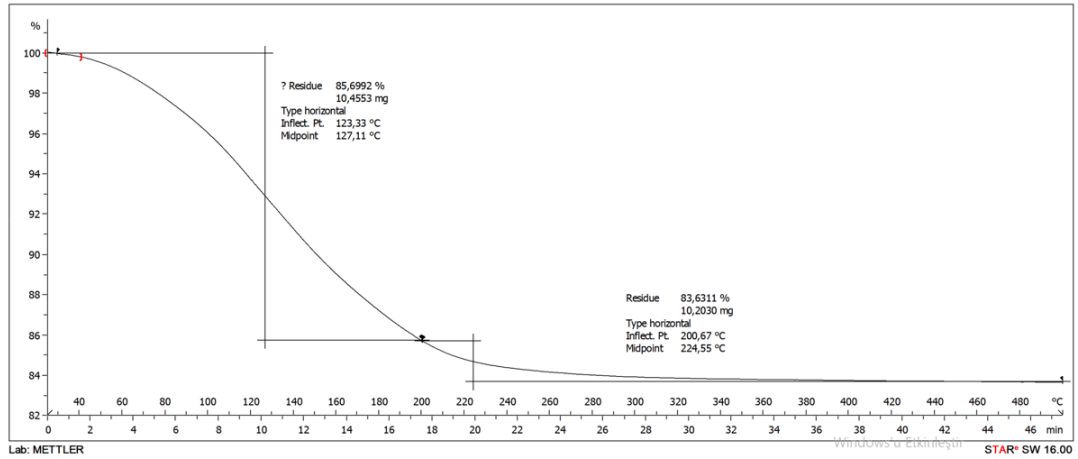
Çizelge 5.1 : Zeolit RHO partikülleri için FTIR spektrumu ile temsil edilen bağlanma tipleri [119,120].

Karakteristik bant aralıkları (cm-1)	Bağ türü
3650-3200	Adsorbe edilmiş suyun O-H gerilmesi
1700-1600	Kafes suyunun O-H bükülmesi
1250-950	Si-O ve Al-O tetrahedra asimetric germe titreşimi
820-750	Dış bağlantı simetric germe
720-600	Dahili SiO ₄ grubu simetric germe titreşimi
650-500	Çift halkalı titreşim

Sentezlenen zeolit RHO ile literatürde belirtilen bant aralıklarındaki bağ türlerinin uyumlu olmasından dolayı, istenilen fonksiyonel grupları ve bağ yapılarının elde edildiğini göstermektedir.

5.1.4 Zeolit RHO partiküllerine ait TGA sonuçları

Bu çalışmada sentezlenen RHO zeolit partiküllerinin ısı kararlılığı termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 5.4’te RHO yapısının azot ortamında sıcaklık 25°C’den 500°C’ye 10°C/dk hızıyla artırılırken, sıcaklığa bağlı kütle değişimi grafiği verilmiştir. Azot ortamında TGA’da görülen 500°C’ye kadar olan %16,37’lik kütle kaybı, RHO’nun yapısında hapsolan nemin uzaklaştığı şeklinde yorumlanabilir. 200°C’ye kadar olan %14,31’lik ilk kütle kaybı fiziksel olarak absorbe edilen suyun desorpsiyonu, 200-500°C’deki %2,06’lık kayıp ise sentezlenen RHO zeolit numunelerindeki hidroksil gruplarının ayrışarak uzaklaşmasından kaynaklanmıştır. Bu çalışmada elde edilen RHO zeolit gösterdiği bu davranışlar literatürde bildirilen ile paralellik göstermektedir [120].



Şekil 5.4 : RHO partikülüne ait TGA grafiği.

Çizelge 5.2’de RHO ve iyon değişimi yapılan zeolitlerin azot ortamında sıcaklık arttırılırken, sıcaklığa bağlı kütle değişimine ait kütlece % kayıpları verilmiştir. İlk ölçümü yapılan numuneler, 2 gün ortam şartlarında bekletilerek ikince defa benzer şartlar altında teste alınarak % kayıplarına bakılmış ve tabloda özetlenmiştir.

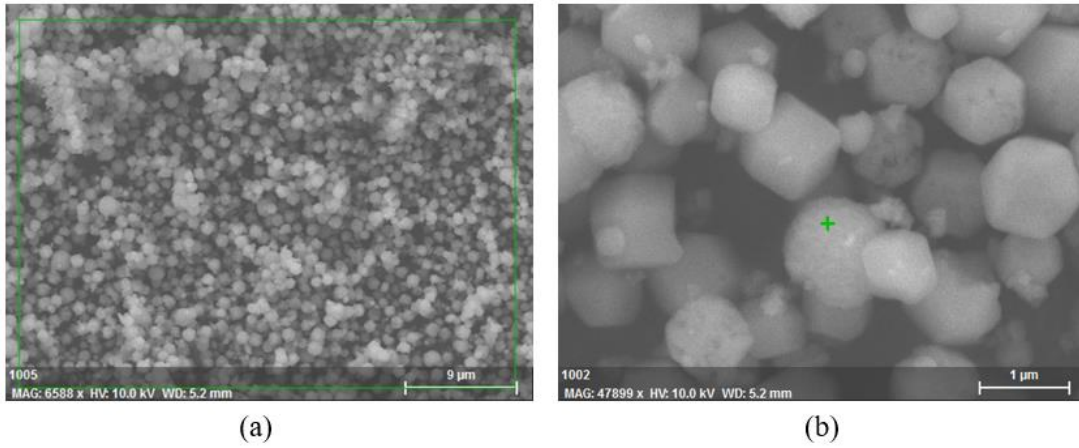
Çizelge 5.2 : RHO ve katyon değişimli RHO partiküllerinin tekrarlı TGA analizi sonuçları.

	Sıcaklık (°C)	İlk tekrar % ağırlıkça kayıp	İkinci tekrar % ağırlıkça kayıp
RHO	0-100°C	2,55	3,57
	100-360 °C	11,22	12,49
	500 °C	13,77	16,06
K-RHO	0-100°C	3,14	3,72
	100-360 °C	13,37	12,79
	500 °C	16,51	16,51
Na-RHO	0-100°C	2,45	4,28
	100-360 °C	12,96	13,46
	500 °C	15,41	17,74
Li-RHO	0-100°C	1,47	3,22
	100-360 °C	12,53	12,44
	500 °C	14	15,66
Sr-RHO	0-100°C	3,47	3,27
	100-360 °C	11,7	12,9
	500 °C	15,17	16,17

Bu sonuçlar, iyon değişiminin RHO kristalinitesini bozmadığı ama Ce^{+1} iyon değişiminin nem adsorplama kapasitesini arttırdığını göstermektedir.

5.1.5 Zeolit RHO partiküllerine ait FEGSEM analiz sonuçları

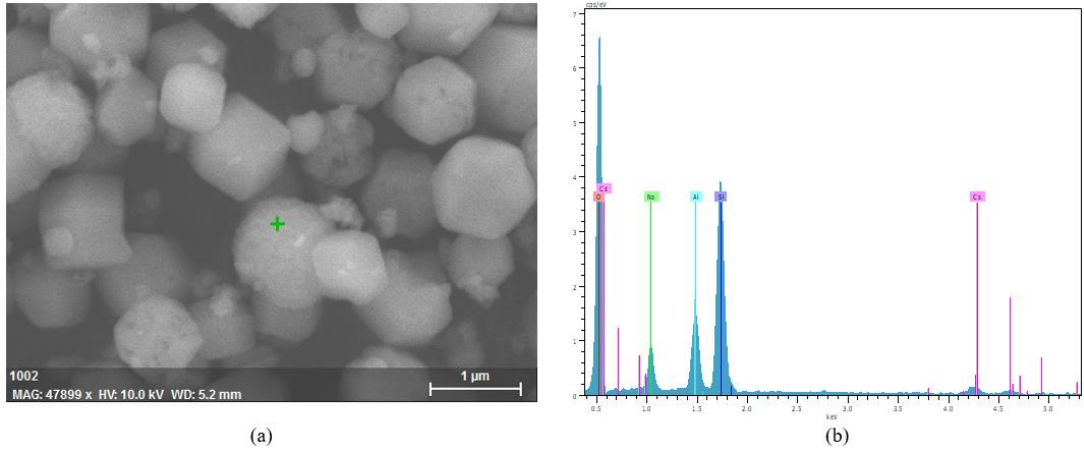
Zeolit RHO partiküllerinin görüntüleri, FEGSEM mikroskobu ile bulk halindeki numune üzerinde noktasal odaklamalar yapılarak analiz edilmiş ve taneciklerin görüntüleri alınmıştır. X-ışını kırınımı spektrometresinde yapısı doğrulanan kesik oktahedral yapıdaki RHO partikülleri, SEM görüntülerinde belirgin olarak Şekil 5.5'te görülmektedir. Bu görüntüleri değerlendirdiğimizde elde edilen RHO taneciklerinin homojen dağılım gösterdiği ve aglomerasyona uğramadığı görülmüştür. Mousavi ve ark. bildirdiği çalışmada sentezlenen RHO yapılarına benzerlik gösterdiği görüldüğünden bu çalışmadaki RHO partiküllerinin varlığı kanıtlanmıştır. [121].



Şekil 5.5 : RHO partiküllerinin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

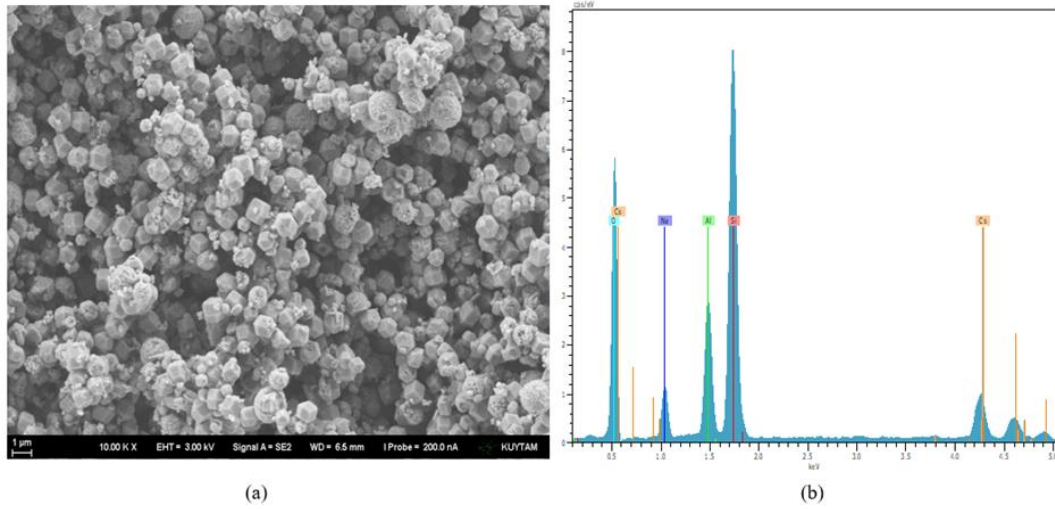
5.1.6 İyon değişimi yapılan zeolit RHO partiküllerine ait SEM-EDX analiz sonuçları

Zeolitler söz konusu olduğunda, iyon değiştirme kapasitesi zeolitlerin Si/Al oranıyla doğrudan ilişkilidir. Si/Al oranı düştükçe iyon değiştirme kapasitesi artmaktadır. Aynı zamanda gözenek açıklıkları da iyon değiştirme kabiliyetini etkilemektedir. Şekil 5.6'da iyon değiştirmeden önceki RHO zeolitinin EDX analizinde içerdiği mineral pikleri görülmektedir.



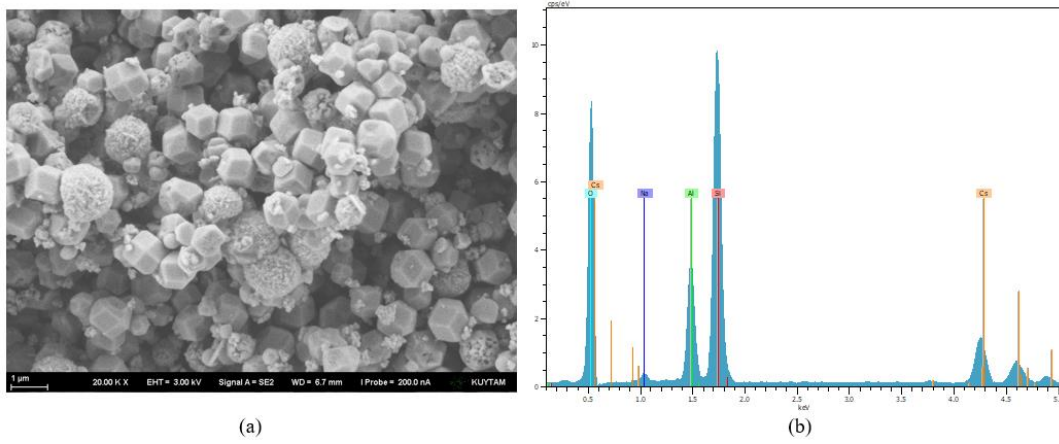
Şekil 5.6 : Zeolit RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.

RHO zeolitinin EDX sonucuna baktığımızda, Cs, Na, Al ve Si katyonlarını içerdiği ve sentezlenen kimyasal kompozisyonu ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 5.7’de Na-RHO ait SEM görüntüsü ve EDX analizinde içerdiği mineral pikleri görülmektedir.



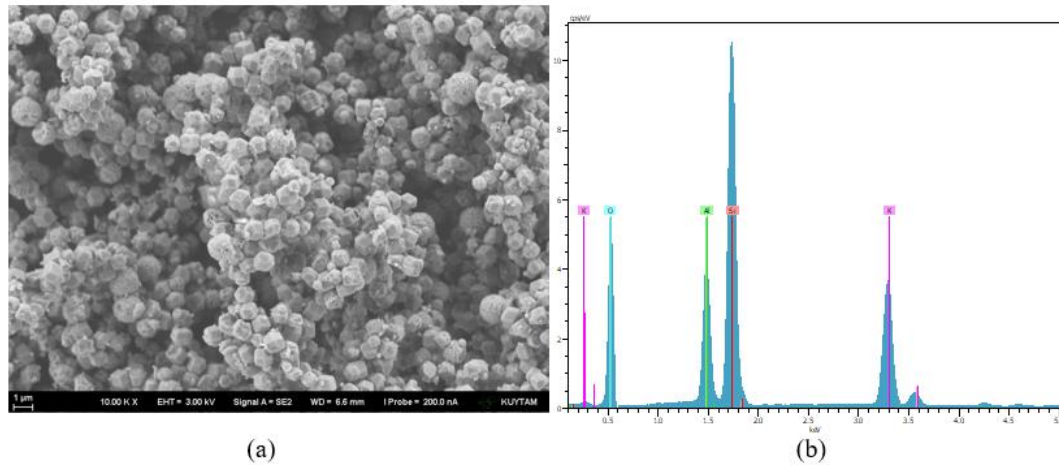
Şekil 5.7 : Na-RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.

Na-RHO’ya ait EDX grafiğine baktığımızda Cs atomuna ait pik şiddetinde azalma olduğu ve Na atomuna ait pik şiddetinde bir miktar artış olduğu gözlenmektedir, buradan bir miktar Cs^+ katyonlarının, Na^+ katyonları ile yer değiştirmesi ile iyon değişiminin gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 5.8’de Li-RHO ait SEM görüntüsü ve EDX analizinde içerdiği mineral pikleri görülmektedir.



Şekil 5.8 : Li-RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.

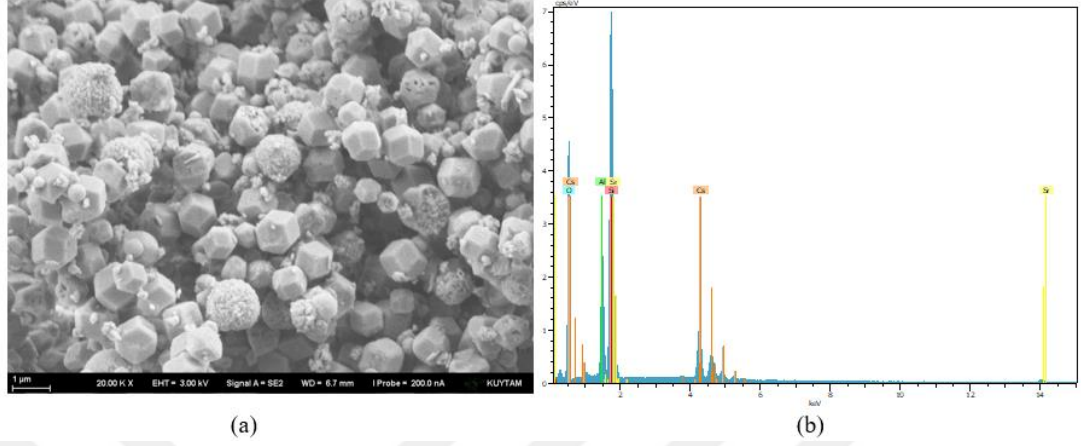
Li-RHO'ya ait EDX grafiğinde Na^+ katyonuna ait pike baktığımızda şiddetli bir azalma olurken Cs^+ katyonuna ait pikte bir miktar azalma görülmektedir. EDX analizinde Li^+ katyonuna ait pik görememekteyiz, katyon değişme oranına Na ve Cs katyonlarındaki azalmaya bakılarak yaklaşık olarak bir değer verilebilir. Lozinska ve arkadaşlarının RHO zeolitte iyon değişimi hakkında yaptığı bir çalışmada, Li^+ katyonunun yapıda altı üyeli halka konumunda bulunduğu ve RHO çerçevesindeki sekiz üyeli halkaların büyük ölçüde deforme olarak, pencere boyutunun küçüldüğü ve bu geometrik yapı sayesinde seçiciliğin önemli ölçüde iyileştiği gözlenmiştir [128]. Şekil 5.9'da K-RHO ait SEM görüntüsü ve EDX analizinde içerdiği mineral pikleri görülmektedir.



Şekil 5.9 : K-RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.

K-RHO'ya ait EDX grafiğine bakıldığında yapıda Cs^+ ve Na^+ katyonlarına ait piklerin tamamen yok olduğu ve yerine şiddetli bir K^+ katyonuna ait atomik pik görülmektedir.

Cs^+ ve Na^+ katyonlarının K^+ katyonu ile yer deşiştirmesi ile iyon değişiminin gerçekleştiği görülmektedir. şekil 5.10'de Sr-RHO ait SEM görüntüsü ve EDX analizinde içerdiği mineral pikleri görülmektedir.



şekil 5.10 : Sr-RHO a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi.

Sr-RHO'ya ait EDX grafiğine baktığımızda yapıda Na^+ katyonlarına ait pikin tamamen yok olduğu ve bir miktar da Cs^+ katyonuna ait pikte azalma olduğu ve yerine şiddetli bir Sr^{+2} katyonuna ait atomik pik görülmektedir. Cs^+ ve Na^+ katyonlarının, atomik yarıçapı daha büyük olan Sr^{+2} katyonu ile yer değiştirmesi ile iyon değişiminin başarıyla gerçekleştiği görülmektedir.

Yapılan iyon değişiminden sonra RHO partiküllerinin morfolojik özelliklerini koruduğu ve iyon değişimi yapılmamış RHO ile benzer olduğu görülmüştür. EDX analizleri sonucunda yapıdaki elementel kompozisyon ağırlıkça yüzde cinsinden izelge 5.3'de verilmiştir.

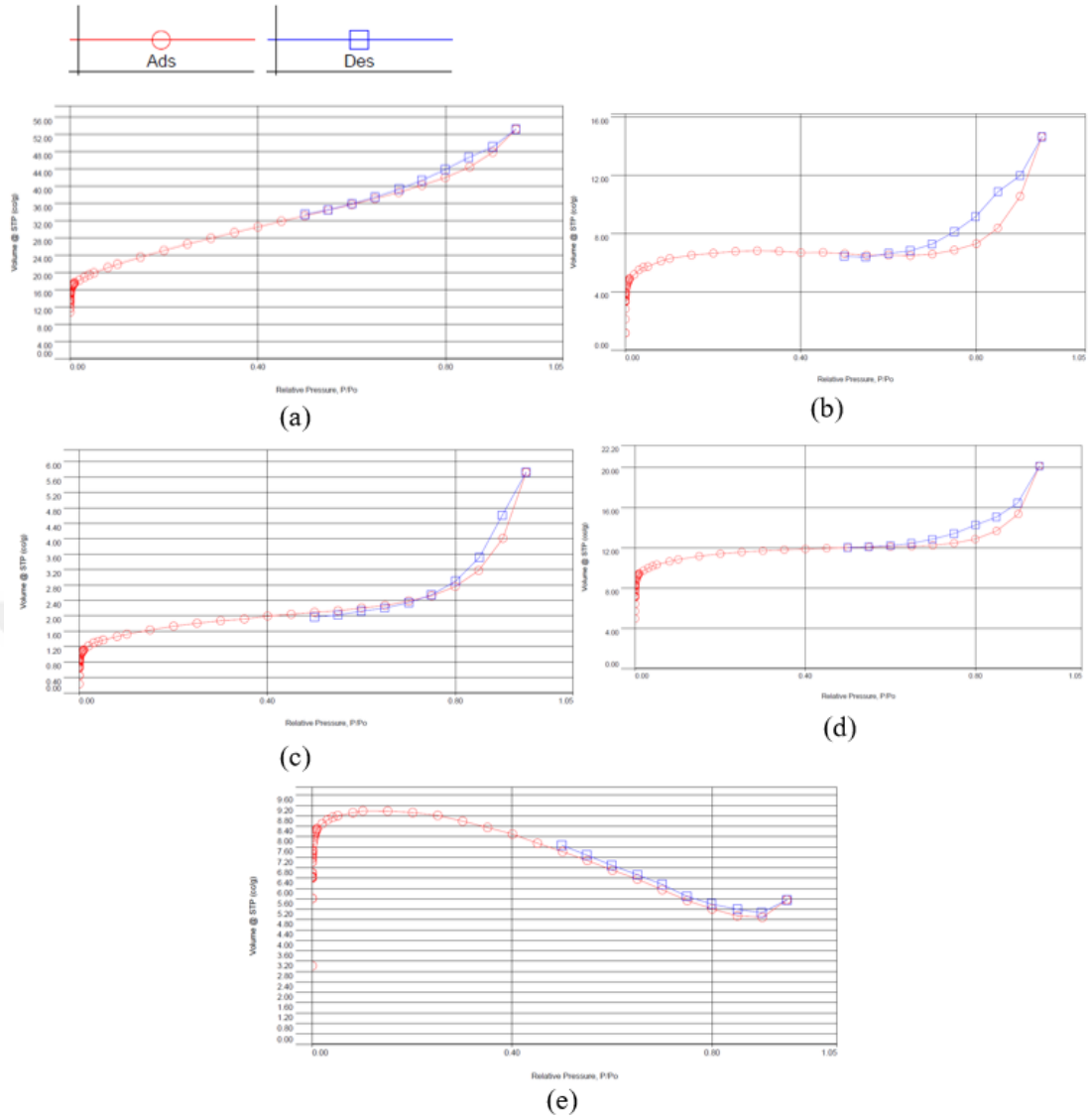
Çizelge 5.3 : RHO ve katyon değişimli RHO partiküllerinin elementsel ağırlık yüzdeleri.

Zeolit	Si oranı (% ağırl.)	Al oranı (% ağırl.)	Na oranı (% ağırl.)	Cs oranı (% ağırl.)	K+oranı (% ağırl.)	Sr oranı (% ağırl.)	Si/Al Oranı
RHO	24,19	11,25	7,32	20,78	-	-	2,15
Na-RHO	25,61	11,98	7,38	12,15	-	-	2,14
Li-RHO	24,87	11,63	2,4	20,08	-	-	2,14
K-RHO	24,8	11,77	-	-	15,86	-	2,11
Sr-RHO	22,42	9,84	-	16,5	-	11,78	2,28

Bu çizelgeye bakıldığında RHO'nun Si/Al oranının 2,15 gibi oldukça düşük bir değere sahip olduğu ve yüksek iyon değişimi kapasitesine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca iyon değişimi yapılmış formlarına baktığımızda Si/Al oranında ciddi bir değişim olmaması, iyon değişimi yapılan RHO'ların kristal yapısında ciddi bir deformasyona sebep olmadan başarıyla katyon değişimlerinin tamamlandığını söylenebilir. EDX sonuçlarına göre, RHO'nun katyonik formlarında elde edilen iyon değişim dereceleri, Na-RHO, Li-RHO, K-RHO ve Sr-RHO için sırasıyla, %0,6, %100, %56,4 ve %100 olarak hesaplanmıştır.

5.1.7 Zeolit RHO partiküllerine ait yüzey alanı analizi sonuçları

Şekil 5.11'de gösterildiği üzere, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 77 Kelvin'de ölçülmüştür. Sentezlenen RHO zeolit ve iyon değiştirilmiş formlarının izoterm ve BET yüzey alanları adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden elde edilmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizinde yüksek saflıkta (%99,99) azot gazı kullanılmıştır.



Şekil 5.11 : 77 Kelvin'de N₂'nin adsorpsiyon-desorpsiyon BET izotermi a) Na-RHO, b) Li-RHO, c) K-RHO, d) Sr-RHO, e) RHO.

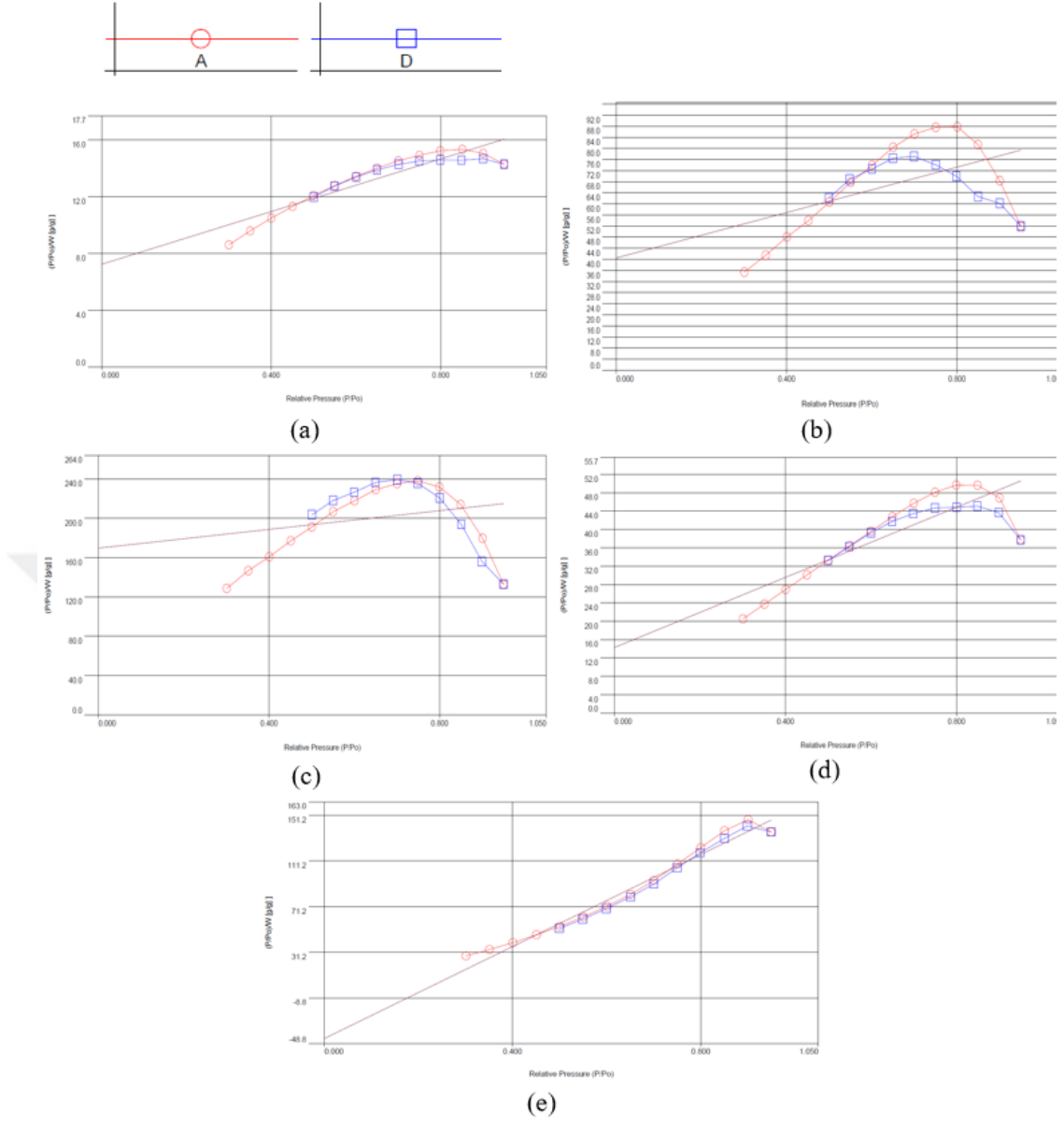
Bununla beraber, elde edilen veriler Çizelge 5.4'te verilmiştir. RHO zeolit için, BET yüzey alanı 36,75 m²/g ve $P/P_0=0,949771$ 'de 40,27 nm'den küçük gözenekler için toplam gözenek hacmi 0,008 cm³/g bulunmuştur. Yeong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada geleneksel hidrotermal sentez yöntemi ile elde ettikleri RHO zeolitinin BET yüzey alanını 33,05 m²/g ve toplam gözenek hacmini 0,0197 cm³/g bulmuşlardır [74]. RHO'nun iyon değişmiş formları olan Na-RHO, Li-RHO, K-RHO ve Sr-RHO zeolitler için, BET yüzey alanları sırasıyla 88,64 m²/g, 25,06 m²/g, 6,16 m²/g ve 43,13 m²/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.4 : Zeolitlerin N₂ adsorpsiyon verileri.

Zeolit	Yüzey alanı BET (m ² /g)	Yüzey alanı Langmuir (m ² /g)	Kümülatif gözenek hacmi BJH (cm ³ /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)	Ortalama gözenek çapı BJH (nm)
RHO zeolit	36,75	17,28	0,001	0,008	0,9384	30,47
Na-RHO	88,64	375,3	0,041	0,082	3,72	4,9
Li-RHO	25,06	85,08	0,016	0,023	3,62	7,81
K-RHO	6,16	73,19	0,007	0,008	5,7	12,41
Sr-RHO	43,13	91,2	0,015	0,031	2,9	9,58

Na-RHO için $P/P_0=0,949505$ 'te 40,07 nm'den küçük gözenekler için toplam gözenek hacmi 0,0824 cm³/g, Li-RHO için $P/P_0=0,950555$ 'te 40,89 nm'den küçük gözenekler için toplam gözenek hacmi 0,0227 cm³/g, K-RHO için $P/P_0=0,950114$ 'te 40,54 nm'den küçük gözenekler için toplam gözenek hacmi 0,008 cm³/g ve Sr-RHO için $P/P_0=0,950358$ 'te 40,73 nm'den küçük gözenekler için toplam gözenek hacmi 0,0312 cm³/g için bulunmuştur.

Gözenek boyutu dağılımları ve ortalama gözenek çapları, ayrıca Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak desorpsiyona göre de hesaplanmıştır (Çizelge 5.3). Yüzey alanları, Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklem modelinin yanı sıra Langmuir denklem modeli de kullanılarak hesaplanmış, değerleri Çizelge 5.3'te verilmiş ve izoterm grafikleri de Şekil 5.12'de verilmiştir. Langmuir denklemi, katyon değişimli RHO zeolitlerin ayırma etkisini karşılaştırmak için adsorpsiyon izotermelerine uydurabilmek için kullanılmıştır.



Şekil 5.12 : 77 Kelvin'de N_2 'nin adsorpsiyon-desorpsiyon Langmuir izotermi. (a) Na-RHO. (b) Li-RHO. (c) K-RHO. (d) Sr-RHO. (e) RHO

Buna göre tüm zeolitlerin mikrogözenekli katılarda gözlemlenen Tip-I izotermi göstermiştir. Ayrıca bu grafiklerde, mikro gözeneklerin yanında mezo gözeneklerin varlığının da yaklaşık 0,8 P/P_0 basınç değerinde izoterm eğrisinde adsorbe edilen miktarın oldukça keskin bir şekilde arttığı görülmüştür.

Şekil 5.11'e baktığımızda, RHO zeolitlerinin N_2 adsorpsiyon kapasitelerinin yüzey alanlarıyla doğrudan ilişkili olduğunu görmekteyiz. Buna göre RHO ve katyon değişimli formlarının adsorpsiyon kapasitelerini $Na-RHO > RHO > Sr-RHO > Li-RHO > K-RHO$ olarak sıralayabiliriz.

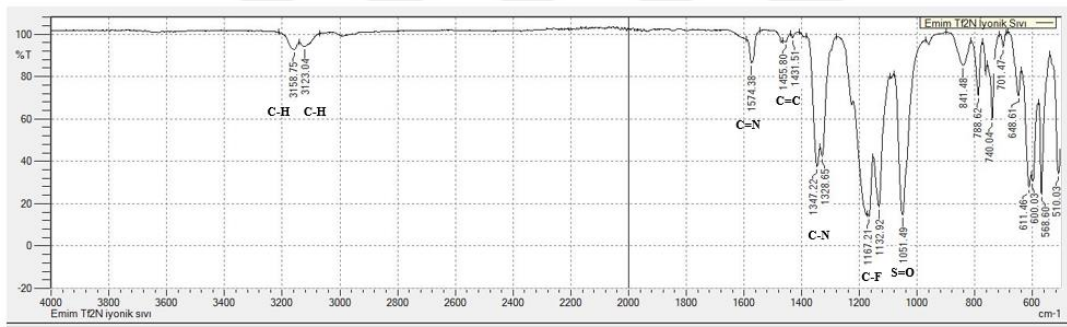
5.2 RHO Katkılı Matrimid®5218 Membranların Karakterizasyon Analizleri

Bu bölümde saf Matrimid®5218, iyonik sıvı katkılı Matrimid®5218 ve ağırlıkça %10, %15 ve %20 RHO Matrimid®5218 membranların FTIR, SEM, TGA, DMA sonuçları ve gaz geçirgenlik analiz çalışmalarının sonuçları yer almaktadır. Bu çalışmalara elde edilen membranlar, ortam neminden etkilenmemesi için desikatörlerde muhafaza edilmiştir.

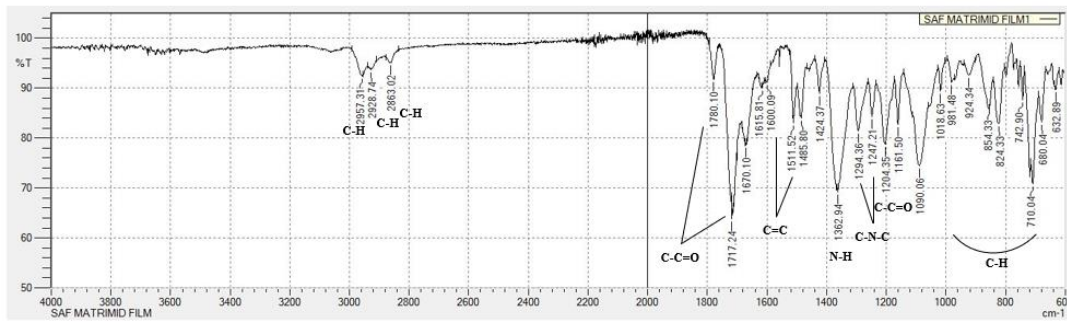
5.2.1 Saf Matrimid® 5218, iyonik sıvı katkılı Matrimid® 5218 ve Matrimid®5218 /RHO karışık matris membranlarına ait FTIR analiz sonuçları

Bu bölümde sentezlenen membranlara FTIR analizi yapılarak, yapılarında oluşan değişimler yorumlanmıştır.

İlk olarak Şekil 5.13 a ve b’de ana karakteristik piklerin tanımlandığı sırasıyla iyonik sıvı ve saf matrimid membranın FTIR-ATR spektrumları görülmektedir.



(a)

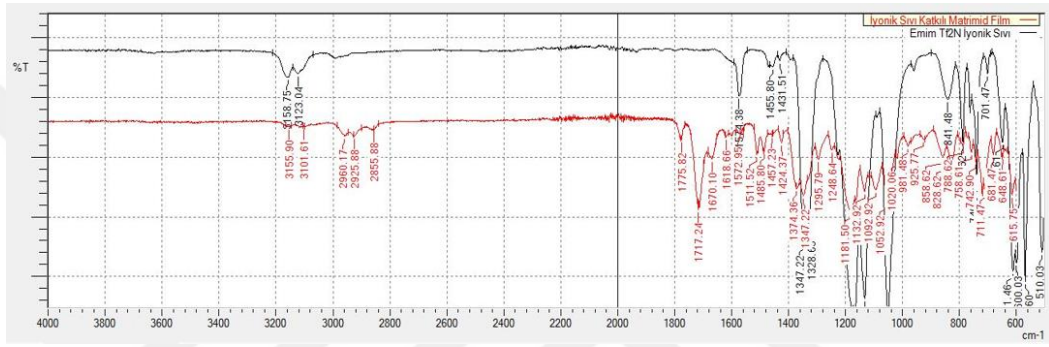


(b)

Şekil 5.13 : İyonik sıvı (a) ve saf Matrimid® 5218 membran (b) ait FTIR-ATR analiz grafiği.

Saf IL spektrumlarına baktığımızda, sırasıyla yaklaşık 3158 ve 3123 cm⁻¹ noktalarındaki pikler, IL'nin içerdiği katyonik aromatik C-H grubu germe bantlarıyla ilişkilidir. Sırasıyla 1574, 1455 ve 1347 cm⁻¹ pik zirveleri ise C=N, C=C ve C-N bantlarının gerilmesini göstermektedir. 1167 ve 1051 cm⁻¹ pik zirveleri de IL'nin

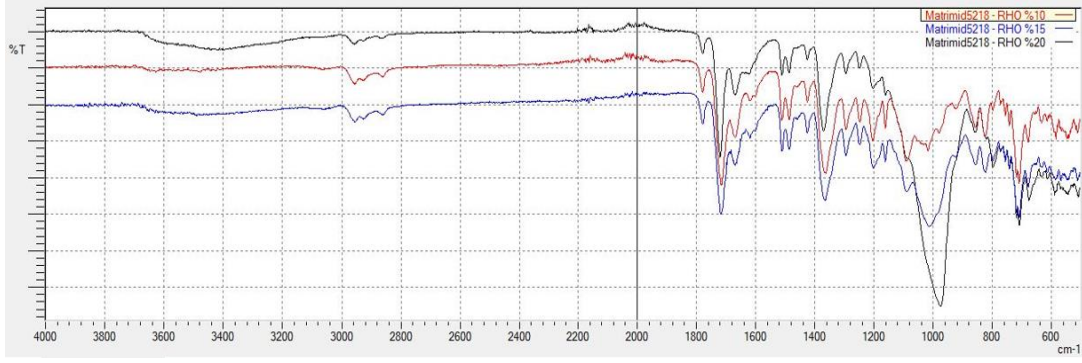
iyonik C-F ve S=O'nun gerilme bantlarını göstermektedir [122]. Saf Matrimid® 5218 membranın spektroskopi sonuçlarında ise, alifatik grupların C-H gerilme bantlar yaklaşık 2928 ve 2863 cm^{-1} pik zirveleri verirken, aromatik olan C-H pik zirvesi ise 2957 cm^{-1} 'de yer almaktadır. 1780 ve 1717 cm^{-1} 'deki pik zirveleri, membranın imid ve benzofenon karbonil gruplarıyla (C-C=O) ilişkilendirilir [124]. Aromatik C=C çift bağların gerilme titreşimleri 1600 ve 1511 cm^{-1} 'de görülmektedir. İmid halkasında yer alan C-N-C bağındaki bükülme/gerilme titreşimleri nedeniyle 1294 ve 1247 cm^{-1} 'de yer alan karakteristik bant pikleri görülürken, 981-710 cm^{-1} 'deki pikler C-H gerinimi imid adsorbsiyonunu göstermektedir [122].



Şekil 5.14 : İyonik sıvı katkılı Matrimid® 5218 membran ile iyonik sıvı FTIR karşılaştırma grafiği.

Şekil 5.14'de sentezlenen ağırlıkça %2 iyonik sıvı katkılı Matrimid® 5218 membranın FTIR analizi verilmiştir. Membranda, iyonik sıvıya ait bazı karakteristik pikleri de görülebilmektedir. Matrimid/IL membran spektrumlarındaki C-N, C=C ve C-C pik zirveleri Saf IL'ye göre bazı değişiklikler göstermiş ve matrimid tarafında gölgelenmiştir. Genel olarak, bu sonuçlardan [Emim][Tf₂N]'nin Matrimid® 5218 ile önemli bir kimyasal etkileşime girmediği ve karışımın iyi harmanlandığı sonucu çıkarılabilir.

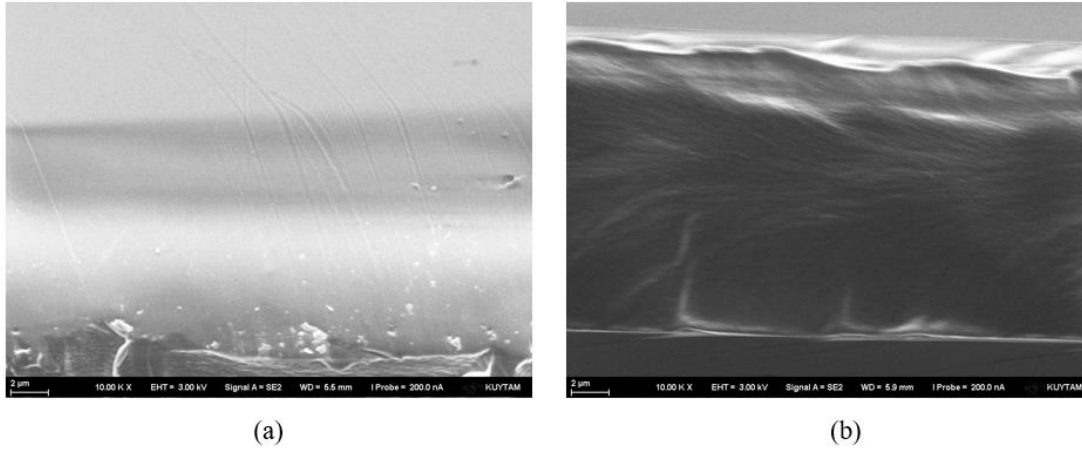
Şekil 5.15'de Matrimid® 5218/RHO karışık matrisli membranların FTIR-ATR spektrumlarında hem Matrimid poliimidine ait hem de RHO zeolite ait karakteristik adsorpsiyon piklerinin varlığı gözlenmiştir. Matrimid® 5218'e ait pikler, RHO zeolite ait birçok piki maskeleymektedir. Fakat RHO zeolite ait ve Si-O ve Al-O tetrahedra asimetrik gerilme titreşimine karşılık gelen, 1250–950 cm^{-1} aralığında yer alan 1000,06 cm^{-1} 'de güçlü absorpsiyon zirvesinin polimer içine katılan RHO oranıyla paralel olarak pik şiddetinde göstermiş olduğu artış, karışık matrisli membran içerisindeki RHO partiküllerinin varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 5.15 : Matrimid® 5218/RHO KMM filmlerine ait FTIR analiz grafiği.

5.2.2 Saf Matrimid® 5218, iyonik sıvı katkılı Matrimid® 5218 ve Matrimid® 5218 /RHO karışık matris membranlarına ait SEM analiz sonuçları

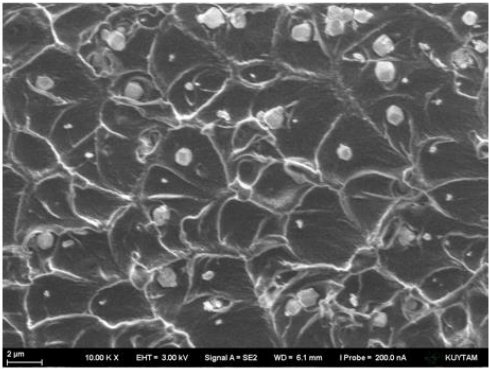
Elde edilen membranlar kesit analizi için, kusursuz kesim yapılabilmesi amacı ile sıvı azot içerisinde kırılmış ve daha iyi iletkenlik sağlamak için yüzeyi altın tozu ile kaplanarak SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 5.16’da saf matrimid membran ve Matrimid/IL membrana ait SEM görüntüleri verilmiştir.



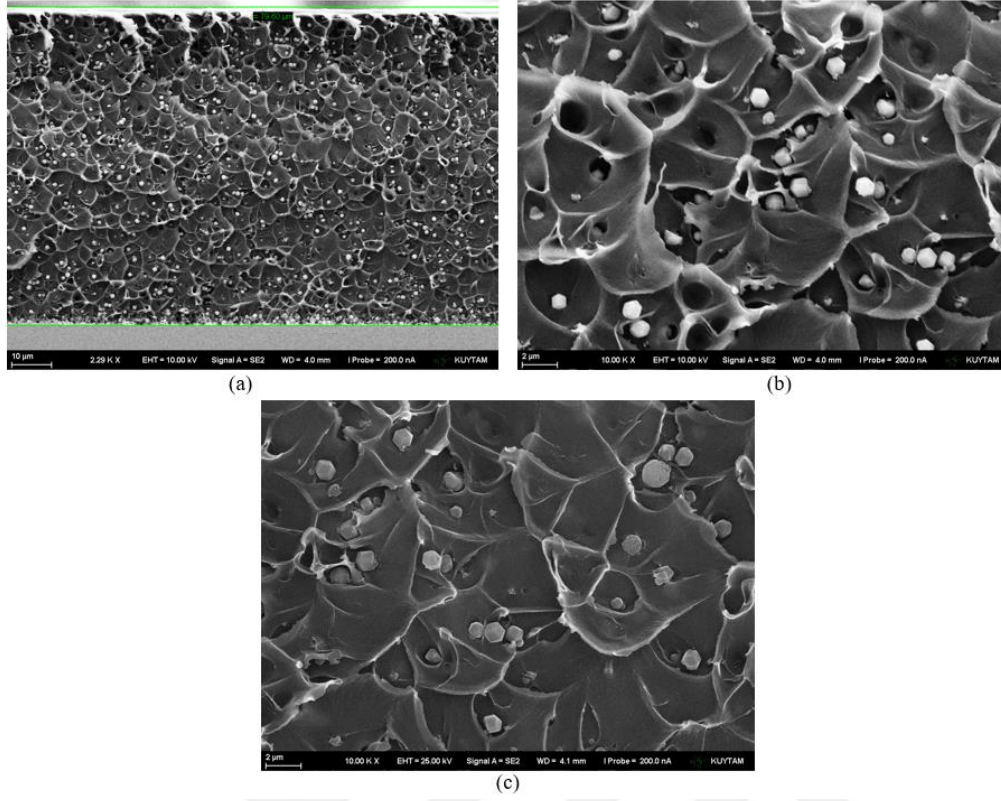
Şekil 5.16 : Membran filmlerinin SEM görüntüleri a) Saf Matrimid® 5218, b) İyonik sıvı ilaveli Saf Matrimid® 5218.

Bu görüntüleri incelediğimizde saf matrimidin herhangi bir deformasyona uğramadan homojen ve temiz bir yüzey ile elde edildiği görülmektedir. İyonik sıvınının Matrimid® 5218 matrisine ilave edilmesiyle yoğun, üniform ve homojen bir yapı elde edildiği görülmektedir. IL’nin membran yapısında plastikleştirme etkisi sebebiyle daha esnek bir yapı elde edilmesini sağlamaktadır. O sebeple membranın ayırma özelliğinin etkilemeyecek düzeyde iyonik sıvı ilavesi, membranlarda gaz ayırma çalışmalarında, esneklik sağlaması sebebiyle daha yüksek basınçlarda çalışmaya olanak sağlayabilir [122].

Matrimid® 5218/RHO %20 karışık matrisli membran kalınlığının 7
edilmiştir.



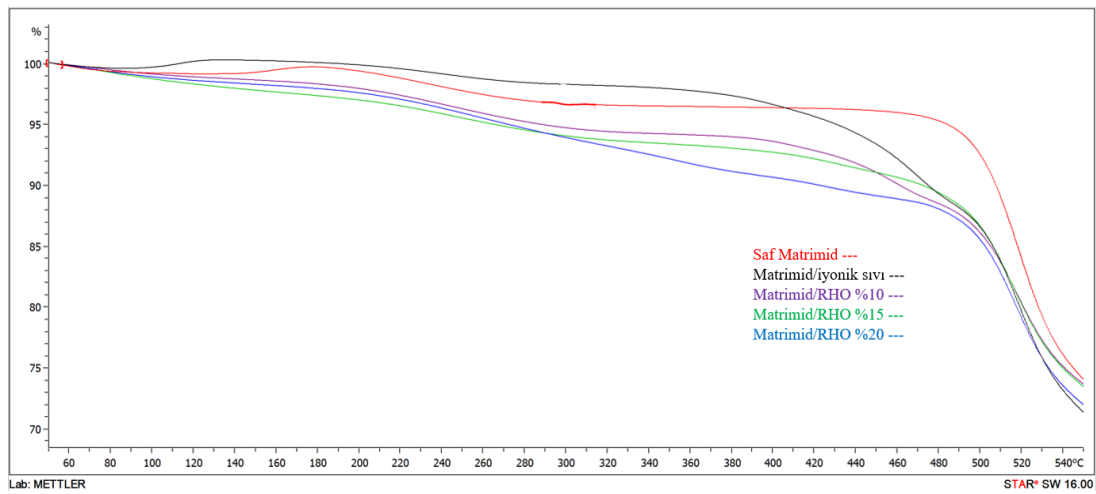
(a, b, c).



Şekil 5.18 : Matrimid® 5218/RHO %20 membran filmlerinin SEM görüntüleri (a, b, c).

5.2.3 Saf Matrimid® 5218, iyonik sıvı katkılı Matrimid® 5218 ve Matrimid® 5218/RHO karışık matris membranlarına ait TGA analiz sonuçları

Elde edilen membranların yapısında bulunabilecek nem ve çözücü miktarının yanında membranların bozunma sıcaklıkları ile alakalı bilgi edinmek amacıyla, azot ortamında TGA analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.19 : Matrimid® 5218/RHO KMM filmlerine ait TGA grafiği.

Şekil 5.19’te saf matrimid, iyonik sıvı katkılı matrimid ve farklı miktarlarda (ağırlıkça %10, %15 ve %20) RHO partikülleri içeren karışık matrisli membranların TGA termogramlarını göstermektedir. Saf matrimid ve iyonik sıvı katkılı matrimid, karşılaştırma yapmak amacıyla eklenmiştir. Tüm membranlara bakıldığında çözücü olarak eklenen DMF’in kaynama noktası 153°C’ye kadar önemli bir kütle kaybı olmadığı görülmektedir. Bu durum elde edilen membranlarda, DMF’in yanı sıra adsorbe edilen nemin de başarıyla uzaklaştığını göstermektedir. Ayrıca saf matrimid membranın TGA eğrisine baktığımızda, yapının yaklaşık 500°C’de tamamen çökmesine rağmen katkılı matrimid membranların 400°C’den itibaren çökmeye başlamasının sebebi olarak RHO kristallerinin varlığı olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.5 : Hazırlanan membranlardaki % ağırlık kaybı miktarları.

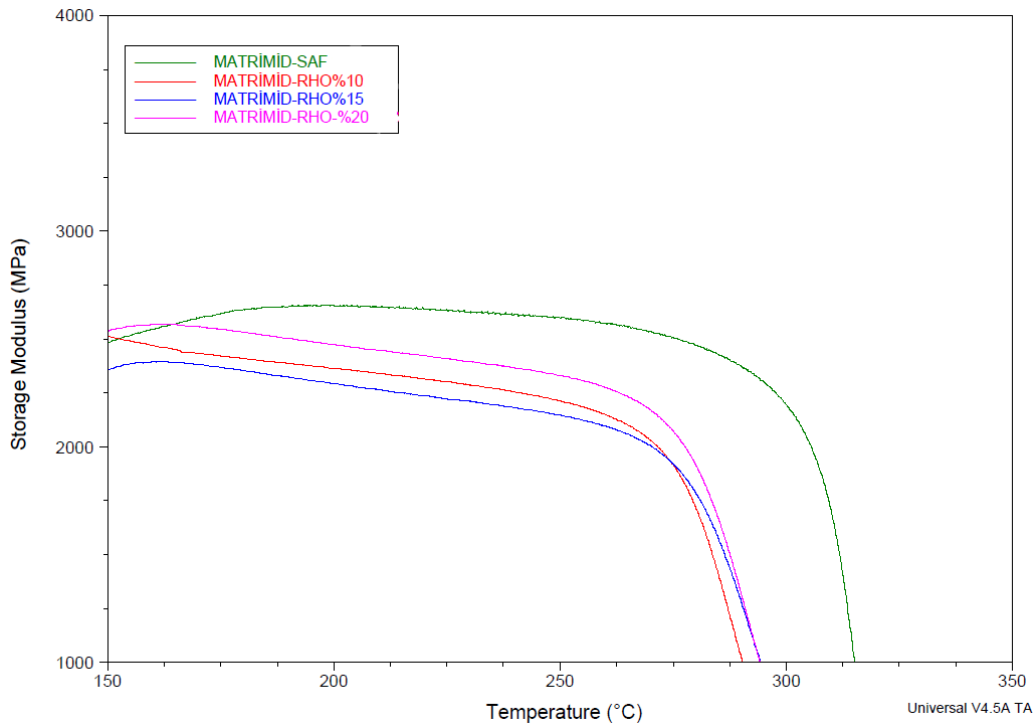
Membran	50-310 °C aralığındaki % ağırlık kaybı	310-550 °C aralığındaki % ağırlık kaybı
Saf Matrimid	3,9	5,07
Matrimid/iyonik sıvı	1,88	25,54
Matrimid/RHO %10	7,01	19,17
Matrimid/RHO %15	7,34	19,59
Matrimid/RHO %20	8,27	20,19

Bununla birlikte Çizelge 5.5’de verilen ağırlıkça % kütle kaybına bakıldığında, katkılı membranların, saf matrimide kıyasla daha fazla kütle kaybına uğradığı görülmektedir. İlk basamaktaki 50°C’den 310°C’ye kadar meydana gelen kütle kaybının sebebi anorganik malzemenin (RHO) gözeneklerinde kalan çözücünün ve kristal suyunun yapıyı terk etmesi olduğu düşünülmektedir. Katkılı membranlar için verilen TGA eğrileri incelendiğinde tüm RHO içeren Matrimid membranlarının benzer davranış göstermesi bu düşüncüyü desteklemektedir. İkinci basamak, 310°C’den 550°C’ye kadar meydana gelen kütle kaybını ise RHO çerçevesindeki organik bağlayıcıların (iyonik sıvı gibi) ve membran matrisi içerisindeki organik yapıların bozunmasından kaynaklanmaktadır. Matrimid/RHO membranların TGA eğrilerinde polimer yapısına eklenen RHO partiküllerinin miktarı arttıkça kütle kayıp oranlarının da arttığı görülmektedir. Yaklaşık 400°C’ye kadar ciddi bir azama görülmemesi, elde edilen karışık matrisli membranların iyi bir ısı kararlılık gösterdiğini ve membran çalışma koşullarına uygun olduğunu kanıtlar nitelikte olduğunu TGA sonuçları ile de teyid edilebilir.

5.2.4 Saf Matrimid® 5218 ve Matrimid® 5218/RHO karışık matris membranlarına ait DMA sonuçları

DMA’da hazırlanan membranlar, dikdörtgen parçalar kesilerek ölçüm için numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler, azot soğutmalı, kelepçe gerilimli sistemde analizler 3°C/dk ısıtma hızıyla 25-350°C sıcaklık aralığında, 1 Hz sabit frekansta depolama modülü (storage modulus E'), kayıp modülü (loss modulus (E'')) ve $\tan\delta$ (E''/E') ‘nın sıcaklığa karşı eğri grafikleri yorumlanmıştır.

Şekil 5.20’te saf ve ağırlıkça %10, %15 ve %20 zeolit dolgulı Matrimid® 5218 KMM’lerin elastik depolama modülünün (storage modulus E') sıcaklıkla değişim grafiği verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde, membranların camsı geçiş sıcaklığı altında ve üstüne farklı davranış gösterdiği görülmektedir. Karışık matrisli membranların camsı geçiş sıcaklığı altında malzemenin katı halde olmasından dolayı, polimer zincirleri arasındaki hareketlilik kısıtlı ve karardır. Bu sebeple, camsı geçiş sıcaklığının altında Matrimid® 5218 membranlarda dolgunun etkisi hakkında net olarak bir şey söylenememektedir.



Şekil 5.20 : Farklı oranlarda RHO içeren membranların E' /sıcaklık grafikleri.

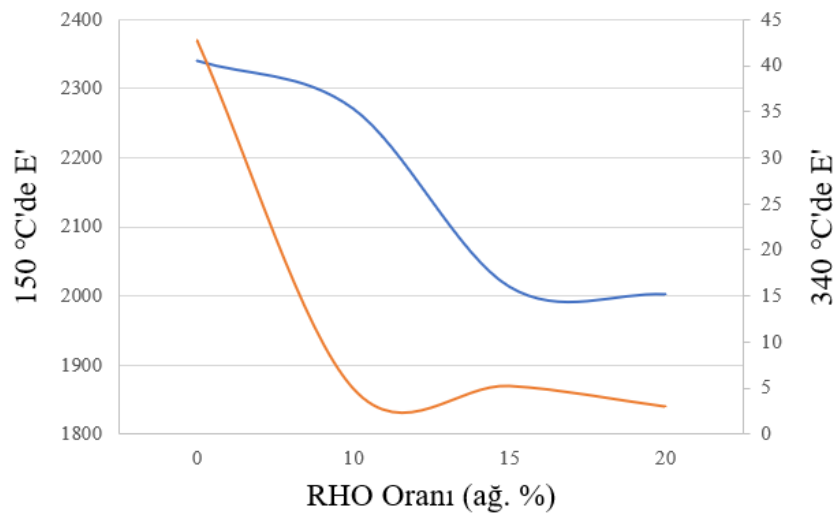
Camsı geçiş sıcaklığının (>310°C) üzerindeki kauçuksu bölgede, değişen dolgu miktarıyla E' değerlerindeki değişim belirgin bir şekilde görülmektedir. Çizelge 5.6’te

membranlara ait T_g değerleri ve camsı geçiş sıcaklığı altındaki (150°C) ve üstündeki (340°C) sıcaklıklara ait depolama modülü değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.6 : Membranlara ait T_g ve depolama modülü değerleri.

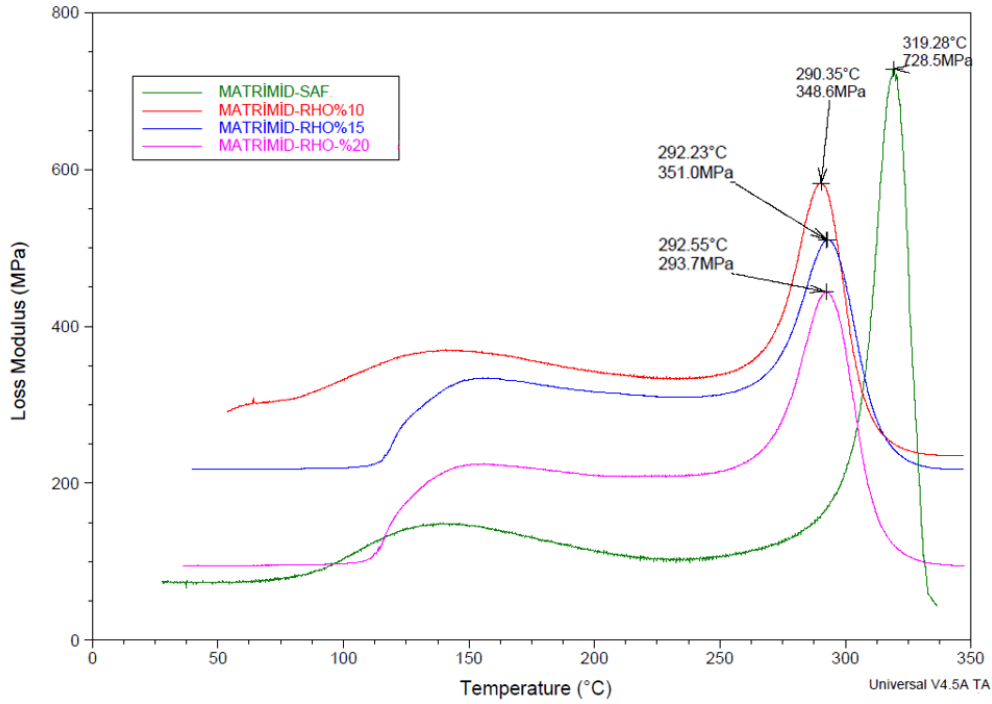
Membran	T_g [$^\circ\text{C}$]	150 $^\circ\text{C}$ 'deki E' [MPa]	345 $^\circ\text{C}$ 'deki E' [MPa]
Matrimid saf	319,25	2340	42,71
Matrimid/RHO %10	290,35	2271	5,007
Matrimid/RHO %15	292,23	2014	5,276
Matrimid/RHO %20	292,55	2003	3,041

Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde membran matrisi içerisindeki polimerik fazın yumuşaması ile dolgu görevi gören RHO zeolitin destekleyici etkisi daha net görülmektedir. Literatüre de bakıldığında, amorf polimerlerin dinamik mekanik özelliklerinin araştırıldığı çalışmaların camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda yapıldığı görülmektedir [124]. Çizelge 5.5'te de görüldüğü üzere camsı geçiş sıcaklığının altında depolama modül değerlerinin yaklaşık olarak 2000'lerde seyretmesine rağmen, T_g değerinin üzerinde katkı maddesi miktarıyla birlikte önemli sapmalar olduğu görülmektedir. Şekil 5.21'te membranlardaki depolama modül değerlerinin camsı geçiş sıcaklığının altında ve üstünde kullanılan dolgu maddesi oranına ağırlıkça yüzdesine bağlı olarak değişimi grafiklenmiştir. Ağırlıkça RHO yüzdesi artarken, zincir hareketliliği de artmakta ve bu durum sonucunda depolama modülü azalmaktadır.



Şekil 5.21 : Matrimid® 5218/RHO membranların T_g değerinin altında ve üstündeki sıcaklıklardaki depolama modül değişimleri.

Depolama modülü (E'), malzemenin sertliğinin bir göstergesidir. Depolama modülü azalırken kırılma gerilimlerinin de düştüğü görülmüştür. Dolayısıyla depolama modülü ile, malzemelerin elastik deformasyona karşı gösterdiği direnç simülize edildiğinden, RHO miktarı arttıkça sentezlenen membran filmlerin bu kuvvetlere karşı, kazandığı esneklik ile daha dirençli hale geldikleri yorumu da yapılabilir.

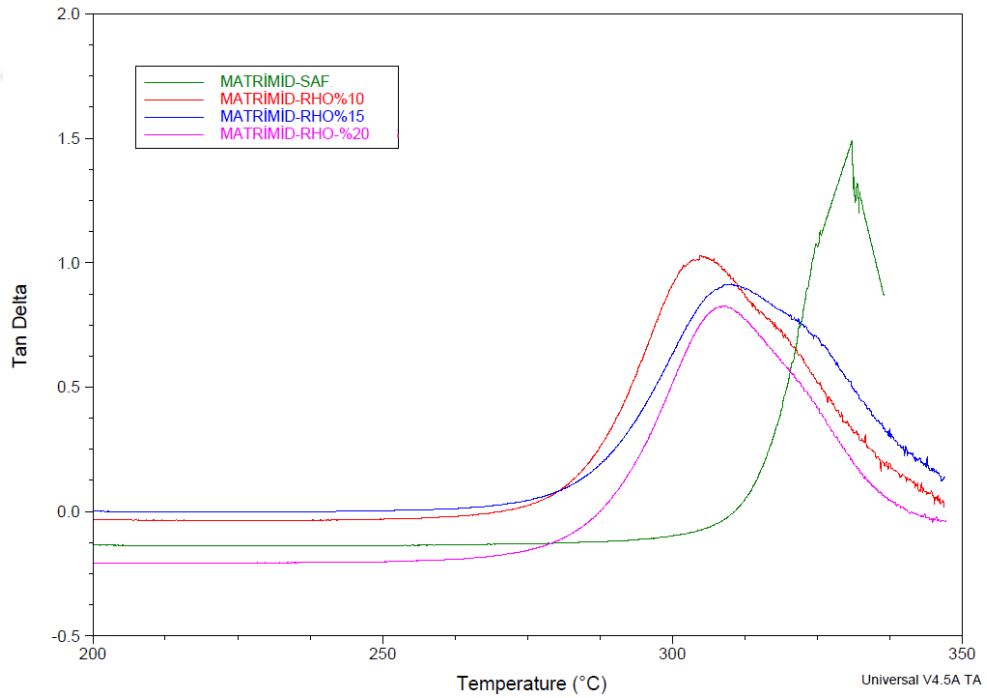


Şekil 5.22 : Farklı oranlarda RHO içeren membranların E'' /sıcaklık grafikleri.

Karışık matrisli membranlarda dolgu maddesinin polimer zincirlerine etkisi ve polimer/zeolit arayüzeyine etkisi hakkında daha detaylı bilgi edinmek için DMA analizi sonuçlarından da faydalanılmıştır. Şekil 5.22’da saf ve ağırlıkça %10, %15 ve %20 zeolit dolgulu Matrimid® 5218 KMM’lerin kayıp modülü (loss modulus (E'')) değerlerinin sıcaklıklar değişimi verilirken, tepe noktası değerlerinden yararlanarak T_g değerleri bulunmuştur.

Grafikler incelendiğinde, camı geçiş sıcaklığının iyonik sıvı katkısıyla azaldığı, RHO zeolit miktarı arttıkça çok az arttığı görülmüştür. Li ve ark. [125], polimer/zeolit arayüzeyini etkileyecek herhangi bir ajan kullanmaksızın yaptığı bir çalışmada, polimer matrisi içerisinde ağırlıkça zeolit yüzdesinin artmasıyla beraber T_g değerinde azalma olduğunu gözlemlemiş ve buna neden olan ana faktörün polimer ile zeolit arasında uygun olmayan bir ara yüzeyel etkileşim olduğuyla ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Bu durumda bu çalışmada RHO katkılı matrimid membranlarda zeolit

katkısı ile görülen Tg düşüşünün, zeolit/polimer ara yüzeyinde iyi bir yapışma elde edilemediği şeklinde bir yoruma gidilebilir. Ancak SEM analiz sonuçlarına baktığımızda polimer/zeolit ara yüzeylerinde yapışmanın sağlandığı açıkça görülmüştür. Başka bir çalışmada, dolgu yüklemesi sabit tutularak artan iyonik sıvı ilavesiyle elde edilen KMM'lerde Tg'nin düştüğü gözlenmiştir [126]. İyonik sıvı bir plastikleştirici gibi davranarak polimer zincirlerinin sertliğini ve kırılgenliğini azaltarak yumuşatılmış bir polimer matrisi oluşturmaktadır [126,127]. Aynı zamanda TGA analizi sonuçlarında da membran içerisinde kaldığı düşünülen çözücü miktarları da belirlenmişti. Membran matrisi içerisinde hapsolan çözücü miktarı da plastizasyona sebep olabilir. Sonuç olarak, zeolit katkısı ile Tg değerlerinde görülen düşme eğilimine bu iki faktörün sebep olabileceğini söyleyebiliriz. Plastikleşmenin camsı geçiş sıcaklığında düşüşe yol açmakla beraber membran geçirgenliklerini de arttırdığı bilinmektedir. Aynı zamanda Tg'nin artması da polimer zincirlerinin elastikliğini azaltırken, bu hareketi sınırlı zincir sistemine ilave edilen zeolit gibi inorganik taneciklerin katılması polimer/zeolit arayüzeyinde boşluk oluşumu olmadığı vasayılarak, zeolit katkı oranı artması ile Tg değeri de çok az oranda artmıştır.



Şekil 5.23 : Farklı oranlarda RHO içeren membranların tanδ/sıcaklık grafikleri.

Şekil 5.23'de saf ve ağırlıkça %10, %15 ve %20 zeolit dolgulu Matrimid® 5218 KMM'lerin Tan δ (E''/E') değerlerinin sıcaklığa karşı değişimini gösteren grafikler

verilmiştir. DMA’da malzemelerin enerji harcama oranı $\tan \delta$ ’yı vermektedir. Analiz sonucu elde edilen grafikleri incelersek, RHO miktarı arttıkça $\tan \delta$ piklerinin de şiddetinin azaldığı görülmekte olup, bu durum membranların rijitliğinin arttığını göstermektedir.

5.2.5 Gaz geçirgenlik sonuçları

Tez çalışması kapsamında hazırlanan filmlerin tek gaz geçirgenlikleri Brugger GDP C-2000 cihazındaki ölçümlerle, sabit hacim-değişken basınç prensibi esas alınarak belirlenmiştir. Bu yöntemde filmlerin gaz geçirgenlikleri (P), difüzyon (D) ve test gazının filmdeki çözünürlük (S) değerlerini hesaplanmaktadır. Test numunesinin D ve S değerlerinin bulunmasında “zaman gecikmesi” (time lag) yöntemi esas alınmıştır. Tüm gaz geçirgenlik ölçümleri %99.8 saflıkta gaz tüpleri kullanılarak oda şartlarındaki nem ortamında ve test hücresi etrafındaki ısıtma- soğutma ceketinden devrettirmeli banyo ile su dolaştırılarak sabit dört farklı sıcaklıkta (30-35-50-70°C) yapılmıştır. Test edilen üç ayrı filmten alınan üç adet test numunesinin ölçümü yapılmış ve gaz geçirgenlik değerleri (P) ortalama değer olarak verilmiştir. Geçirgenlik sonuçlarının tekrarlanabilirliği, polimer matrisindeki katkı maddesinin kusurlu dispersiyonu nedeniyle karışık matrisli membranlar için özellikle önemlidir. Membran hazırlama ve metodolojisinin sağlamlığı hakkında da bilgi sağlamaktadır. Test filmlerinin kalınlıkları ise film üzerindeki 10 farklı noktadan ölçülerek ortalama değer alınmıştır. Geçirgenlik değerlerindeki farklılıklar, çözücü özelliklerine, polimer konsantrasyonuna, sentezine ve çalışma koşullarına bağlanmaktadır.

Gazların kinetik çapları H_2 (2,89 Å) > CO_2 (3,30 Å) > O_2 (3,46 Å) > N_2 (3,64 Å) > CH_4 (3,80Å) sırasıyla artmaktadır. Saf Matrimid® 5218’in doğası sebebiyle kinetik çapı azaldıkça geçirgenliği artmaktadır. Ayrıca RHO zeolitin gözenek çapı 3,6 Å olduğu bilindiğinden dolayı H_2 ve CO_2 ’nin geçirgenlik değerlerinin CH_4 ’ın değerlerine göre daha yüksek olması beklenmektedir. Denemeler sonucunda geçirgenlik değerleri ve CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 , CO_2/N_2 ve CO_2/O_2 ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.7’de ağırlıkça %20’lik RHO katkısı ile hazırlanan Matrimid® 5218 membranın, iyonik sıvı katkılı Matrimid® 5218 membranın ve katkısız Matrimid® 5218 membranına ait gaz geçirgenlik değerleri 35 °C için listelenmiştir.

Çizelge 5.7 : Karışık matrisli membranların gaz geçirgenlik analiz sonuçları.

Membran Malzemesi	Sıcaklık (°C)	Geçirgenlik (Barrer)					İdeal Seçicilik			
		P(H ₂)	P(N ₂)	P(O ₂)	P(CO ₂)	P(CH ₄)	$\alpha(\text{CO}_2)/(\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2)/(\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{CO}_2)/(\text{O}_2)$	$\alpha(\text{H}_2)/(\text{CH}_4)$
MATRİMİD® 5218	35°C	17,60	0,60	1,60	6,80	0,70	11,33	9,71	4,25	25,14
MATRİMİD® 5218 + IL	35°C	23,70	0,30	1,70	8,50	0,20	28,33	42,50	5,00	118,50
MATRİMİD® 5218 + %20 RHO	35°C	?	?	?	?	?	?	?	?	?

Çizelge 5.8 : Farklı sıcaklıklarda membranların gaz geçirgenlik analiz sonuçları.

Membran Malzemesi	Sıcaklık (°C)	Geçirgenlik (Barrer)					İdeal Seçicilik			
		P(H ₂)	P(N ₂)	P(O ₂)	P(CO ₂)	P(CH ₄)	$\alpha(\text{CO}_2)/(\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2)/(\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{CO}_2)/(\text{O}_2)$	$\alpha(\text{H}_2)/(\text{CH}_4)$
MATRİMİD® 5218	30°C	16,50	0,60	1,60	6,60	0,70	11,00	9,43	4,13	23,57
MATRİMİD® 5218	35°C	17,60	0,60	1,60	6,80	0,70	11,33	9,71	4,25	25,14
MATRİMİD® 5218	50°C	21,30	0,70	2,00	7,70	0,80	11,00	9,63	3,85	26,63
MATRİMİD® 5218	70°C	28,20	1,80	3,20	9,90	1,90	5,50	5,21	3,09	14,84
MATRİMİD® 5218 + IL	30°C	21,40	0,20	1,50	8,20	0,20	41,00	41,00	5,47	107,00
MATRİMİD® 5218 + IL	35°C	23,70	0,30	1,70	8,50	0,20	28,33	42,50	5,00	118,50
MATRİMİD® 5218 + IL	50°C	27,50	0,40	2,00	9,60	0,30	24,00	32,00	4,80	91,67
MATRİMİD® 5218 + IL	70°C	35,90	0,60	2,80	11,10	0,60	18,50	18,50	3,96	59,83

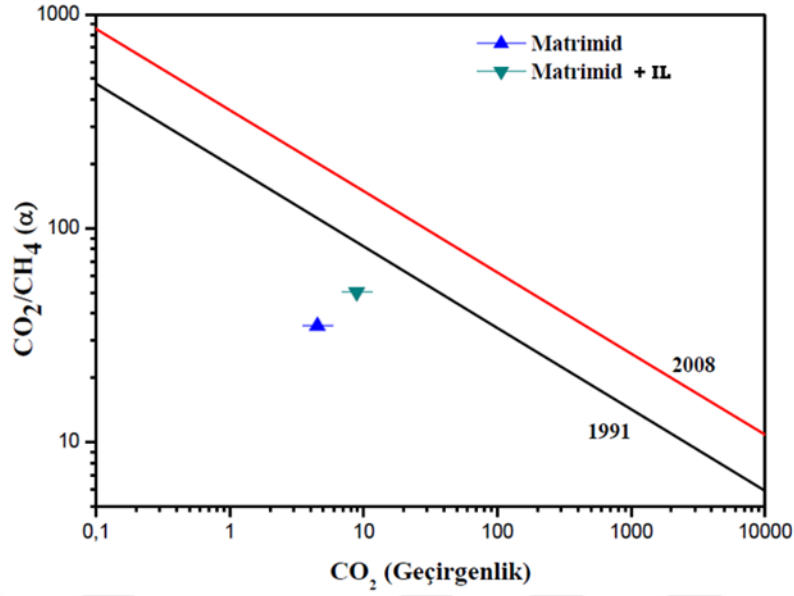
Yapılan analiz sonuçlarına bağlı olarak Matrimid® 5218 polimerine eklenen iyonik sıvı katkısının geçirgenliği arttırdığı, membranlarda kullanım yüzdesinden dolayı ise seçiciliği düşürücü etki yaratmadığı görülmektedir. İyonik sıvı katkısının polimer zincirleri arasındaki serbest hacim artışına sebep olduğunu bununla beraber membranlarda gaz geçirgenlik artışına sebep olabileceği Atalay-Oral ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada bildirilmiştir[129]. RHO partiküllerinin Matrimid® 5218 iyonik sıvı katkısı ile iyi bir yapışma gösterdiği ve aralarında iyi bir uyum yakalandığı görülmüştür. Bu sebeple katkılı membranda seçiciliğin daha da artması beklenmektedir. Ayrıca Çizelge 5.8’de verilen farklı sıcaklıklar altında yapılan ölçüm sonuçlarına bakıldığında çalışılan sıcaklık değeri arttıkça seçicilik ve geçirgenlik değerlerini de arttırdığı görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar diğer araştırmacıların sonuçları ile karşılaştırılarak uyumlu olup olmadığı tespit edilmiştir. Buna göre Matrimid® 5218 polimeri ile yapılan bazı çalışmaların sonuçlarına göre elde edilen gaz geçirgenlik değerleri Çizelge 5.9’de verilmiştir.

Çizelge 5.9 : Diğer çalışmalarda elde edilen bazı gaz geçirgenlik değerleri.

Membran Malzemesi	Sıcaklık (°C)	Geçirgenlik (Barrer)		İdeal Seçicilik	Referans
		P(CO ₂)	P(CH ₄)	$\alpha(\text{CO}_2)/(\text{CH}_4)$	
MATRİMİD® 5218	35	4,30	0,21	20,50	[130]
MATRİMİD® 5218	35	5,59	0,15	37,30	[131]
MATRİMİD® 5218	22	8,07	0,23	35,20	[132]
MATRİMİD® 5218	35	6,50	0,19	34,00	[133]

Elde edilen diğer çalışmaların sonuçlarına bakıldığında uyumlu olduğu görülmektedir. Benzer çalışma şartları altına çalışmış Moghadam ve diğ. yaptığı çalışmalarda 35°C sıcaklık altında CH₄ gaz geçirgenliği 0,21 Barrer, CO₂ gaz geçirgenlik değeri 4,3 Barrer ve ideal seçicilik oranı 20,5 olarak bulunmuştur. CO₂/CH₄ gaz çifti için ayırma verimliliği, Robeson’un üst sınır değerleri Şekil 5.24’de karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.24 : Membranların CO₂/CH₄ gaz çifti için Robeson grafiğindeki konumları.

Matrimid® 5218 polimerine iyonik sıvı eklenmesi ile CO₂ geçirgenliğinin artmasına bağlı olarak 1991 Robeson üst sınırına yakın bir performans elde etmiştir. %20'lik RHO katkılı Matrimid® 5218 karışık matrisli membran söz konusu olduğunda ise bu Robeson üst sınır eğrisinin üzerinde veya üst sınır eğrisini geçen bir sonuç elde edilmesi beklenmektedir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğalgaz içerisinde bulunan CO₂ gibi safsızlıkların, karışık matrisli membranlar kullanılarak giderilmesi amaçlanmıştır. CO₂, doğal gaz akımı içerisinde yüksek miktarlarda bulunan, asidik ve korozyif bir gazdır. Boru sistemlerine zarar vermemesi ve doğal gazın yanma veriminin yükseltilebilmesi için doğal gaz içerisindeki karbondioksit bileşeninin %2'den az olması istenmektedir. Mevcut yöntemlere alternatif olarak membran prosesleri son zamanlarda ilgi odağı olmaktadır. Ancak, bunun için ilgili ayırma prosesinde kullanıma uygun zeolit-polimer çiftinin tespit edilmesi gerekmektedir.

- Karışık matrisli membranın organik fazı için Matrimid® 5218 poliimidi ve inorganik faz olan dağıtılmış faz olarak ise RHO zeolit kristalleri laboratuvar şartları altında sentezlenerek, ağırlıkça %0, %10, %15 ve %20 RHO zeolit içeriği olacak şekilde karışık matrisli membranlar sentezlenmiştir. Karışık matrisli membran sentezi için seçilen poliimidin inorganik RHO ile arayüz yapışma sorunu iyonik sıvı ilavesiyle önlenmeye çalışılmış ve bu yüzey modifikasyonu ile yapışma başarıyla sağlanmıştır. Ayrıca literatürde iyonik sıvıların CO₂-filik yapısından dolayı seçiciliğe olumlu yönde bir etki sağlaması da beklenmektedir.
- CO₂'nin CH₄'ten ayrışması için moleküler elek görevi görmesi amacıyla sentezlenen RHO zeolit, geleneksel hidrotermal 8 günlük sentez süresine ihtiyaç duyan yöntemin aksine, ultrasonik yöntem kullanılarak 2 günlük sentez süresinde elde edilmiştir. Geleneksel yöntemin karıştırma hızına bağlı olarak kontrolsüz kristal morfolojisi elde edilmesine sebep olabilmektedir. Ultrasonik kullanımının partiküller arasındaki etkileşime destek olarak, daha kontrollü çekirdeklenmeye olanak sağladığı düşünülmektedir. Yine geleneksel yöntemin aksine, sentez sırasında 18-crown-6 ether gibi organik destek kafes kullanılmadan RHO zeolit kristalleri başarı ile elde edilmiştir.
- RHO partikül yapılarının doğruluğu XRD analiz sonuçları ile ispatlanmıştır. XRD analizi ile elde edilen RHO zeolite ait pikler literatürde bulunan

çalışmalar ile karşılaştırılmış ve yapının doğru bir şekilde elde edildiği görülmüştür. Sentezlenen RHO partiküllerinin termogravimetrik analizi incelendiğinde sıcaklık dayanımı oldukça yüksektir. Azot ortamında sıcaklığa bağlı kütle değişimleri sonucunda 200°C'ye kadar olan %14,31'lik kütle kaybının RHO'nun yapısında hapsolan nemin uzaklaştığı ve 200-500°C'deki %2,06'lık kütle kaybının ise RHO zeolit partiküllerindeki kristal suyunun, hidroksil gruplarının ayrışarak uzaklaşmasından dolayı olduğu tahmin edilmektedir. Sonuç olarak, yüksek kristalli zeolit RHO'nun organik destek kafes kullanmaksızın 2 günlük sentez süresi ile elde edildiği görülmüştür.

- RHO partiküllerinin SEM görüntülerinde, oluşan kesik oktahedral yapısı literatürle uyumlu olarak gözlenmiştir. Ayrıca RHO taneciklerinin homojen ve aglomere olmadan elde edildiği görülmüştür. Karışık matrisli membranın inorganik fazı için seçilen RHO'nun literatürde mevcut bulunan sentez koşulları optimize edilerek mümkün olan en düşük partikül boyutuna sahip tanecikler elde etmek amaçlanmış ve partiküllerin Malvern Mastersizer analizinde ortalama tane boyutu (d50 değeri) 1,26 µm olarak bulunmuştur.
- Zeolit RHO'nun katyon değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisini de görebilmek amacıyla, Li^+ , Na^+ , K^+ ve Sr^{+2} katyonlarınca zengin iyon değişmiş formları çözelti içinde karıştırma yöntemiyle elde edilmiştir. Katyon değişimi yapılan RHO formlarındaki iyon değişiminin gerçekleştiğini görebilmek amacıyla SEM-EDX analizi yapılmıştır. RHO partiküllerinin içerdiği Cs^+ ve Na^+ katyonları ile Li^+ , Na^+ , K^+ ve Sr^{+2} ile iyon değişim dereceleri, Na-RHO, Li-RHO, K-RHO ve Sr-RHO için sırasıyla, %0,6, %100, %56,4 ve %100 olarak hesaplanmıştır.
- RHO ve iyon değişmiş RHO kristal yapılı parçacıkların izoterm ve BET yüzey alanları adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden elde edilmiş, RHO'ya ait BET yüzey alanı ve gözenek hacminin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca tüm zeolitlerin mikrogözenekli katılarda gözlemlenen Tip-I izotermi gösterdiği görülmüştür. RHO zeolitlerinin N_2 adsorpsiyon kapasitelerinin yüzey alanlarıyla doğrudan ilişkilidir. Buna göre analiz sonucunda RHO ve katyon değişimli formlarının adsorpsiyon kapasitelerini $\text{Na-RHO} > \text{RHO} > \text{Sr-RHO} > \text{Li-RHO} > \text{K-RHO}$ şeklinde sıralayabiliriz.

- Bu çalışmanın ileri aşamalarında katyon değişimli zeolit RHO formları ile de karışık matrisli membranlar elde edilerek gaz geçirgenlikleri ölçülebilir ve difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanarak Matrimid® 5218/RHO membranlar ile kıyaslanabilir. Aynı zamanda bu membranlarında morfolojik ve yapısal karakterizasyonları da yapılarak Matrimid® 5218/RHO membranlar ile karşılaştırılabilir.
- Bu çalışmadan yola çıkarak RHO zeolitinin oldukça küçük kinetik çapa (3,6 Å) sahip olması avantajından faydalanılarak, moleküler elek özelliğini geliştirerek H₂ saflaştırma/elde etme proseslerinde de kullanımı üzerine çalışmalar yapılabilir.
- İşlenmesi zor Matrimid® 5218 polimeri de dahil, bu polimerden başka, ticari öneme sahip yüksek performanslı bir başka polimer ile, %40'a varan inorganik katkı içeren karışık matrisli membranlar da elde edilebilir.
- Farklı ağırlık yüzdelere sahip zeolit katkılı membranların hazırlanmasında Matrimid® 5218/RHO arayüzeylerinde oluşabilecek seçici olmayan boşlukların giderilmesi ve Matrimid® 5218 poliimidinin RHO yüzeyini daha iyi sarabilmesi için, iyonik sıvı ile yüzey modifikasyonu tekniği kullanılmıştır. Saf Matrimid® 5218, iyonik sıvı ilaveli Matrimid® 5218 ve Matrimid® 5218/RHO karışık matrisli membranların SEM görüntülerinde uyumlu ve homojen bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Aynı zamanda iyonik sıvı ilavesinin zeolit/polimer arayüzünü iyileştirdiği ve yapışmayı sağladığı görülmüştür. Daha ileri çalışmalarda RHO katkılı membranlar CO₂ seçici diğer iyonik sıvı katkılarıyla da hazırlanabilir, ilkleme veya silanlama gibi yüzey modifikasyonları ile hazırlanmış membranların gaz geçirgenlikleri ile de kıyaslanabilir.
- Tez aşamasında FTIR-ATR analizleri gerçekleştirilerek Matrimid® 5218 ve iyonik sıvıya ait karakteristik bağ yapıları ve Matrimid® 5218/RHO karışık matrisli membranlardaki RHO yapıları incelenmiştir. Membranlar içerisinde RHO zeolite ait karakteristik piklerin varlığı görülmüştür. Matrimid® 5218 polimeri içine katılan RO miktarının artışı ile 1000,06 cm⁻¹'de yer alan Si-O ve Al-O tetrahedra asimetrik gerilme titreşim'ne ait pikin şiddetinde artış gözlenmiş, böylece RHO yapısının polimer içerisindeki varlığı kanıtlanmıştır.

- Katkılı membranlar için verilen TGA eğrileri incelendiğinde tüm RHO içeren tüm Matrimid® 5218 membranların benzer davranışlar gösterdiği görülmüştür. Katkılı membranların kütle kaybı, saf Matrimid® 5218'e kıyasla daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak RHO çerçevesindeki organik bağlayıcıların (iyonik sıvı gibi) ve membran matrisi içerisindeki organik yapıların bozunmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu düşünce TGA sonuçlarında, RHO partiküllerinin miktarı arttıkça kütle kayıp oranlarının da artması ile desteklenmiştir. Ama yaklaşık 400°C'ye kadar ciddi bir azalma görülmemesi, elde edilen karışık matrisli membranların iyi bir ısıl kararlılık gösterdiğini ve yüksek sıcaklıkta membran çalışma koşullarına uygun olduğunu söyleyebiliriz.
- RHO katkılı Matrimid® 5218 karışık matrisli membranların DMA ile T_g , depolama ve kayıp modül değerleri incelenmiştir. Saf polimere kıyasla iyonik sıvı katkısıyla önemli ölçüde azaldığı, artan RHO miktarıyla T_g değerinin nispeten arttığı görülmüştür.
- Matrimid® 5218 polimeri ile hazırlanan membranların gaz geçirgenlik denemeleri %99,8 saflıkta H_2 , CH_4 , CO_2 , N_2 gazları kullanılarak sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminde gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri 35°C sıcaklıkta ve sırasıyla 30, 35, 50 ve 70°C sıcaklıkta incelenmiştir. Denemeler sonucunda geçirgenlik değerleri ve CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , CO_2/O_2 ve CH_4/H_2 ideal seçicilikleri hesaplanmıştır.
- İyonik sıvı ilavesinin iyonik sıvının CO_2 -filik özelliği ve polimer matrisindeki hacim artışına sebep olmasından dolayı seçiciliği artırıcı yönde bir etki sağlarken, polimer matrisindeki ağırlıkça yüzdesinden dolayı geçirgenliği de olumlu yönde arttırdığı görülmüştür.
- CH_4 (3,80 Å) gaz geçirgenlikleri, RHO (3,6 Å) partiküllerinin gözenek boyutlarından daha büyük olduğu için CO_2 gazına göre geçirgenlik değerlerinin düşük olduğu görülmüştür.
- Tüm bu çalışmalardan yola çıkarak Matrimid® 5218 polimerine ilave edilen RHO partiküllerinin ağırlığı arttıkça CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , CO_2/O_2 ve CH_4/H_2 ideal seçicilik performansı da artış göstermesi beklenmektedir.

- Bu tez çalışmasındaki membranlar üzerinde uygulanan farklı sıcaklık değerlerinin gaz geçirgenliğini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Kullanılan inorganik dolgunun veya yapışma ajanının değiştirilerek farklı oranlarda çalışılması ve/veya saf polimere eklenen ağırlık değerlerinin değiştirilmesi ile gaz ayırma performanslarına farklı alternatifler sunulabilir.
- Sonuç olarak membranlardan da elde edilen gaz ayırma performansları değerlendirildiğinde, CO_2/CH_4 seçimliliğinin 1991 yılında belirlenen Robeson eğrisine iyonik sıvı katkısıyla dahi yaklaşırken, RHO zeolit ilavesiyle bu üst sınır eğrisinde olması beklenmektedir.





KAYNAKLAR

- [1] **İris, D.** (2006). Dağalgazı Saflaştırma Metotları, *Yük. Lis. Tezi*, Sakarya Üniveristesi.
- [2] **Data and statistics (nd).** IEA (2018). <<https://www.iea.org>>, erişim tarihi 2018
- [3] **Rodney, J.A., Bredeesen, R., and Drioli, E.** (2003). *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*, Atlanta, USA, Kluwer Academic Publishers
- [4] **Lee, A.L., et al.** (1994). Membrane process for CO₂ removal tested at Texas plant. *Oil & Gas Journal*, 92, 90-92.
- [5] **Fahim, M.A., Al-Sahhaf, T.A., Elkilani, A.S.** (2010). *Fundamentals of Petroleum Refining*. Oxford, UK, Elsevier B.V.
- [6] **Matar, S. and Hatch L.F.** (2001). *Chemistry of Petrochemical Processes* (2nd ed.). USA, Elsevier.
- [7] **Mokhatab, S., Poe, W.A.** (2012). *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing* (2nd ed.). USA, Elsevier Science.
- [8] **Scholes, C.A., Stevens, G.W., Kentish, S.E.** (2011). Membrane gas separation applications in natural gas processing, *Fuel* 96,15–28.
- [9] **Robeson, L.M.** (1999). Polymer membranes for gas separation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, 549–552.
- [10] **Parrett, T.** (1992). Membranes succeeding by separating, *Technology*, March-April Issue, 16-29.
- [11] **Loeb, S.** (1981), The Loeb-Sourirajan membrane: how it came about, synthetic membranes:, *Desalination*, 1, A. F. Turbak Ed., ACS Sym,153, 1-10.
- [12] **Strathmann, H., Kock K., Amar P., Baker R. W.** (1975). The Formation Mechanism of Asymmetric Membranes. *Desalination*, 16, 179.v
- [13] **Bungay, P.M. Lonsdale, H.K. DE Pinho, M.N.** (1983). Synthetic, membranes: *Science Engineering and Applications*, Nato Asi Series, 35, 23-29.
- [14] **Kopan, İ.** (2016). Yeni Kompozit Polimer Membranların Üretimi Ve Ayırma İşlemlerinde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [15] **Salt, Y. ve Dinçer, S.** (2006). An Options for Special Separation Operations: Membran Processes, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma, 4;1-5.
- [16] **Mulder, M.H.V.** (1996). Basic Principles of Membrane Technology, *kluwer Academic Publishers.* ", The Netherlands.
- [17] **Baker, R.W.** (1990). Membrane and Module Preparation, in *Membrane Separation Systems: A Research Need Assesment*, Chap 1, United States Department of Energy, Report No: DOE/ER/30133-H1, V2, 1-1.

- [18] **Baker, R.W., Cussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L., Strathmann, H.** (1991). *Membrane Separation Systems; Recent Developments and Future Directions*, Noya Data Corporation, USA.
- [19] **Demirciyeva, F.** (2006). *Membran Yöntemi Kullanılarak Metan-Karbondioksit Gaz Karışımından Metanın Ayırıştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [20] **Mulder M.** (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*(2nd ed.). Toronto, USA, Kluwer Academic Publishers.
- [21] **URL-1** <http://www.co2crc.com.au/aboutccs/co2_capture_separation.html> , CO2 Capture Separation Technologies, erişim tarih. 09.11.2012.
- [22] **Khaw, O. S., Mitra S.** (2010). Pervaporation in chemical analysis, *Journal of Chromatography*, **1217**, 2736-2746.
- [23] **Koyuncu, İ.** (2001). *Nanofiltrasyon Membranları ile Tuz Gideriminde Organik İyon Etkisi*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [24] **Baker, Richard W.** (2004). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, England.
- [25] **Robeson, L.M.** (1999). Polymer membranes for gas separation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **4**, 549–552.
- [26] **Alexis, M.W. Hillock, William, J., Koros.** (2007). Cross-linkable polyimide membrane for natural gas purification and carbon dioxide plasticization reduction. *Macromolecules*, **40**, 583–587.
- [27] **Scholes, C.A., Stevens, G.W., Kentish, S.E.** (2011). Membrane gas separation applications in natural gas processing, *Fuel* **96**, 15–28.
- [28] **Cong, H., Radosz, M., Towler, B.F. ve Shen, Y.** (2007). *Polymer–Inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation*, Separation and Purification Technology, **55**:281–291.
- [29] **Kapantaidakis, G.C. ve Koops, G.H.** (2002). *High Flux Polyethersulfone–Polyimide Blend Hollow Fiber Membranes For Gas Separation*, Journal of Membrane Science, **204**:153–171.
- [30] **Okşak, İ.** (2013). *Katkılı Matris Polimerik Membranların Hazırlanması Ve Gaz Transfer Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] **Özyurt, G.I.** (2013). *Zeolit Benzeri Metal Organik Kafes (Rho-ZMOF) Sentezi ve CO2/CH4 Ayırma Amaçlı Karışık Matrisli Membran Hazırlamada Kullanım Potansiyeli*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] **Hun, J., Lee, W., Choi, J.M., Patel, R. ve Min, B.** (2010). Characterization of Polyethersulfone/Polyimide Blend Membranes Prepared by a Dry/Wet Phase Inversion: Precipitation Kinetics, Morphology and Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, **351**:141-148.
- [33] **Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Ghorbani, S., Shockravi, A. ve Mansourpanah, Y.** (2010). *The Influence of Sulfonated Polyethersulfone (SPES) on Surface Nano-Morphology and*

Performance of Polyethersulfone (PES) Membrane, Applied Surface Science, 256:1825-1831.

- [34] **Zhang, Y., Sunarso, J., Liu, S. ve Wang, R.** (2013). *Current Status and Development of Membranes for CO₂/CH₄ Separation: A review*, International Journal of Greenhouse Gas Control, 12:84-107.
- [35] **Scholes, C.A., Stevens, G.W., Kentish, S.E.** (2011). *Membrane gas separation applications in natural gas processing*, Fuel 96,15–28.
- [36] **Doğan, E.** (2010). *Polimer Esaslı Gaz Ayırma Membranlarının Hazırlanması*, Yüksek Lisans Tezi, İÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] **Pandey, P., Chauhan, R.S.** (2001). Membranes for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 26, 853-893.
- [38] **Cong, H., Radosz, M., Towler, B.F., Shen, Y.** (2007). Polymer–inorganic nanocomposite membranes for gas separation, *Separation and Purification Technology*, 55, 281-291.
- [39] **Ismail, A.F., David, L.I.B.** (2001). A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 193, 1-18.
- [40] **Li, S., Carreon, M.A., Zhang, Y., Funke, H.H., Noble, R.D., Falconer, J.L.** (2010). Scale-up of SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Membrane Science*, 352, 7-13. 53
- [41] **Himeno, S., Tomita, T., Suzuki, K., Nakayama, K., Yajima, K., Yoshida, S.** (2007). *Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO₂/CH₄ gaseous mixtures*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, 6989–6997.
- [42] **Vos, R.M., Verweij, H.** (1998). *Improved performance of silica membranes for gas separation*, Journal of Membrane Science, 143, 37-51.
- [43] **Goh, P.S., Ismail, A.F., Sanip, S.M., Ng, B.C., Aziz, M.** (2011). Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation, *Separation and Purification Technology*, 81, 243-264.
- [44] **Perez, E.V., Balkus, cK.J., Ferraris, J.P., Musselman, I.H.** (2009). Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 328, 165-173.
- [45] **Zimmerman, C.M., Singh, A., Koros, W.J.** (1997). Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 137, 145-154.
- [46] **Chung, T.S., Jiang, L.Y., Li, Y., Kulprathipanja, S.** (2007). Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32, 483-507.
- [47] **Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Montazer-Rahmati, M.M.** (2010). *Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review*. Separation and Purification Technology, 75, 229.

- [48] **Cakal, U., Yilmaz, L., Kalipcilar, H.** (2012). Effect of feed gas composition on the separation of CO₂/CH₄ mixtures by PES-SAPO34-HMA mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 417–418, 45–51.
- [49] **Goldman, M., Frankel, D., Levin, G.** (1989). A zeolite/membrane for separation of ethanol-water azeotrope, *J.Appl.Polym.Sci.*, 37,1791.
- [50] **Robeson, L.M.** (2008). The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.*, 320, 390–400.
- [51] **Guiver, M.D., Robertson, G.P., Dai, Y., Bilodeau, F., Kang, Y.S., Lee, K.J., Jho, J.Y., Won, J.** (2002). Structural characterization and gas-transport properties of brominated Matrimid polyimide. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 40, 4193–4204.
- [52] **Castro-Muñoz, R., Galiano, F., Fila, V., Drioli, E., Figoli, A.** (2018). Matrimid® 5218 dense membrane for the separation of azeotropic MeOH-MTBE mixtures by pervaporation. *Sep. Purif. Technol.*, 199, 27–36.
- [53] **Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., Drioli, E.** (2010). Membrane technologies for CO₂ separation. *J. Membr. Sci.*, 359, 115–125.
- [54] **Mahajan, R., Zimmerman, C.M., Koros, W.J.** (1999). Fundamental and practical aspects of mixed matrix gas separation membranes, in *polymer membranes for gas and vapor separation, chemistry and material science*; chap 20, ACS Symposium Series 733, American Chemical Society, Washington, DC, 277-286.
- [55] **Scholes, C., Tao, W.X., Stevens, G.W., Kentish, S.** (2010). Sorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and water in Matrimid 5218, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, 2284–2289.
- [56] **Recio, R., Lozano, A., Pradanos, P., Marcos, A., Tejerina, F., Hernandez, A.** (2008). Effect of fractional free volume and T_g on gas separation through membranes made with different glassy polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 107, 1039–1046.
- [57] **Dong, G., Li, H., Chen, V.** (2013). *Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation*, *J. Mater. Chem. A*, 1, 4610.
- [58] **Goh, P.S., Ismail, A.F., Sanip, S.M., Ng, B.C., Aziz, M.** (2019). *Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation*, *Sep. Purif. Technol.*, 81, 243–264.
- [59] **Millini, R., Bellussi, G.** (2017). *Zeolite science and perspectives, in zeolites in catalysis*; Royal Society of Chemistry: London, UK, pp. 1–36. ISBN 9781788010610.
- [60] **Boroğlu M.Ş.** (2007). *Yeni Silika modifiye poliimid membranların hazırlanması, fiziksel ve gaz geçirme özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, İÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [61] **Flanigen, E.M.** (1991). Chapter 2, zeolites and molecular sieves an historical perspective. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 58, 13–34.
- [62] **Fernández-Barquín, A., Casado-Coterillo, C., Valencia, S., Irabien, A.** (2016). Mixed matrix membranes for O₂/N₂ separation: The influence of temperature. *Membranes*, 6.

- [63] **Tavolaro, A., Drioli, E.** (1999). Zeolite membranes. *Adv. Mater.*, 11, 975–996.
- [64] **Kosinov, N., Gascon, J., Kapteijn, F., Hensen, E.J.M.** (2016). Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 499, 65–79.
- [65] **Malakhov, A.O., Knyazeva, E.E., Novitsky, E.G.** (2015). *Gas transport properties of LiA type zeolite-filled poly(trimethylsilylpropyne) membranes*, *Pet. Chem.*, 55, 708–715
- [66] **Duval, J.M.** (1993). *Adsorbent filled polymeric membrane, application to pervaporation and gas separation*, Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands.
- [67] **Paul, D.R., Kemp, D.R.** (1973). The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers. *J. Polym. Sci.*, 41: 79.
- [68] **Jia, M., Peinemann, K.V., Behling, R.D.** (1991). Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation. *J. Membr. Sci.*, 57: 289.
- [69] **Kanehashi, S., Kishida, M., Kidesaki, T., Shindo, R., Sato, S., Miyakoshi, T., Nagai, K.** (2013). *CO₂ separation properties of a glassy aromatic polyimide composite membranes containing high-content 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid*, *J. Membr. Sci.* 430, 211–222.
- [70] **Yong, H.H., Park, H.C., Kang, Y.S., Won, J., Kim, W.N.** (2001). Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine, *J. Membr. Sci.*, 188: 151.
- [71] **Garces, L., Makwana, V., Hincapie, B., Sacco, A., Suib, S.** (2003). *Selective N, N-methylation of aniline over cocrystallized zeolites RHO and zeolite X (FAU) and over Linde type L, (Sr, K-LTL)*, *J. Catal.*, 217, 107–116.
- [72] **Atalay-Oral, C., Tatlier, M.** (2019). Characterization of mixed matrix membranes by adsorption and fractal analysis. *Sep. Sci. Technol.*, 54, 2323–2333.
- [73] **Ng, T.Y.S., Chew, T.L., Yeong, Y.F., Jawad, Z.A.** (2019). Zeolite RHO synthesis accelerated by ultrasonic irradiation treatment, *Scientific reports* 9 (1), 1-11.
- [74] **Mubashir, M., Fong, Y.Y., Keong, L. K. & Ting, S. S.** (2016). CO₂ Adsorption Study Using Deca-Dodecyl 3 Rhombohedral (DDR3) Zeolite Synthesized Via Ultrasonic Irradiation Coupled with Hydrothermal Heating Method. *Procedia Eng.* 148, 122–127.
- [75] **Askari, S., Halladj, R.** (2012). *Ultrasonic pretreatment for hydrothermal synthesis of SAPO-34 nanocrystals*, *Ultrason. Sonochem.* 19, 554–559.
- [76] **Wahab, I.B.M.A., Yeong, Y.F.** (2014). *Effect of Ultrasonic Pre-treatment Durations on the formation of Zeolite-T*. *Appl. Mech. Mater.* 625, 911–915.
- [77] **Li, H., Li, H., Guo, Z. & Liu, Y.** (2006). The application of power ultrasound to reaction crystallization. *Ultrason. Sonochem.* 13, 359–363.

- [78] **Bang, J. H. & Suslick, K. S.** (2010). Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Adv. Mater.* 22, 1039–1059.
- [79] **Gandhi, K., Kumar, R.** (1994). Sonochemical reaction engineering. *Sadhana*. 19, 1055–1076.
- [80] **Sander, J.R., Zeiger, B.W., Suslick, K.S.** (2014). Sonocrystallization and sonofragmentation. *Ultrason. Sonochem.* 21, 1908–1915.
- [81] **Askari, S., Halladj, R., Nasernejad, B.** (2009). Characterization and preparation of sonochemically synthesized silver–silica nanocomposites, *Mater. Sci. Pol.*, 27, 397–405.
- [82] **Suslick, K.S.** (1989). The chemical effects of ultrasound., *Sci. Am.*, 260, 80–87.
- [83] **Askari, S., Alipour, S. M., Halladj, R., Farahani, M. H. D. A.** (2013). Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: A review., *J. Porous Mater.*, 20, 285–302.
- [84] **Nenoff, T. M.** (1996). Flexibility of the zeolite RHO framework: in situ X-ray and neutron powder structural characterization of cationexchanged BePO and BeAsO RHO analogs, *J. Phys. Chem.*, 100, 14256–14264.
- [85] **Mirfendereski, S., Mazaheri, T., Sadrzadeh, M. & Mohammadi, T.** (2008). CO₂ and CH₄ permeation through T-type zeolite membranes: effect of synthesis parameters and feed pressure, *Sep. Purif. Technol.*, 61, 317–323.
- [86] **Liu, X., Zhang, X., Chen, Z., Tan, X.** (2013). Hydrothermal synthesis of zeolite RHO using methylcellulose as the space-confinement additive, *Ceram. Int.*, 39, 5453–5458.
- [87] **Atalay-Oral, Ç., Şenatalar, A.Ş., Ş.Birgül, T.E.** (2006). Zeolite-filled polymeric gas separation membranes, *İTÜ Dergisi*, 5 (1), 91-102.
- [88] **Rezakazemi M, Shahidi K, Mohammadi T.** (2012). Hydrogen separation and purification using crosslinkable PDMS/zeolite a nanoparticles mixed matrix membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:14576
- [89] **Merkel T.C., He Z., Pinnau I., Freeman B.D., Meakin P., Hill A.J.** (2003). *Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly (1-trimethylsilyl-1-propyne).*, *Macromolecules.*, 36:6844
- [90] **Bastani, D., Esmaeili, N., Asadollahi, M.** (2013). Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: a review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 375–393.
- [91] **Rezakazemi, M., Ebadi Amooghin, A., Montazer-Rahmati, M.M., Ismail, A.F., Matsuura, T.** (2014). *State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): an overview on current status and future directions.* *Prog. Polym. Sci.*, 39, 817–861.
- [92] **Mahajan, R., Burns, R., Schaeffer, M., Koros, W.J.** (2002). *Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials.* *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 881.

- [93] **Duval, J.M., Kemperman, A.J.B., Folkers, B., Mulder, M.H.V.** (1994). Desgrandchamps, G.; Smolders, C. A. Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 409.
- [94] **Koros, W. J., Mahajan, R.** (2002). Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 2. *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1432.
- [95] **Vankelecom, I.F.J., Merckx, E., Luts, M., Uytterhoeven, J.B.** (1995). Incorporation of zeolites in polyimides membranes. *J. Phys. Chem.*, 99, 13187.
- [96] **Bernardo, P., Drioli, E., Golemme, G.** (2009). Membrane gas separation: a review/state of the art. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638–4663.
- [97] **Süer, M.G., Bac, N., Yilmaz, L.** (1994). Gas separation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, 91, 77.
- [98] **Junaidi, M., Khoo, C., Leo, C., Ahmad, A.** (2014). The effects of solvents on the modification of SAPO-34 zeolite using 3-aminopropyl trimethoxy silane for the preparation of asymmetric polysulfone mixed matrix membrane in the application of CO₂ separation, *Microporous Mesoporous Mater.*, 192, 52–59.
- [99] **Zhou, H., Su, Y., Chen, X., Yi, S., Wan, Y.** (2010). Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTMS) and preparation of silicalite-1 filled polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 75, 286–294.
- [100] **Moore, T.T., Koros, W.J.** (2008). Sorption in Zeolites Modified for Use in Organic-Inorganic Hybrid Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 591–598.
- [101] **Husain, S., Koros, W.J.** (2007). Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 288, 195–207.
- [102] **Duval, J.M., Kemperman, A.J., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Esgrandchamps, G., Smolders, C.A.** (1994). Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes, *Journal of Apply Polymer Science*, 54, 409-418.
- [103] **Amooghini, A.E., Omidkhah, M., Kargari, A.** (2015). *The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite–Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation*, *J. Membr. Sci.* 2015, 490, 364–379.
- [104] **Vu D.Q., Koros W.J., Miller S.J.** (2003). Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results, *Journal of Membrane Science.*, 211:311
- [105] **Ismail A.F., Kusworo T.D., Mustafa A.** (2008). *Enhanced gas permeation performance of polyethersulfone mixed matrix hollow fiber membranes using novel Dynasylan Amino silane agent*, *Journal of Membrane Science.*, 319:306
- [106] **Karatay, E., Kalıpcılar, H., Yılmaz, L.** (2010). Preparation and performance assessment of binary and ternary PES-SAPO 34-HMA based gas separation membranes, *Journal of Membrane Science.*, 364:75

- [107] **Ramdin M., Loos T.W., Vlugt T.J.H.** (2012). State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 8149–8177.
- [108] **Shannon M.S., Bara J.E.** (2012). Reactive and reversible ionic liquids for CO₂ capture and acid gas removal, *Sep. Sci. Technol.*, 47 178–188.
- [109] **Kohoutová M., Sikora A., Hovorka Š., Randová, A., Schauer, J., Tišma, M., Setničková, K., Petričkovič, R., Guernik, S., Greenspoon, N., Izák, P.** (2009). Influence of ionic liquid content on properties of dense polymer membranes, *Eur. Polym. J.* 45, 813–819.
- [110] **Jindaratsamee, P., Shimoyama, Y., Morizaki, H., Ito, A.** (2011). Effects of temperature and anion species on CO₂ permeability and CO₂/N₂ separation coefficient through ionic liquid membranes, *J. Chem. Thermodyn.* 43, 311–314.
- [111] **Kazarian, S.G., Briscoe, B.J., Welton, T.** (2000). Combining ionic liquids and supercritical fluids: in situ ATR-IR study of CO₂ dissolved in two ionic liquids at high pressures, *Chem. Commun.*, 2047–2048.
- [112] **Torralba-Calleja, E., Skinner, J., Gutierrez Tauste, D.** (2013). *CO₂ capture in ionic liquids: a review of solubilities and experimental methods*, *J. Chem.*, 1–13.
- [113] **Liang, L., Gan, Q., Nancarrow, P.** (2014). Composite ionic liquid and polymer membranes for gas separation at elevated temperatures, *J. Membr. Sci.* 450, 407–417.
- [114] **Mannan, H.A., Mukhtar, H., Shahrin, M.S., Bustam, M.A., Man, Z., Bakar, M.Z.A.** (2016). Effect of [EMIM][Tf₂N] ionic liquid on ionic liquid-polymeric membrane (ILPM) for CO₂/CH₄ separation, *Procedia Eng.* 148, 25–29.
- [115] **Anthony, J.L., Anderson, J.L., Maginn, E.J., Brennecke, J.F.** (2005). *Anion effects on gas solubility in ionic liquids*, *J. Phys. Chem. B* 109, 6366–6374.
- [116] **Robson, H.E., Lillerud, K.P.** (1998). *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 1st edition (1998)
- [117] **Kim, J.H., Lee, Y.M.** (2001). *Gas permeation properties of poly (amide-6-b-ethylene oxide)–silica hybrid membranes*. *J. Membr. Sci.*, 193, 209–225.
- [118] **Charkhi, A., Kazemeini, M., Ahmadi, S.J., Kazemian, H.** (2012). *Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties*, *Powder Technol.*, 231, 1–6.
- [119] **Flank, W.H.** (1977). *Properties of Synthesized, Ion-Exchanged, and Stabilized Zeolite Rho*, *ACS Symp. Ser.*, 40, 43–52.
- [120] **Roy, P., Das, N.** (2017). *Ultrasonic assisted synthesis of Bikitaite zeolite: A potential material for hydrogen storage application*, *Ultrason Sonochem.* 36, 466–473.
- [121] **Mousavi, S. F., Jafari, M., Kazemimoghadam, M., Mohammadi, T.** (2013). *Template free crystallization of zeolite Rho via Hydrothermal synthesis: Effects of synthesis time, synthesis temperature, water content and alkalinity*, *Ceram. Int.* 39, 7149–7158.

- [122] **Abdollahi, S., Mortaheb, H.R., Ghadimi, A., and Esmaeili, M.** (2018). *Improvement inseparation performance of Matrimid® 5218 with encapsulated [Emim][Tf2N] in a heterogeneous structure: CO₂/CH₄ separation*, J. Memb. Sci., vol. 557, no. January, pp. 38–48.
- [123] **Ebadi Amooghin, A., Omidkhah, M., Sanaeepur, H., Kargari, A.** (2016). *Preparation and characterization of Ag⁺ ion-exchanged zeolite-Matrimid® 5218 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation*, J. Energy Chem. 25, 450–462.
- [124] **Kasgoz, A.** (2014). *Effect of different types of carbon fillers on mechanical and rheological properties of cyclic olefin copolymer (COC) composites*, Composites Part B: Engineering, 66, 126-135.
- [125] **Li, Y.** (2005). The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 260 (1-2), 45-55.
- [126] **Ghasemi Estahbanati, E., Omidkhah, M., Ebadi Amooghin, A.** (2017). *Preparation and characterization of novel Ionic liquid/Pebax membranes for efficient CO₂/light gases separation*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 51, pp. 77– 89.
- [127] **Kanehashi, S., Kishida, M., Kidesaki, T., Shindo, R., Sato, S., Miyakoshi, T., Nagai, K.** (2013). *CO₂ separation properties of a glassy aromatic polyimide composite membranes containing high-content 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid*, J. Membr. Sci. 430 (2013) 211–222.
- [128] **Lozinska, M.M.** (2016). *Cation control of molecular sieving by flexible Licontaining zeolite RHO*. J. Phys. Chem. C 120(35), 19652–19662.
- [129] **Atalay-Oral Ç., Ersolmaz Ş.B.** (2012). *Mixed Matrix Polymeric Membranes Containing Zeolites and Room Temperature Ionic Liquids*, The IUPAC MACRO 2012 World Polymer Congress (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3834705).
- [130] **Moghadam, F.** (2011). The effect of TiO₂ nanoparticles on gas transport properties of Matrimid5218-based mixed matrix membranes, *Separation and Purification Technology*, 77(1), 128-136.
- [131] **Kılıç, A.** (2015). *Sod-ZMOF/Matrimid® mixed matrix membranes for CO₂ separation*, Journal of Membrane Science, 489, 81-89.
- [132] **Song, Q.** (2012). *Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation*, Energy & Environmental Science, 5(8), 8359-8369.
- [133] **Barrer R., Petropoulos J.** (1961), Diffusion in heterogeneous media: lattices of parallelepipeds in a continuous phase, *British Journal of Applied Physics*, 12(12), 691.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad

: Betül Gamze ERTEKİN SURAL

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
- **Yükseklisans** : Mezuniyet yılı, Üniversite, Anabilim Dalı, Program

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2018-2021 yılları arasında Anadolu Mikronize şirketine Teknik Satış Mühendisi olarak çalıştı.
- 2019 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Anabilim dalında Kimya Mühendisliği yüksek lisans programına başlamıştır.
- 2021 yılından bugüne değin Polsan Kansai Boya şirketine Akredite Laboratuvar Uzmanı olarak çalışma hayatına devam etmektedir.