

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAPO-34 KATKILI 6FDA-DAM BAZLI
KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARLA DOĞAL GAZIN
SAFLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Hazal İSHAKOĞLU**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

OCAK 2010

ÖNSÖZ

Günümüzde geleneksel gaz ayırma yöntemlerinin yerini birçok avantajlarından dolayı membran gaz ayırma sistemleri almaktadır. Bu alanda özellikle aromatik poliimidler üstün kimyasal ve ısı kararlılıklarından dolayı membran malzemesi olarak tercih sebebi olmaktadır. Polimerik matris içerisine inorganik malzemelerin dağıtılmasıyla elde edilen karışık matris membranlar, yüksek seçicilik değerlerinden dolayı giderek önem kazanmaktadır. Bu tezde zeolit katkılı poliimid membranların ayırma özelliklerinin uyumlaştırıcı ilavesiyle iyileştirilmesi ve doğal gazın saflaştırılmasında kullanılacak yüksek seçiciliklere sahip karışık matrisli membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmam süresince her türlü desteğini esirgemedi bana yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. Birgül Tantekin-Ersolmaz'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan SAPO-34 zeolitinin temini için ODTÜ Kimya Mühendisliği bölümünden Prof. Dr. Levent YILMAZ'a ve Doç. Dr. Halil KALIPÇILAR'a teşekkür ederim.

Bu tez TÜBİTAK tarafından desteklenen 106M179 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. TÜBİTAK'a deneysel çalışmalarına sağladığı maddi destek için teşekkür ederim.

Tecrübeleriyle çalışmamı kolaylaştıran Araş. Gör. Dr. Çiğdem Atalay-Oral'a, analizlerimde bana yardımcı olan Kim. Yük. Müh. Işık Yavuz'a, Araş. Gör. Dr. Neslihan Alemdar'a, laboratuvar çalışmalarında her türlü desteği gösteren değerli arkadaşlarım Kim. Yük. Müh. Enver Erpek'e, Araş. Gör. Kim. Müh. Aylin Kertik'e ve Araş. Gör. Kim. Yük. Müh. Sadiye Halitoğlu'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme ve bana yürekten inanan ve her zaman moral veren Kim. Müh. Zekeriya Tarhan'a teşekkür ederim.

Aralık, 2009

Hazal İSHAKOĞLU
Kim. Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	5
2.1 Membran Esaslı Gaz Ayırmaya Genel Bakış.....	5
2.2 Membranlarda Gaz Taşınımı.....	7
2.3 Doğal Gazın Saflaştırılmasına Genel Bakış.....	10
2.2.1 Doğal gazın yapısı ve özellikleri.....	10
2.3.2 Doğal gazın saflaştırılmasında kullanılan güncel teknolojiler.....	11
2.4 Poliimidler.....	13
2.4.1 Poliimid sentezi.....	14
2.4.1.1 Isıl imidizasyon.....	15
2.4.1.2 Kimyasal imidizasyon.....	15
2.4.1.3 Tek kapta çözelti imidizasyon.....	16
2.5 İnorganik Malzeme Katkılı Poliimid Membranlar.....	16
2.5.1 İnorganik malzeme katkıli poliimid membranlarda uyumlaştırıcı kullanımı.....	19
2.6 Polimerik Membranlarda Gaz Taşınımına Çözücü Etkisi.....	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	27
3.1 Polimer ve Zeolit Seçimi.....	27
3.2 Zeolit-Polimer Ara Yüzeyinde Yapışma Sağlamak İçin İzlenecek Yöntem.....	28
3.3 Uyumlaştırıcı Seçimi.....	29
3.4 Kullanılan Kimyasallar.....	30
3.5 Polimer Sentezi.....	31
3.6 Membran Hazırlama.....	34
3.6.1 Saf polimerik membran hazırlama.....	34
3.6.2 Zeolit katkıli membran hazırlama.....	34
3.6.3 Uyumlaştırıcı ve zeolit katkıli membran hazırlama.....	35
3.7 Polimer ve Membran Karakterizasyonu.....	38
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	41
4.1 6FDA-DAM Sentezi.....	41
4.2 6FDA-DAM Bazlı Karışık Matrisli Membranlar.....	44
4.2.1 Çözücü olarak THF kullanılarak hazırlanan membranlar.....	44
4.2.2 Çözücü olarak NMP kullanılarak hazırlanan membranlar.....	47
5. VARGILAR ve ÖNERİLER.....	61

KAYNAKLAR	65
EKLER	73

KISALTMALAR

6FDA	: 4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik dianhidrid
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
TAP	: 2,4,6-Triaminoprimidin
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
NMP	: N-Metilpirolidon
DMAc	: N,N-Dimetilasetamid
PDMS	: Polidimetilsiloksan
EPDM	: Eten-Propen Kauçuk
NBR	: Nitril Bütadien Kauçuk
PTMSP	: Poly-Trimethylsilyl Propyne
CA	: Selülöz Asetat
PSF	: Polisülfon
PEI	: Polieterimid
PI	: Poliimid
PVAc	: Polivinilasetat
PES	: Polietersülfon
pNA	: Polinitroanilin
DABA	: 3,5-diaminobenzoik asit
PC	: Polikarbonat
THF	: Tetrahidrofuran
DAM	: 2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin
DCB	: Diklorobenzen
MeOH	: Metanol

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1: Gaz ayırma membranlarının kullanım alanları.....	6
Çizelge 2.2: Doğal gaz bileşenlerinin elde edildiği kaynakta bulunan ve kullanım için istenilen miktarları.....	11
Çizelge 2.3: Amin ve membran proseslerinin kıyaslanması.....	13
Çizelge 3.1: 6FDA-DAM CO ₂ /CH ₄ gaz çifti için literatürdeki geçirgenlik, seçicilik değerleri.....	27
Çizelge 3.2: Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri.....	30
Çizelge 3.3: Kullanılan çözücülerin özellikleri.....	31
Çizelge 3.4: Kullanılan diğer kimyasalların özellikleri.....	31
Çizelge 4.1: Sentezlenen poliimidin DSC, GPC ve TGA sonuçları.....	42
Çizelge 4.2: Sentezlenen 6FDA-DAM ile hazırlanan membranların CO ₂ /CH ₄ ayırma özellikleri.....	44
Çizelge 4.3: THF ile hazırlanan TAP katkılı 6FDA-DAM membranlarının ısı analiz sonuçları.....	44
Çizelge 4.4: THF çözücüsüyle hazırlanan TAP katkılı membranların saf gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri.....	46
Çizelge 4.5: NMP çözücüsüyle hazırlanan membranların 150°C, 200°C, 250°C ve 550°C'ye kadar kütle kayıpları.....	53
Çizelge 4.6: Hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklıkları.....	54
Çizelge 4.7: NMP ile hazırlanan 80°C'de kurutulan membranların saf gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri.....	56
Çizelge 4.8: NMP ile hazırlanan 150°C'de kurutulan membranların saf gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri.....	56

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : CO ₂ /CH ₄ ayrımı için Robeson grafiği.....	2
Şekil 2.1 : Membran esaslı gaz ayırma prosesinin şeması.....	5
Şekil 2.2 : O ₂ /N ₂ ayrımı için Robeson grafiği.....	7
Şekil 2.3: Membranlarda gaz taşınım mekanizmaları.....	7
Şekil 2.4 : Poliimid oluşum mekanizması.....	15
Şekil 2.5 : Kafes içi elek yapısının SEM görüntüsü.....	18
Şekil 3.1 : SAPO 34 zeolitinin CO ₂ ve CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	28
Şekil 3.2 : TAP uyumlaştırıcısının moleküler yapısı.....	29
Şekil 3.3 : Poliimid sentezinde kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları.....	30
Şekil 3.4 : 6FDA-DAM polimerinin kimyasal yapısı.....	32
Şekil 3.5 : Poliimid sentez düzeneği.....	33
Şekil 3.6 : Uyumlaştırıcı ve zeolit katkılı polimerik membran hazırlama akım şeması.....	36
Şekil 3.7 : THF çözücüsüyle hazırlanan membranların kurutma akım şeması.....	37
Şekil 3.8 : NMP çözücüsüyle hazırlanan membranların kurutma akım şeması.....	38
Şekil 3.9 : Gaz geçirgenlik ölçüm düzeneği.....	40
Şekil 4.1 : 6FDA-DAM sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları.....	42
Şekil 4.2 : THF ile hazırlanan TAP katkılı membranların ayırma özellikleri.....	45
Şekil 4.3 : THF ile hazırlanan %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.4 : THF ile hazırlanan %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.5 : NMP ile hazırlanan %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.6 : NMP ile hazırlanan ve 80°C’de kurutulan %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.7 : NMP ile hazırlanan ve 80°C’de kurutulan %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4.8 : NMP ile hazırlanan ve 150°C’de kurutulan %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.....	49
Şekil 4.9 : NMP ile hazırlanan ve 150°C’de kurutulan %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.....	49
Şekil 4.10 : Polimer-zeolit-uyumlaştırıcı arasında oluşabilecek hidrojen bağlarının temsili gösterimi.....	50
Şekil 4.11 : NMP ile hazırlanan TAP katkılı 6FDA-DAM membranlarının FTIR spektrumları.....	51
Şekil 4.12 : NMP çözücüsüyle hazırlanan %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın 80°C ve 150°C’de kurutulan numunelerin TGA grafikleri.....	52

Şekil 4.13 : Saf TAP'ın TGA grafiği.....	52
Şekil 4.14 : NMP ile hazırlanan ve 80°C'de kurutulan membranların ayırma özellikleri.....	59
Şekil 4.15 : NMP ile hazırlanan ve 150°C'de kurutulan membranların ayırma özellikleri.....	59
Şekil A.1 : Saf 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.....	73
Şekil A.2 : THF ile hazırlanan %2 TAP katkılı 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	74
Şekil A.3 : THF ile hazırlanan %4 TAP katkılı 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	74
Şekil A.4 : NMP ile hazırlanarak 80°C'de kurutulan ve %2 TAP içeren 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	75
Şekil A.5 : NMP ile hazırlanarak 80°C'de kurutulan ve %4 TAP içeren 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	75
Şekil A.6 : NMP ile hazırlanarak 80°C'de kurutulan, %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	76
Şekil A.7 : NMP ile hazırlanarak 80°C'de kurutulan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	76
Şekil A.8 : NMP ile hazırlanarak 150°C'de kurutulan ve %2 TAP içeren 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	77
Şekil A.9 : NMP ile hazırlanarak 150°C'de kurutulan ve %4 TAP içeren 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	77
Şekil A.10 : NMP ile hazırlanarak 150°C'de kurutulan, %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	78
Şekil A.11 : NMP ile hazırlanarak 150°C'de kurutulan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranın TGA grafiği.....	78
Şekil B.1 : Saf 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	79
Şekil B.2 : THF ile hazırlanan %2 TAP katkılı 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	79
Şekil B.3 : THF ile hazırlanan %4 TAP katkılı 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	80
Şekil B.4 : NMP ile hazırlanarak 80°C'de kurutulan ve %2 TAP içeren 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	80
Şekil B.5 : NMP ile hazırlanarak 80°C'de kurutulan ve %4 TAP içeren 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	81
Şekil B.6 : NMP ile hazırlanarak 80°C'de kurutulan, %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	81
Şekil B.7 : NMP ile hazırlanarak 80°C'de kurutulan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	82
Şekil B.8 : NMP ile hazırlanarak 150°C'de kurutulan ve %2 TAP içeren 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	82
Şekil B.9 : NMP ile hazırlanarak 150°C'de kurutulan ve %4 TAP içeren 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	83
Şekil B.10 : NMP ile hazırlanarak 150°C'de kurutulan, %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	83
Şekil B.11 : NMP ile hazırlanarak 150°C'de kurutulan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranın DSC termogramı.....	84

SAPO-34 KATKILI 6FDA-DAM BAZLI KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARLA DOĞAL GAZIN SAFLAŞTIRILMASI

ÖZET

Poliimidler, yüksek ısıl kararlılıkları, kimyasal dirençleri ve üstün mekanik özellikleriyle membranlarla gaz ayırma alanında son yıllarda oldukça dikkat çekici malzemeler haline gelmiştir. Yüksek seçici geçirgenliğe sahip poliimid membranların hazırlanabilmesi özellikle ticari öneme sahip O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , olefin/parafin gibi gaz ayırma uygulamaları açısından çok önemlidir. Bu nedenle inorganik malzeme katkıli poliimid membranların hazırlanması birçok çalışmanın konusu olmuştur.

Bu çalışmada doğalgazın saflaştırılmasına yönelik SAPO-34 katkıli 6FDA-DAM bazlı karışık matrisli membranların hazırlanması hedeflenmiştir. Poliimid olarak seçilen 4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik dianhidrid/2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin (6FDA-DAM) tek reaktör yöntemine göre sentezlenmiştir. 6FDA-DAM poliimidi ve SAPO-34 zeoliti kullanılarak zeolit katkıli poliimid membranlar hazırlanmıştır. Zeolit-polimer ara yüzünde bağlanmanın sağlanması amacıyla uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı miktarı değiştirilerek membran performansına etkisi araştırılmıştır. Çözücü polimer zincirinde farklı yönelmelere ve membran oluşumu sırasında faz ayrılmasına yol açabilecek farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğundan membran hazırlama aşamasında iki farklı çözücü kullanılmıştır. Ayrıca hazırlanan membranlar farklı sürelerde ve sıcaklıklarda kurutulmuştur. Bu Şekilde membran hazırlama aşamasında kullanılan ve kurutma sonrası membran içerisinde kalan çözücünün membran özelliklerine etkisinin açıklanması hedeflenmiştir. Hazırlanan membranların ısıl özellikleri Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile yapı analizleri ise Taramalı elektron Mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan membranların CO_2/CH_4 ayırma özellikleri saf gaz geçirgenlik ölçümleriyle belirlenmiştir. CO_2 ve CH_4 gaz geçirgenlik katsayıları $35^{\circ}C$ 'de sabit hacim-değişken basınç yöntemi ile ölçülmüştür.

Uyumlaştırıcı ilavesi membranların seçici geçirgenliklerinin artmasını sağlamıştır. Hazırlanan tüm üç bileşenli (zeolit-uyumlaştırıcı-polimer) karışık matrisli membranlarda yüksek seçici geçirgenlikler elde edilmiştir. Bu sonuçlar, karışık matrisli membranlarda zeolit-polimer ara yüzeylerindeki boşluk sorunlarının çözülmesinde ve ayırma özelliklerinin iyileştirilmesinde uyumlaştırıcı kullanımının etkili bir yöntem olabileceğini göstermiştir. Membran içerisinde kalan çözücünün geçirgenlikleri arttırırken seçicilikleri düşürdüğü belirlenmiştir.

NATURAL GAS PURIFICATION WITH SAPO-34 FILLED 6FDA-DAM BASED MIXED MATRIX MEMBRANES

SUMMARY

Polyimides have recently become remarkable materials in membrane gas separation area due to their high thermal stability, chemical resistance and excellent mechanical properties in last years. Preparation of polyimide membranes with high permselectivity is important for the separation of commercially important gas pairs such as O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , and olefin/paraffin. Therefore preparation of organic materials filled polyimide membranes has become subject of many research.

The aim of this study is development of explanation of SAPO-34 filled 6FDA-DAM based mixed matrix membranes for natural gas purification. 4,4'-(Heksafloizopropiliden) difitalik dianhidrid/2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin (6FDA-DAM) is synthesized by one-pot rule. Zeolite filled polyimide membranes are prepared with SAPO-34 zeolite and 6FDA-DAM. A compatibilizing additive is used in order to provide adhesion between zeolite and polymer. The effect 2,4,6 triamino primidine (TAP) used as compatibilizer on membrane performance is investigated by alteration of compatibilizer amount. Since solvents have various chemical and physical properties which not only induce different interactions with polymer chain, but also result in phase separation during membrane fabrication. Two different types of solvents are used in membrane preparation. Membranes are also evaporated for different periods and at different temperatures. Thus, effects of solvent type and residual solvent on membrane performance is analyzed. The thermal properties of membranes are characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The morphology of membranes are characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM). CO_2/CH_4 separation properties of the membranes prepared are characterized by single gas permeation measurements. CO_2 and CH_4 gas permeability coefficients are measured at 35°C.

Addition of compatibilizer resulted in increasing the permselectivities. High permselectivities are obtained with all three component (zeolite-compatibilizer-polymer) mixed matrix membranes. These results have shown that addition of compatibilizer is an effective method to provide good contact between the zeolite and polymer and to enhance separation properties of mixed matrix membrane. The residual solvent has increased permeabilities and decreased selectivities of the membranes.

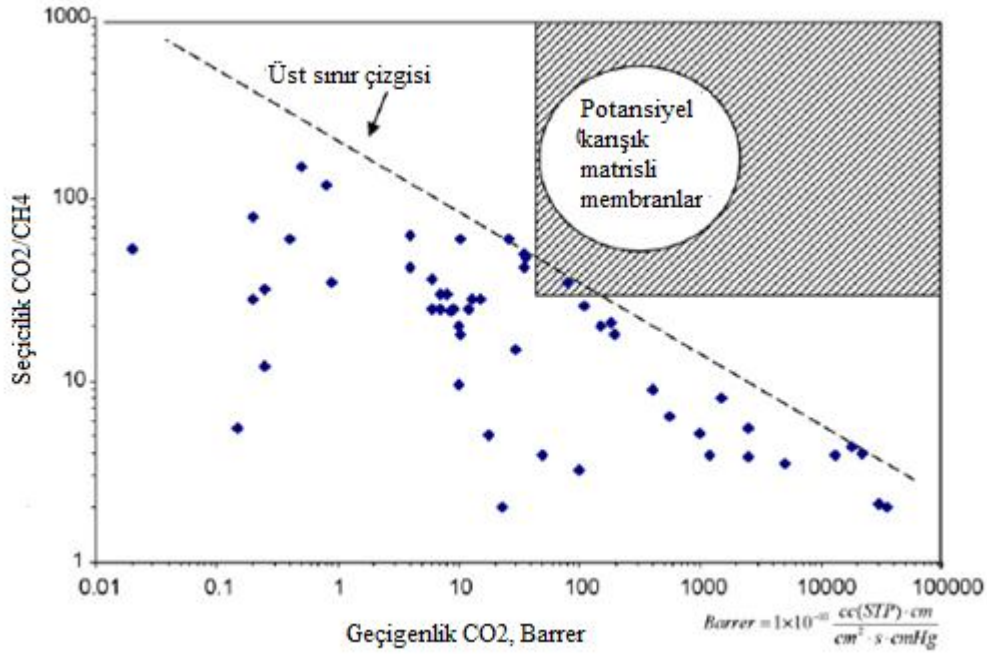
1. GİRİŞ ve AMAÇ

Günümüzde endüstriyel gelişmelere paralel olarak geleneksel ayırma proseslerine alternatif olabilecek yeni teknolojilerin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır. Membran teknolojisi düşük enerji tüketimi, hibrid ayırma proseslerine uyumu, özel koşullar gerektirmemesi, kurulumunun basit oluşu ve az yer kaplaması gibi avantajlarıyla alternatif teknolojiler arasında göze çarpmaktadır.

Son 25 yılda membran esaslı gaz ayırma prosesleri geleneksel ayırma proseslerine önemli bir alternatif teknoloji haline gelmiştir. Membranlarla gaz ayırma, karışımdaki bir veya daha fazla bileşenin bir itici güç altında seçici geçirgen membranın bir yüzeyinden diğerine taşınması ve bu şekilde karışımdan ayrılması prensibine dayanmaktadır. Ticari uygulamalarda gaz ayırma membranlarının yüksek seçicilik, geçirgenlik, mekanik ve ısıl direnç göstermesi arzu edilmektedir. Yüksek seçicilik ürün saflığı, yüksek geçirgenlik ise proses verimi açısından büyük önem taşımaktadır. Membran malzemesi olarak genellikle yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip amorf polimerler kullanılmaktadır. Endüstriyel alanda önem taşıyan gaz ayırma uygulamalarından birisi de doğalgazın saflaştırılmasıdır. Doğal gazın yapısında çıkarıldığı kaynağa göre miktarları değişen safsızlıklar bulunmaktadır ve kullanım öncesinde bunların uzaklaştırılması gerekmektedir. Doğal gaz içeriğindeki en önemli safsızlık karbondioksittir. Karbondioksit korozyon etkisinden dolayı boru hatlarında korozyona yol açmakta, çevre kirliliğine neden olmakta ve gazın ısıl değerini düşürmektedir. Dolayısıyla doğalgazın kullanımı öncesinde içindeki karbondioksitin asıl bileşen olan metandan ayrılması çok önemli bir işlemdir. Bu doğrultuda gaz ayırma membranlarıyla CO_2/CH_4 ayrımı önemli bir çalışma konusudur.

Ticari öneme sahip ayırma uygulamalarındaki gaz çiftleri için, var olan membran polimerlerinin seçicilik ve geçirgenlik özelliklerini gösteren bir grafik ve bu grafik üzerinde tanımlanmış bir üst sınır doğrusu bulunmaktadır [1]. Robeson Grafiği olarak adlandırılan bu grafik Şekil 1.1'de CO_2/CH_4 gazları için verilmiştir. Grafikte görülen üst sınırın üstüne çıkabilecek membran malzemelerinin üretilmesi

doğalgazın saflaştırılmasında membran teknolojisinin kullanılabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır



Şekil 1.1 : CO₂/CH₄ ayırımı için Robeson Grafiği [2].

Polimerlerin gaz ayırma özelliklerinin geliştirilebilmesi için uygulanan yöntemlerden birisi polimer matrisi içerisine zeolit ve karbon gibi moleküler elek ve adsorban malzemelerin katılmasıdır. Moleküler elekler üstün ayırma özellikleri olmasına karşın geniş yüzey alanlarında ekonomik olarak üretilemediklerinden ticari uygulamalarda membran malzemesi olarak kullanımları henüz mümkün olmamıştır. Karışık matris membranlarla, moleküler elek malzemelerin üstün taşınım özellikleriyle polimerik malzemelerin işlenebilirlik özelliklerinin bir araya getirilmesi hedeflenmektedir. Literatürde bulunan inorganik malzeme katkılı polimerik membran çalışmalarında üstün boyut ve Şekil seçici özelliklerinden dolayı genellikle zeolitler tercih edilmektedir. Karışık matrisli membranlarda karşılaşılan en önemli sorun zeolit ile polimerik malzeme arasındaki zayıf yapışmadır. İnorganik zeolit ile organik polimer birbirine yeterince iyi tutunmamakta ve iki yapı arasında ara yüzey boşlukları oluşmaktadır. Gaz karışımı bu ara yüzey boşluklarından rahatlıkla geçtiğinden ayırma sağlanamamaktadır. Literatürde bu sorunun giderilmesi için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Zeolit ile polimer arasında etkileşimi arttıracak düşük molekül ağırlıklı madde ilavesi bunlardan birisidir. Uyumlaştırıcı

olarak adlandırılan bu maddeler zeolit ile polimer arasındaki etkileşimi arttırarak, iki yapının birbirine tutunmasını sağlayarak ara yüzeydeki boşluk sorununa etkili bir çözüm getirmektedir. Öte yandan bu üç bileşenli karışık matrisli membranlarda uyumlaştırıcının polimer matrisinde yaptığı serbest hacim değişimlerinden dolayı gaz geçirgenliklerinde düşüş meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak geçirgenliği düşük olan polimerik malzemelerle hazırlanan karışık matrisli membranlarda uyumlaştırıcı kullanımı düşük olan geçirgenliklerin daha da düşmesine yol açtığından ticari kullanıma uygun membranlar elde edilememektedir. Poliimidler diğer gaz ayırma membran malzemelerine kıyasla yüksek ısıl kararlılık, kimyasal direnç ve üstün mekanik özelliklere sahip olmalarıyla membran esaslı gaz ayırma alanında büyük dikkat çekmektedir. Son yıllarda poliimidler özellikle aromatik poliimidler üzerine birçok çalışma yapılmakla beraber ticari uygulamalarda kullanılabilecek yüksek seçici geçirgenliğe sahip poliimid membranlar elde edilememiştir. 4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik dianhidrid (6FDA) bazlı poliimidler oldukça yüksek geçirgenlik ve makul seçicilik değerlerine sahiptir. 6FDA-DAM poliimidi ise yüksek geçirgenliğe sahip olmakla beraber seçiciliği oldukça düşük olan bir poliimiddir. Bu poliimidle hazırlanacak üç bileşenli membranlarda (zeolit-uyumlaştırıcı-polimer) geçirgenliklerde makul düşüşlerle beraber yüksek seçiciliklerin elde edilmesi ve ticari bölgeye girebilecek membran malzemelerinin üretilmesi mümkün olabilir.

Bu çalışmada amaç doğal gaz saflaştırmada kullanılacak yüksek seçici geçirgenliklere sahip zeolit ve uyumlaştırıcı katkılı 6FDA-DAM bazlı üç bileşenli karışık matrisli membranların hazırlanmasıdır. Zeolit olarak SAPO-34, uyumlaştırıcı olarak 2,4,6-triaminoprimidin (TAP) seçilmiştir.

Çalışma kapsamında 6FDA-DAM poliimidi sentezlenmiş ve karakterize edilmiş, zeolit ve uyumlaştırıcı katkılı üç bileşenli karışık matrisli membranlar hazırlanmış, ısı, yapısal ve ayırma özellikleri belirlenmiştir. Farklı uyumlaştırıcı katkı oranlarında membranlar hazırlanarak uyumlaştırıcı etkisi incelenmiştir. Polimerik membranlarda gaz taşınımının bağlı olduğu önemli faktörlerden birisi de membran hazırlamada kullanılan çözücüdür. Çözücünün özellikleri ve uzaklaştırılma yöntemi membran oluşumu sırasında polimer zincirinde farklı hareketlere ve bağlanmalara yol açabilmektedir. Dolayısıyla kullanılan çözücü ve buharlaşma sonunda membran

içinde kalan çözücü miktarı membranın son özelliklerini değiştirebilmektedir. Dolayısıyla bu çalışmada membranların gaz taşınım ve diğer özelliklerine çözücü etkisinin incelenmesi de hedeflenmiştir. Aynı zeolit, polimer ve uyumlaştırıcı içeriğine sahip membranlar farklı çözücüler kullanılarak ve farklı kurutma sıcaklıklarında hazırlanarak membran içerisinde kalan çözücünün membran özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), ısıl davranımları ise Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ile ölçülmüştür. Membranların yapısal analizleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Membranların CO₂/CH₄ gaz çifti için saf gaz geçirgenlik katsayıları ölçülmüş ve ideal seçicilikleri hesaplanmıştır.

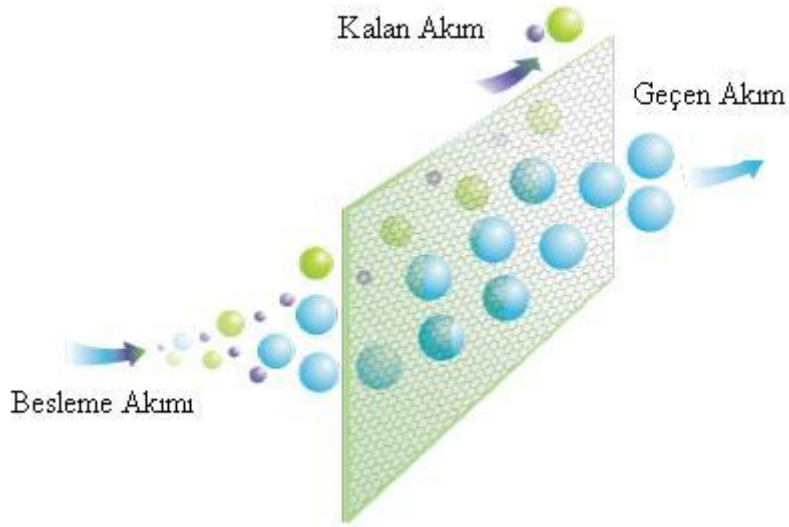
Tezin organizasyonu şu Şekilde yapılmıştır: Bölüm 2’de membran esaslı gaz ayırma, doğal gazın saflaştırılması, poliimidler, inorganik malzeme ve uyumlaştırıcı katkılı karışık matris membranlar ve polimerik membranlarda gaz taşınımına çözücü etkisi hakkında literatür araştırması sunulmuştur. Bölüm 3’te deneysel çalışmanın detayları verilmiştir. Deneysel sonuçların sunulması ve tartışılması Bölüm 4’te, elde edilen vargılar ve ilerideki çalışmalar için öneriler ise Bölüm 5’te yer almaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Membran Esaslı Gaz Ayırmaya Genel Bakış

Dünya çapında kimya endüstrinin hızlı gelişimiyle birlikte yeni ve verimli ayırma proseslerinin geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır. Membran teknolojisi geleneksel ayırma proseslerine alternatif olarak ortaya çıkmıştır.

En genel tanımıyla membran, iki faz arasında yer alan seçici geçirgen bir bariyer malzemedir. Bu bariyer karışımdaki bir ya da birden fazla bileşenin bir itici güç yardımıyla diğer yüzeye taşınmasına izin verirken diğer bileşenleri engellemektedir. İtici güç basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkları olabilmektedir [3].



Şekil 2.1: Membran esaslı gaz ayırma prosesinin şematik gösterimi.

Membran teknolojisi gelişmekte olan bir teknoloji olmakla beraber birçok akademik disiplinle ilgili olması nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca diğer ayırma prosesleriyle kıyaslandığında membran proseslerinin düşük enerji tüketimi, kolay kapasite arttırımı, sürekli ayırma, hibrid kullanımlarda diğer ayırma işlemlerine kolay uyum, katkı maddesi istememesi ve özel koşullar gerektirmemesi gibi avantajları bulunmaktadır [3]. Belirli ayırma uygulamaları için membran seçimi

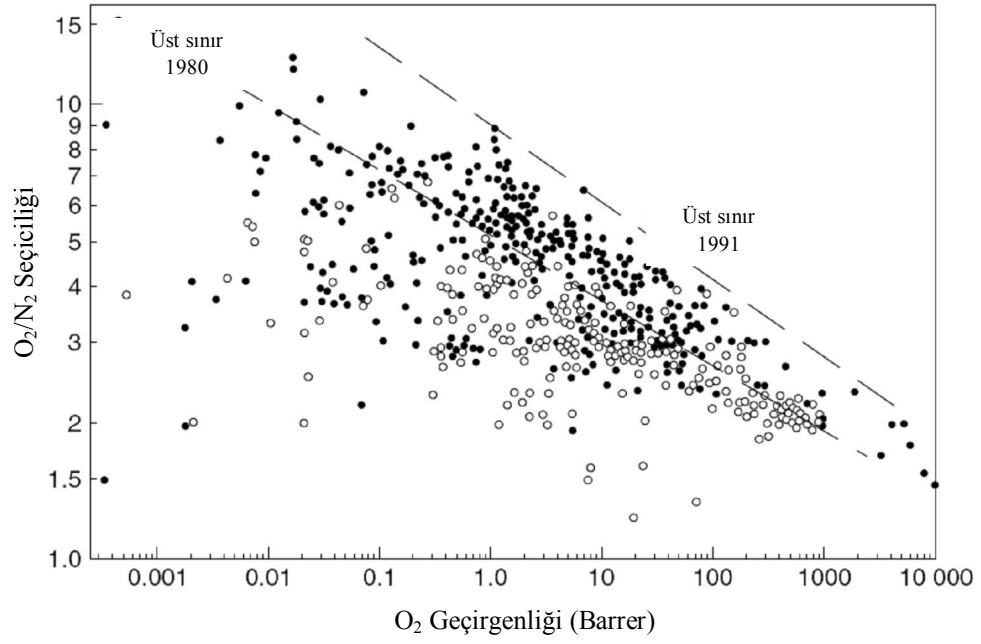
birçok faktöre bağlı olmakla beraber genel olarak kararlılık, proses şartlarına dayanıklılık ve verimlilik tüm ticari ayırma proseslerinde istenilen şartlardır [4].

Gaz ayırma uygulamalarında yüksek geçirgenlik ve seçicilik özellikleri gösteren membranlar tercih edilmekte ve gözenekli bir kalın tabaka tarafından desteklenmiş, ince ve yoğun bir tabakadan oluşan asimetric membranlar kullanılmaktadır. Gaz ayırma membranlarında seçicilik, geçirgenlik ve kararlılık en önemli parametrelerdir. Günümüzde membranların kullanıldığı endüstriyel gaz ayırma prosesleri Çizelge 2.1’de verilmiştir [5].

Çizelge 2.1: Gaz ayırma membranlarının kullanım alanları [5].

Gaz Ayırma	Kullanım Alanı
O ₂ /N ₂	Oksijen zenginleştirme, inert gaz üretimi
H ₂ /Hidrokarbon	Hidrojen geri kazanımı
H ₂ / N ₂	Amonyak üretimi
H ₂ / CO	Sentez gazı oranı ayarlaması
CO ₂ /Hidrokarbon	Asit gaz uygulamaları
H ₂ O/Hidrokarbon	Doğal gaz dehidrasyonu
H ₂ S/Hidrokarbon	Asit gaz uygulamaları
He/Hidrokarbon	Helyum ayırma
He/ N ₂	Helyum geri kazanımı
Hidrokarbon/Hava	Hidrokarbon geri kazanımı, çevre kirliliği kontrolü
H ₂ O/Hava	Havanın dehidrasyonu

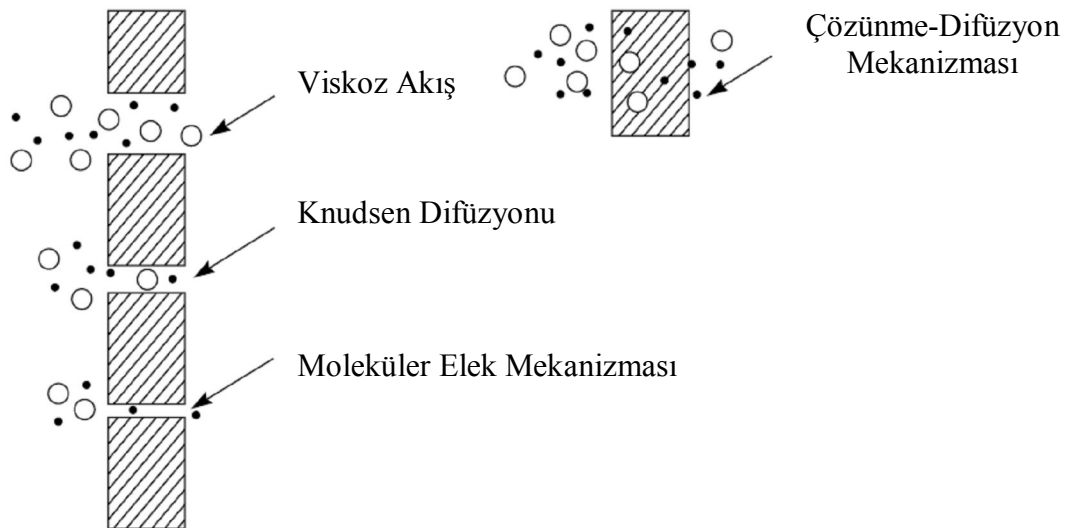
Gaz ayırma membranı olarak genellikle yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip amorf polimerler kullanılmaktadır. Bu tip polimerler kauçuksu polimerlere kıyasla daha iyi geçirgenlik/seçicilik özellikleri sağlamaktadır. Camsı faz kauçuksu faza göre daha düzenli bir matris yapısına sahiptir. Ayrıca yüksek gaz basınçlarında daha iyi bir taşınım performansı sergilemektedir [6]. Polimerik gaz ayırma membranlarının geçirgenlikleri ile seçicilikleri arasında ters orantı bulunmaktadır. Ticari önemi olan gaz çiftleri için 1991 yılında Robeson tarafından geçirgenlik değerlerine karşılık seçicilik değerlerini gösteren bir grafik hazırlanmış ve bu grafik üzerinde doğrusal bir üst sınır çizgisi belirlenmiştir [1]. Robeson grafiği olarak adlandırılan bu geçirgenlik/seçicilik grafiklerinde üst sınırın üzerine çıkan polimerik malzemeler üretmek membran çalışmalarında temel hedeftir. Şekil 2.2’de O₂/N₂ ayırımı için Robeson grafiği örnek olarak verilmiştir [7].



Şekil 2.2 : O₂/N₂ ayrımı için Robeson grafiği [7].

2.2 Membranlarda Gaz Taşınımı

Membranlarda gaz taşınımı, viskoz akış, Knudsen difüzyonu, çözünme-difüzyon mekanizması ve moleküler elek difüzyonu olmak üzere dört Şekilde gerçekleşmektedir. Çözünme-difüzyon mekanizması yoğun membranlar için diğerleriyle gözenekli membranlar için geçerlidir.



Şekil 2.3 : Membranlarda gaz taşınım mekanizmaları [7].

Membranın gözenek boyutu 10 µm'den büyük olduğunda gaz molekülleri birbirleriyle çarpışarak viskoz akış oluşturmakta ancak herhangi bir ayırım gerçekleşmemektedir. Gözenek boyutu 0.1 µm'den küçük olduğunda gaz molekülleri birbirlerine değil gözenek duvarlarına çarparak Knudsen akışına sebep olurlar. Bu mekanizmada gaz ayırımı gerçekleşmekle beraber seçicilik ticari uygulamalara yetmeyecek kadar düşüktür. Moleküler elek mekanizmasında ise ayırma en küçük boyuttaki molekülün difüzyon hızına dayanır. Membranın gözenek boyutu ayrılacak gaz çiftlerinin molekül boyutlarının arasında bir değerde ise moleküler elek ayırımında yüksek seçicilik değerlerine ulaşmak mümkündür [8].

Polimerik yoğun film membranlarda gaz ayırımı çözünme-difüzyon mekanizmasına göre gerçekleşmektedir. Bu mekanizmaya göre gaz molekülleri öncelikle membran yüzeyinde çözünmekte yani membran malzemesi tarafından adsorplanmaktadır. Daha sonra polimer zincirlerinin arasında bulunan boşluklardan membran boyunca difüze olarak membranın alt tarafında desorplanmakta ve ürün tarafına geçmektedir. Gazların yoğun membranlarda taşınımı bu mekanizmayla açıklanmakta ve geçirgenlik aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir;

$$P_A = D_A S_A \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1 gereğince A gazının bir membran içerisindeki geçirgenlik katsayısı (P_A), bu gazın difüzyon katsayısı (D_A) ile çözünürlük katsayısının (S_A) çarpımına eşittir. Difüzyon katsayısı membrandan geçen gaz molekülünün ne kadar hızlı geçtiğini göstermektedir ve gözenek boyutu, polimer serbest hacmi, zincir esnekliği ve polimer-molekül etkileşimi gibi parametrelere bağlıdır. Örneğin düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan polimerlerin zincir hareketliliği yüksek olduğundan daha büyük değerlerde difüzyon katsayısına sahiptirler [9]. Difüzyon katsayısı, gazların kinetik çapı arttıkça sürtünmenin artmasıyla azalmaktadır [10]. Çözünürlük katsayısı ise membranda adsorplanan madde miktarını vermektedir ve membrandan geçen maddenin yoğunlaşabilmesine, polimer-molekül etkileşimine, serbest hacim miktarına ve dağılımına bağlıdır [11]. İdeal sistemlerde çözünürlük konsantrasyondan bağımsızdır ve Henry kanunu ile açıklanır [12];

$$C = k_d p \quad (2.2)$$

Bu davranış kauçuksu polimerler için geçerli olmakla beraber camsı polimerlerde adsorpsiyon izotermi doğrusal olmadığından Henry ve Langmuir olmak üzere ikili adsorpsiyon mekanizmasıyla açıklanmaktadır [3]. İkili adsorpsiyon mekanizmasına göre polimerin yoğun bölgelerinde Henry adsorpsiyonu gerçekleşirken polimer matrisinde bulunan moleküler düzeydeki boşluklarda ise Langmuir adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Bu durumda membranda adsorplanan madde miktarı Henry (C_d) ve Langmuir (C_h) bölgelerinde adsorplanan gaz miktarlarının toplamına eşittir ve aşağıdaki eşitlikle açıklanır;

$$C = C_d + C_h = k_d p + \frac{C'_h b p}{1 + b p} \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3'te k_d Henry sabitini, b boşluk afinite sabitini ve C'_h doygunluk sabitini göstermektedir.

Membranın gaz karışımlarını ayırabilme performansı seçicilikle ifade edilmektedir. Eşitlik 2.4'te görüldüğü gibi ideal seçicilik ayrılacak gaz çiftlerinin geçirgenliklerinin birbirine oranı olarak tanımlanmıştır.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (2.4)$$

Gazların polimer içindeki hareketi bir enerji prosesidir ve difüzyon ve çözünürlük sabitlerinin sıcaklıkla ilişkisi ise Arrhenius denklemi ile belirtilmektedir;

$$D = D_0 e^{E_d / RT} \quad (2.5)$$

$$S = S_0 e^{\Delta H_s / RT} \quad (2.6)$$

Sıcaklık artışı gazların difüzyonunu aktivasyon enerjilerinin pozitif olması nedeniyle ($E_d > 0$) arttırmaktadır. Gazlar için ise çözünürlük yani adsorpsiyon ekzotermik bir prosestir ($\Delta H_s < 0$) ve bu nedenle sıcaklık arttıkça çözünürlük bütün gazlar için düşmektedir. Geçirgenliğin çözünürlük ve difüzyona bağlı olması ve $E_p = E_d + \Delta H_s$ in pozitif olması nedeniyle sıcaklık arttıkça geçirgenlik artmaktadır [13]. Gaz geçirgenliklerinin sıcaklıkla ilişkisi ise aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir;

$$P = P_0 e^{E_p / RT} \quad (2.7)$$

Basıncın gaz taşınım özelliklerine etkisi incelendiğinde, basınç arttıkça difüzyon katsayısı artarken, adsorpsiyon katsayısının düştüğü görülür. Wang [14] tarafından poliimid membranlarla O₂, N₂, CO₂, CH₄ gazları ile yapılan çalışmalarda difüzyondaki artışın CO₂ gazı için diğer gazlardan daha fazla olduğu ortaya çıkmış, bunun nedeni olarak da yüksek basıncın polimer ile CO₂ arasındaki polarite etkileşimlerini azaltması gösterilmiştir. Wang difüzyon katsayısının basınç artışı ile artmasını Koros ve Paul [15] tarafından geliştirilen tutuklanma (immobilizasyon) teorisi ile açıklamıştır. Bu teoriye göre, düşük basınçlı ortamlarda gaz Henry bölgelerine kıyasla Langmuir bölgelerinde daha kolay adsorplanmaktadır. Ancak basınç artışı ile Langmuir bölgelerinin doygunluğa ulaşmasından dolayı bu durum tersine dönmektedir. Tutuklanma teorisine göre Henry bölgelerinde adsorplanan gaz moleküllerinin daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olmasının basınç artışının difüzyonu arttırmasına neden olduğu belirtilmiştir. Wang ve arkadaşları tarafından poliimidlerle yapılan çalışmada basınç artışının en fazla CO₂ gazının çözünürlük katsayısında düşüşe sebep olduğu belirlenmiştir [16].

2.3 Doğal Gazın Saflaştırılmasına Genel Bakış

2.2.1 Doğal gazın yapısı ve özellikleri

Fosil bir yakıt türü olan doğal gaz, büyük oranda metan ve daha az oranda etan, bütan, propan ve karbondioksitten oluşmaktadır. Doğal gaz diğer fosil yakıtlara kıyasla çok daha temiz yanmaktadır. Isıtma, soğutma, elektrik üretimi ve birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Yandığı zaman diğer fosil yakıtlara oranla çok daha az oranlarda sera gazı etkisi yarattığından çevresel açıdan kullanımı çok daha çekicidir [17]. Doğal gaz günümüzde dünya enerji ihtiyacını karşılayan başlıca bileşenlerdendir. Tüketimi BTU (British Thermal Unit; 1 BTU=1055 joule) temelinde kömür tüketimine eşit olmakla beraber dünyada ticari enerji ihtiyacının %23'ünü karşılamaktadır [18]. Doğal gaz bileşimi çıkarıldığı kaynağa göre değişmektedir. Doğal gaz kaynaklarında bulunan başlıca safsızlıklar karbondioksit, su buharı, hidrojen sülfür ve azottur. Bu bileşenler koroziftir. Ayrıca hidrojen sülfür zehirlidir [17]. Tabiatta bulunduğu haliyle doğal gaz kaynakları büyük oranda metan içermekle beraber safsızlık oranları %30'a kadar çıkabilmektedir [19]. Doğal gaz içeriğinde metan yüzdesi ne kadar fazlaysa gaz o kadar saftır. Dolayısıyla doğalgazın da diğer

fosil enerji kaynakları gibi kullanım öncesinde saflaştırılması gerekmektedir. Elde edildiği kaynakta bulunan ve ticari kullanım için istenilen doğal gaz bileşenlerinin oranları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Doğal gaz bileşenlerinin elde edildiği kaynakta bulunan ve kullanım için istenilen miktarları

Bileşen	Kaynak Miktarı	Ticari 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
C ₆ ve yükseği	%0.5-1	%0.5-1
N ₂	~%1-4	<%4
H ₂ S	<100 ppm	<4 ppm
H ₂ O	Buhar	<100 ppm

Doğal gaz içindeki inert gazların ve asit gazlarının uzaklaştırılması çok önemlidir. Kükürt bileşikleri ve karbondioksit yüzdesi fazla olduğunda nakil hatları borularında korozyon meydana gelecektir. Bu durumdan kaçınmak için bu safsızlıklar uzaklaştırılmalıdır. Ayrıca karbondioksit ve azot gazlarının her ikisi de ısı değeri olmayan inert gazlar olarak kabul edilebilir [20]. Doğal gaz içerisinde bulunan ve safsızlık yaratan bileşenlerden en önemlisi karbondioksittir. Doğal gazın ısı değerini azaltmasına ilave olarak gazın sıkıştırılma maliyetini arttırmakta ve suyla reaksiyona girerek koroziv karbonik asit oluşumuna yol açmaktadır [21]. Karbondioksitin uzaklaştırılmasıyla doğal gazın kalorifik değeri ve taşınabilirliği artmaktadır [22].

2.3.2 Doğal gazın saflaştırılmasında kullanılan güncel teknolojiler

Ham doğal gaz içeriğinde bulunan maddelerin oranları geniş bir aralığa sahiptir. Buna karşılık kullanılan doğal gazın bileşimi oldukça sıkı bir şekilde kontrol edilmektedir. Dolayısıyla kaynaklarından çıkarılan tüm doğal gazların gerekli bileşimi sağlamaları için bazı uygulamalardan geçmesi gereklidir. Çıkarılan ham doğal gazın yaklaşık %20’si dağıtım öncesinde çok kapsamlı ön işlemlerden geçmektedir [18]. Karbondioksit ve hidrojen sülfür amin çözeltileri veya membranlarla uzaklaştırılabilmektedir. Uygulanacak teknolojinin seçimi gaz bileşimine bağlıdır [17].

Geleneksel olarak asit gazlarının ve suyun uzaklaştırılması için amin absorpsiyonu kullanılmaktadır. Bu proseste ham doğal gaz bir amin çözücüsünden geçirilmektedir.

Safsızlıklar bu çözücüde çözünmekte yada reaksiyona girerek alıkoyulmaktadır [19]. En yaygın kullanılan absorpsiyon çözücülerini monoetanolamin ve dietanolamin gibi alkanolaminlerdir [23]. Amin absorpsiyonu karbondioksit uzaklaştırma işleminde çok etkili bir yöntem olmakla beraber prosesin geniş alan gerektirmesi, fazla enerji tüketimi gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca atık kimyasalların yok edilmesi gerekmektedir [21]. Tekrar kullanılabilen bir düzeneğe sahip olmaması ve işletim masraflarının yüksek olması bu prosesin diğer dezavantajlarıdır. Bunlara karşılık besleme akışı hızlı ve basıncı düşük olduğunda ekonomik yönden membranlardan daha üstün bir yöntemdir [24]. Amin uygulamalarının en önemli avantajı ise ticarileşmiş bir teknoloji olması ve hidrokarbon kaybının hemen hemen ihmal edilebilir düzeyde olmasıdır [22].

Membran prosesleri az yer kaplayan, kullanımı kolay ve çevreye zararı olmayan proseslerdir. Bu özellikleriyle doğal gaz saflaştırma alanında oldukça çekici bir alternatif teknoloji olarak ortaya çıkmaktadırlar [21]. Membranlar, absorpsiyon gibi ayırma proseslerine göre birçok avantaja sahiptir. Membran temelli ayırma sistemleri geleneksel proseslere göre çok daha az enerji harcamaktadır. Camsı ve boyut seçici polimerik membranların CO_2 , H_2S ve su buharı geçirgenliği CH_4 ve hidrokarbon geçirgenliğinden çok daha yüksektir. Dolayısıyla membrandan geçemeyen akımda, boru hatlarında dağıtım için gerekli olan basınçtan önemli bir kayıp vermeden metan elde edilmektedir. Membran üniteleri modüler olduğundan kapasiteye göre esnek olarak kullanılabilirler. Daha yüksek kapasitelere çıkıldığında ilave membran üniteleri sisteme kolaylıkla eklenebilmektedir. Ayrıca membran sistemlerinin deniz üzerindeki platformlara kurulması da mümkündür. Bu şekilde kuyudan çıkarılan doğal gaz dağıtım öncesinde bu platform üzerinde saflaştırılmaktadır. Dolayısıyla boru hatlarında CO_2 ve H_2S gazlarına dayanabilecek pahalı malzeme kullanımına gerek kalmamaktadır. Ayrıca doğal gazın çıkarıldığı kaynaktan saflaştırılma işlemleri için taşınımı söz konusu olmadığından daha küçük boru hatları kullanılabilen ve malzeme ve pompalama maliyeti düşürülmektedir [18]. Bunlara ilave olarak amin absorpsiyon tesisleri prosesin boyutundan ekonomik olarak çok etkilenmektedir. Gaz akış hızının azalmasıyla proses maliyeti büyük oranda artmaktadır. Membran sistemlerinde ise membranlarla ayrılamayan bileşenleri ayırmak için ön filtre sistemlerinin kullanılması mümkündür [19].

Plastizasyon polimerik membranların gaz ayırma alanındaki en büyük sorunlarından biridir. Plastizasyon temel olarak membran içerisinde geçen gazın çözünerek membranda oluşturduğu şişme durumudur. Bu durum polimerin serbest hacmini dolayısıyla zincir hareketliliğini artırır. Yüksek besleme basıncına sahip akımlarda CO₂ gibi gazların etkisiyle meydana gelen plastizasyon diğer gazlarında geçişini kolaylaştırmakta ve seçicilik düşmektedir [25]. Ticari uygulamalarda proses kararlılığı çok önemli bir parametre olduğundan plastizasyon çok önemli ve membran kullanım alanlarını kısıtlayan bir problemdir.

Membran sistemlerinin gelişimi devam etmesine rağmen bu teknoloji amin teknolojisiyle rekabet etmek zorundadır. Membranların birçok avantajına rağmen amin uygulamaları hala bu alanda tercih edilen prosestir ve bu geleneksel yöntemle alışkın olan doğal gaz saflaştırma alanında membran sistemlerinin kendine yer bulması ancak yüksek performanslı membranların geliştirilmesi ile mümkün olabilecektir. Çizelge 2.3'te amin absorpsiyonu ve membran sistemlerinin kıyaslanması verilmiştir [26].

Çizelge 2.3 : Amin ve membran proseslerinin kıyaslanması [26].

Faktör	Amin Sistemleri	Membran Sistemleri
İşletme Sorunları		
Hidrokarbon kaybı	Çok düşük	Koşullara bağlı
Düşük CO ₂ oranlarında kullanım	Evet (ppm derecesine kadar)	Hayır (%2'nin altında zor)
Enerji tüketimi	Ortalama ile yüksek arasında	Düşük
İşletme maliyeti	Orta	Düşük veya orta
Bakım maliyeti	Düşük veya orta	Düşük
Proses kolaylığı	Görel olarak orta	Görel olarak kolay
Çevreye etkisi	Kompleks	Düşük
Sermaye Sorunları		
Ön işlem maliyetleri	Düşük	Düşük veya orta
Geri dönüşüm	Kullanılmamaktadır	Koşullara bağlı
Yerinde kurulum süresi	Uzun	Orta
Kullanıma hazır olma süresi	Büyük sistemler için uzun	Orta

2.4 Poliimidler

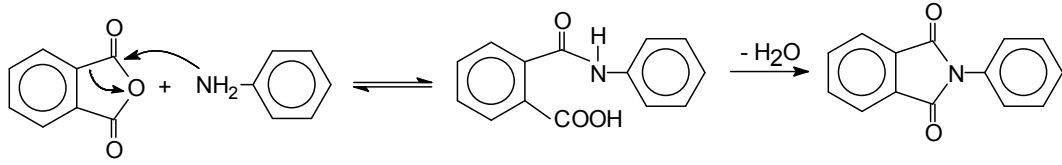
Doğal gaz saflaştırma uygulamalarında kullanılan birçok membran malzemesi (polimerler, moleküler elekler, seramikler vb.) olmasına rağmen polimerik

membranlar maliyet ve proses avantajlarıyla en dikkat çekici seçenektir [21]. Polimerik membranlar, yüksek ayırma verimleri; düşük maliyetleri ve kolay işlenebilirlikleri ile etkili bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Yüksek seçici geçirgenliğe sahip polimerik membranların geliştirilmesi oldukça dikkat çekici bir konudur [27]. Geleneksel olarak asit gazlarının membranlarla uzaklaştırılmasında selüloz asetat ya da poliiimid gibi camsı polimerler kullanılmaktadır [19]. Tipik operasyon şartlarında selüloz asetatın CO_2/CH_4 seçiciliği 12–15 arasında değişmekle beraber düşük besleme basınçlarında 30'a çıkmaktadır. Seçici geçirgenlikteki azalma CO_2 ve ağır hidrokarbonların plastizasyon etkisine bağlıdır [28].

Poliimidler, üstün termal, kimyasal ve mekanik özelliklerinin yanı sıra film oluşturabilme özellikleriyle de membran malzemesi olarak dikkat çekmektedir [29]. Poliimidlerin dielektrik sabitleri düşüktür. Öte yandan poliimidlerin şişme ve plastizasyonla ilgili problemleri bu malzemelerin gaz ayırma alanındaki uygulamalarını kısıtlamaktadır. Besleme akımındaki CO_2 polimer matrisinin şişmesine ve beslemedeki diğer türlerinde geçirgenliklerinin artmasına yol açmaktadır. Dolayısıyla poliimid membranların seçicilikleri azalmaktadır [30].

2.4.1 Poliimid sentezi

Poliimidler bir dianhidrit ile diaminin dipolar aprotik çözücü ortamında reaksiyonu ile poliamik asit oluşturulması ve bu poliamik asitin dehidratasyonu ile sentezlenmektedir. Literatürde bulunan poliimid sentezi yöntemlerinde poliamik asit oluşumu farklılık göstermemektedir. Poliamik asit oluşumu sırasında amin grubundaki $-\text{H}$, dianhidrit grubundaki ester bağı açarak asit oluşturmaktadır. Poliimid aşamasında ise asit yapısındaki $-\text{OH}$ ile keton yapısındaki $-\text{H}$ ortamdan su şeklinde ayrılır ve bu şekilde siklodehidrasyon gerçekleşerek halkanın kapanması ve poliimid oluşumunun tamamlanması sağlanır. Şekil 2.3'te poliimid oluşum mekanizması verilmiştir. Bu reaksiyonun gerçekleştirilmesinde genel olarak üç farklı yöntem kullanılmaktadır.



Şekil 2.4 : Poliimid oluşum mekanizması

2.4.1.1 Isıl imidizasyon

Isıl imidleşme yönteminde poliamik asit uygun bir yüzey üzerinde ince bir film halinde döküldükten sonra 300-350°C sıcaklıklara ısıtılmaktadır. Bu ısıyla dehidrasyon sağlanarak C-N halkasının kapanması ve poliimid oluşumu tamamlanmaktadır.

Bu yöntemde siklodehidrasyon sırasında oluşan su ve ortamdaki hava, film dışına çıkabilmek için zamana ihtiyaç duyduğundan ısıtma prosedürü çok önemlidir [31]. İmidizasyon işlemi başlangıçta çözücü varlığı ve kısa zincir boyutundan dolayı hızlıdır. İmidizasyon derecesi ilerledikçe, polimerin camı geçiş sıcaklığı (T_g) artmakta ve T_g reaksiyon sıcaklığına yaklaştıkça zincir hareketliliğindeki düşüşten dolayı imidizasyon hızı yavaşlamaktadır [32]. Isıtma prosedürü daimin ve dianhidritin türüne bağlı olmakla beraber zincir hareketliliğinin, azot ve karbonil asit grubu arasındaki nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu için gerekli olduğuna inanılmaktadır. Öte yandan çözücü azalışıyla filmin viskozitesi artmaktadır ve kalan çözücü filmin plastizasyonu için önemlidir [33].

Plastizasyon imidizasyonu sağlayan zincir hareketliliğinin gerçekleşmesi için gereklidir [33]. Isıl imidizasyon basit gibi gözükse bir reaksiyon olmakla beraber tam olarak anlaşılamayan noktaları bulunduğundan optimize edilmesi oldukça zor olan bir yöntemdir.

2.4.1.2 Kimyasal imidizasyon

Bu yöntemde poliamik asitin poliimide dönüşümü bir su çekme ajanı ve bir katalizör yardımıyla sağlanmaktadır. Genellikle kullanılan su çekme ajanları dipolar aprotik çözücü içerisinde asit anhidridlerdir. Asetik anhidrid, propiyonik anhidrid, n-bütrik anhidrid ve benzoik anhidrid kullanılan su çekme ajanlarına örnektir. Su çekme katalizörü olarak ise piridin ve trialkil aminler kullanılmaktadır [34]. Reaksiyonda

poliamik asit amin katalizörlüğünde asetik anhidridle tepkimeye girerek ara birleşik oluşturmaktadır. Daha sonra bu ara birleşikteki anhidrid karbonilin, amid azot atomu ile nükleofilik olarak yer değiştirmesinden imidler, amid oksijen ile yer değiştirmesinden ise izoimidler oluşmaktadır. Reaksiyonun başlangıcında izoimid oluşumu daha sonraki aşamalarında ise imid oluşumu hızlanmaktadır. Oluşan izoimidler halka kapanmasının tamamlanmasından sonra asetat iyonu katalizörlüğünde yavaşça imide dönüşmektedir [35].

2.4.1.3 Tek kapta çözelti imidizasyon

Tek kapta imidizasyon yönteminde poliamik asit oluşumunun gerçekleştirildiği reaktörde imidizasyon işlemi de tamamlanmaktadır. İmidizasyon aşamasında açığa çıkan su uygun bir çözücüyle azeotrop halinde ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. Sentez sırasında çözücü olarak genellikle N-Metilpirolidon (NMP), N,N-dimetilasetamid (DMAc) yada m-kresol kullanılırken azeotrop çözücüleri ise o-diklorobenzen, toluen yada ksilendir [31].

Bu yöntemde oda sıcaklığında uygun çözücüde poliamik asit oluşumu tamamlandıktan sonra halkanın kapanması için katalizör yerine ısı kullanılmaktadır. Çözelti azeotrop çözücüsünün kaynama noktasına kadar ısıtılarak halkanın kapanmasıyla açığa çıkan suyun azeotrop çözücüsüyle ortamdaki ayrılması sağlanmaktadır. İmidizasyon süresi için genellikle 24 saat yeterlidir. Ancak kullanılan monomerlerin reaktifliğine göre bu sürenin uzaması ya da kısalması mümkündür [33].

2.5 İnorganik Malzeme Katkılı Poliimid Membranlar

Günümüzde membran malzemesi tasarımında karşılaşılan en önemli sorunlardan biri var olan malzemelerin yeterince yüksek seçici-geçirgenliğe sahip olmamalarıdır. Zeolit gibi inorganik moleküler elek malzemeler bu sorunu çözmekle beraber kullanımları ekonomik değildir. Güncel üretim koşullarında seramik, cam, karbon ve zeolit membranların birim membran alanı başına maliyeti polimerik membran maliyetinin hemen hemen üç katıdır. Saf moleküler elek membranların yüksek maliyetleri büyük boyutlu proselerde bu malzemelerin alternatif olmasını engellemektedir. Karışık matrisli membranlar polimer ve moleküler elek

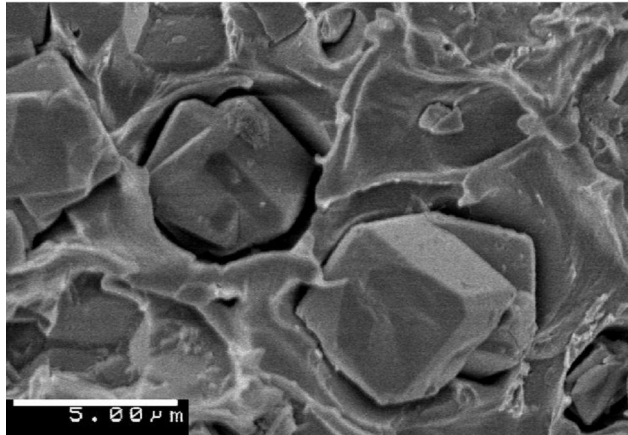
malzemelerin karışımıdır. Bu malzemeler polimer malzemelerin işlenebilirlik ve moleküler elek malzemelerin üstün ayırma özelliklerini bir araya getirmektedir [36].

Literatürde bulunan inorganik malzeme katkılı polimerik membran çalışmalarında üstün boyut ve Şekil seçici özelliklerinden dolayı genellikle zeolitler tercih edilmektedir. Bu özellikler sayesinde küçük moleküllerin zeolitlerden difüzyonu büyüklere oranla çok daha kolay bir Şekilde gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak zeolit katkılı polimerik membranların saf polimerik membranlara göre çok daha üstün bir ayırma performansı sergileyeceği düşünülmektedir. Zeolit katkılı polimerik membranlarda gaz geçirgenliği zeolit ve polimer özelliklerine, ikisi arasındaki etkileşime ve zeolit yükleme yüzdesine bağlıdır [37].

Katkılı polimerik membranlar üzerine yapılan ilk çalışmalarda kauçuksu polimerler kullanılmıştır. Sentetik zeolit eklenmesinin kauçuksu polimerlerin ayırma özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir [37]. Zeolit katkılı kauçuksu polimerik membranlarla ilgili ilk çalışma Jia ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Silikalit-1 katkılı polidimetilsiloksan (PDMS) membranların He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄ ve C₄H₁₀ geçirgenliklerini ölçtükleri çalışmalarında saf PDMS membranlara göre He, H₂, O₂ ve CO₂ geçirgenliklerinin arttığı N₂, CH₄ ve C₄H₁₀ geçirgenliklerinin ise azaldığı belirtilmiştir. Silikalit-1 zeolitinin, moleküler boyutu kendi gözenek boyutundan büyük olan gazlara karşı, moleküler elek rolü oynadığı sonucuna ulaşmışlardır [38]. Duval ve arkadaşları PDMS, eten-propen kauçuk (EPDM), ve nitril bütadien kauçuk (NBR) polimerlerinin gaz geçirgenliğine zeolit etkisini araştırmıştır. Silikalit-1, zeolit 13X ve zeolit KY'nin membranların ayırma performansını iyileştirdiği zeolit 3A, 4A ve 5A'nın ise etkisiz kaldığı görülmüştür. Bu durum, etkisiz kalan 3A, 4A, 5A zeolitlerinde absorbe olan gazların polimer faza çok yavaş difüze olmasına bağlanmıştır [39]. Tantekin-Ersolmaz ve arkadaşları [40] silikalit katkılı PDMS membranların çeşitli gaz geçirgenliklerini ölçtükleri çalışmalarında katkılı membranların geçirgenlik değerlerinin saf polimerik membranlara göre daha yüksek olduğunu ve silikalit boyutunun büyümesiyle geçirgenliklerin arttığını gözlemişlerdir. Zeolitlerin kauçuksu polimerlere eklenmesiyle seçici-geçirgenlik değerlerinde bazı gelişmeler görülmesine rağmen ticari uygulamalar için bu membranlar zayıf kalmaktadır. Bu nedenle son yıllarda karışık matris membran araştırmalarında camsı polimerlerin kullanımı artış göstermiştir.

Camsı polimerler, yüksek seçicilikleri ve üstün mekanik özellikleriyle endüstriyel gaz ayırma uygulamalarında daha yaygın olarak tercih edilmektedir. Poliasetilen, poly-trimethylsilyl propyne (PTMSP), poliamidler, poliimidler, poliarilatlar, polikarbonatlar, polisülfonlar, selüloz asetat ve polifenilen oksit gaz ayırma alanında sıklıkla kullanılan camsı polimerlere örnektir. Poliimidler diğer camsı polimerlere kıyasla daha yüksek seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip olduklarından membran malzemesi olarak en kapsamlı araştırılan polimerlerden biridir. Membranda daha yüksek kimyasal ve ısı kararlılık sağlayan mekanik özelliklere sahiptir. Ancak poliimidlerin geçirgenlik özelliklerini iyileştirmek için yapısal değişiklikler gerekmektedir [30].

Zeolit katkılı camsı polimerik membranların geçirgenlik özelliklerini zeolit ve polimerin türü kadar zeolit-polimer ara yüzey davranışları da etkilemektedir. Mahajan ve Koros [41], zeolit 4A katkılı Matrimid® membranlarla yaptıkları çalışmalarında katkılı membranların saf polimerik membranlara göre daha yüksek geçirgenliğe sahip olduklarını görmüşlerdir. Öte yandan seçicilik değerlerinde artış gözlenmemiştir. Bu sonuçlar polimer-zeolit ara yüzeyindeki zayıf bağlanmadan dolayı oluşan ara yüzey boşluklarına bağlanmıştır. Zeolit-polimer arasındaki boşluklar gaz difüzyonu için zeolitten daha az dirençli bir yol sağladığından gaz molekülleri bu boşluklardan geçmektedir. Dolayısıyla geçirgenlik artmaktadır. Bu morfoloji literatürde kafes içi elek terimiyle ifade edilmektedir. Oluşan yapı membranın geçirgenliğinin saf polimere göre çok daha yüksek seçiciliğinin ise düşük olmasına yol açtığından membran performansını düşüren ve istenmeyen bir durumdur.



Şekil 2.5 : Kafes içi elek yapısının SEM görüntüsü [42].

Duval ve arkadaşları [43], silikalit-1 katkılı selüloz asetat (CA), polisülfon (PSF), polieterimid (PEI) ve poliimid (PI) gibi camsı polimerlerle yaptıkları çalışmalarında saf polimerik membranlara kıyasla geçirgenliklerin artarken seçiciliklerin azaldığını yada değişmediğini gözlemişlerdir. Bu durum ara yüzey boşluklarına bağlanmıştır. Ara yüzey boşluklarının giderilmesi için zeolit-polimer uyumunun arttırılması için zeolit yüzeyini silan ajanlarıyla kaplamayı ya da membranı polimerin camsı geçiş sıcaklığında kurutmayı denemişler, geçirgenlik performansında az miktarda iyileşme elde etmişlerdir.

Husain ve Koros [44], zeolit HSSZ13 katkılı polieterimid karışık matris membranlarda zeolit yüzeyi modifikasyonu için iki farklı yöntem denemişlerdir. Silan ajanları kullanılarak elde edilen sonuçlara göre seçiciliklerde her hangi bir iyileşme elde edilememiştir. İkinci yöntemde ise hidrofilik zeolit yüzeyi hidrofobik organik moleküllü hidroksillerle kaplanmıştır. Bu şekilde hidrofobik poliimidle daha iyi bir yapışma sağlanacağı öngörülmüştür. Bu yöntemle seçicilik değerlerinde önemli artışlar elde edilmiştir.

Zeolit-polimer ara yüzey boşluklarının giderilmesi için uygulanan başka bir yöntem ilklemedir. İlkleme genel olarak zeolit yüzeyinin membran oluşturma işlemi öncesinde ince bir polimer tabakasıyla kaplanmasıdır [24,45]. Mahajan tarafından yapılan çalışmada zeolit 4A tanecikleri ince polimer tabakasıyla kaplanmıştır. İlkleme işlemiyle yapılan membranların saf polivinilasetat (PVAc) membranlara göre daha yüksek seçiciliklere sahip olduğu görülmüştür [46].

Polimer-zeolit etkileşiminin arttırılması için kullanılan bir diğer yöntem uyumlaştırıcı ilavesidir. Bu yöntem bir sonraki bölümde ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

2.5.1 İnorganik malzeme katkılı poliimid membranlarda uyumlaştırıcı kullanımı

Polimer yapısındaki sistematik değişikliklerle ya da kimyasal ön işlemlerle gelişmiş geçirgenlik-seçicilik dengesine sahip gaz ayırma membranları üretilmektedir. Polimer membranlara katkı maddelerin eklenmesiyle geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin düzenlenmesi dikkat çeken bir alternatiftir.

Düşük molekül ağırlıklı maddelerin camsı polimerlere eklenmesiyle daha esnek malzemeler elde edilmektedir. Bu gibi düşük molekül ağırlıklı maddelere plastize edici adı verilmektedir. Plastize ediciler polimerin camsı geçiş sıcaklığında sürekli bir düşüşe yol açmaktadır. Ancak bu düşüşle birlikte polimerin segmental hareketlerinde her hangi bir artış olmamaktadır. Bazı düşük molekül ağırlıklı maddeler ise polimerin bu segmental hareketlerini azaltmaktadır. Sıkılığın artması, darbe direncinin ve çekme geriliminin azalması bu durumu kanıtlayan ve plastizasyon etkisine ters düşen durumlardır. Dolayısıyla literatürde bu etkiye antiplastizasyon, bu etkiyi yaratan maddelere ise antiplastize edici maddeler adı verilmektedir [47]. Camsı polimerlere belirli yapılarda ve az miktarda düşük molekül ağırlıklı madde eklenmesiyle polimerin sıkılığı artmakta ve bu durum antiplastizasyon etkisi yaratmaktadır. Membran alanında antiplastizasyonla serbest hacim azaltılarak zincirler arası hareketlilik düşürülmekte ve seçicilik-geçirgenlik dengesi düzenlenebilmektedir [48].

Trevino ve Paul [49], polimerik membranlarda uyumlaştırıcı kullanımının seçici geçirgenlik değerlerine etkisini araştırmıştır. Düşük molekül ağırlıklı maddelerin polimerle karıştırılmasıyla elde edilen membranların serbest hacimdeki azalmaya bağlı olarak daha düşük geçirgenliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Katkılı membranların ısı davranışları incelendiğinde belirli bir uyumlaştırıcı miktarına kadar camsı geçiş sıcaklığında düşüş, miktar arttırıldığında ise faz ayrımı davranışı gözlenmiştir.

Vidotti ve arkadaşları [50], tarafından yapılan çalışmada düşük molekül ağırlıklı katkı maddelerinin PSF membranların taşınım özelliklerine etkisi incelenmiştir. Yapılan analizlerde ilave maddenin polimerin camsı geçiş sıcaklığında düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. Bu durum şu şekilde açıklanmıştır: kurutmayla çözücü uçurulurken polimerin makromolekül hareketleri yavaşlamakta ve bir noktadan sonra sabit kalmaktadır. Bu durum boşluklarda yüksek enerji donmalarına neden olmakta ve termodinamik açıdan dengede olmayan camsı faz oluşmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı madde eklendiğindeyse camsı yapı oluşurken yüksek enerji bölgeleri gevşemeye devam etmektedir. Çünkü ilave edilen maddenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) polimerden daha düşük hareketliliği ise daha fazladır. Başka bir deyişle katkı maddesi camsı fazın yoğunlaşmasını ve termodinamik dengeye kavuşmasını

sağlamaktadır. Bu durumda Tg düşüşüne neden olmaktadır. Aynı çalışmada elde edilen geçirgenlik sonuçlarına göre katkı maddesi polimerin serbest hacmini ve buna bağlı olarak geçirgenliğini azaltırken seçiciliğini arttırmıştır.

Trevino ve Paul [48], tarafından yapılan bir diğer çalışmada çeşitli ilave maddelerin PSF membranların taşınım özelliklerine etkisi incelenmiştir. İlave edilen maddeler seçici geçirgenliklerde önemli oranlarda artış sağlamıştır. Özellikle naftalin grubu içeren katkı maddelerinin PSF membranların seçiciliklerini büyük oranda arttırdığı, geçirgenlik değerlerinde ise ufak kayıplara neden olduğu belirlenmiştir. Az miktarda madde eklenmesiyle camsı polimerin sıklığının artırılıp, serbest hacminin azaltılıp antiplastizasyon etkisi yaratıldığı ve durumun seçici-geçirgenliklerde iyileşme sağladığı anlaşılmıştır.

Larocca ve Pessan [51], düşük molekül ağırlıklı madde katkılı PEI membranların özelliklerini inceledikleri çalışmalarında madde eklenmesiyle camsı geçiş sıcaklığının ve geçirgenlik değerlerinin düştüğünü belirlemişlerdir. Düşük molekül ağırlıklı maddelerin polimer özelliklerinde yaptığı değişimin kendi özelliklerine ve karışımındaki konsantrasyonlarına bağlı olduğunu az miktarda eklenmesinin antiplastizasyon etkisi yarattığını ancak miktarın artırılmasıyla bu etkinin plastizasyona dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Vidotti ve arkadaşları [52], katkı maddelerinin polietersülfon (PES) membranların taşınım özelliklerine etkisini incelemiştir. Katkı maddesinin polimerin elastik modülünü artırırken serbest hacim, camsı geçiş sıcaklığı ve su buharı geçirgenliğini düşürdüğü görülmüştür. Saf PES membrana kıyasla %30 oranında PNA (polinitroanilin) içeren membranların buhar geçirgenliklerinde %93'lük azalma belirlenmiştir.

Literatürde bazı çalışmalarda düşük molekül ağırlıklı maddeler polimer antiplastizasyonu amaçlı kullanımın yanında hibrid membranlarda inorganik malzemelerle polimerler arası etkileşimi arttırmak amacıyla uyumlaştırıcı olarakta kullanılmıştır. Wang ve Zhong [53], PI/SnO₂ karışık matrisli membranlarda inorganik ve organik faz arasındaki etkileşimi arttırmak için 3,5-diaminobenzoik asit (DABA) kullanmıştır. Bu fonksiyonel grubun iki faz arasında çapraz bağ yaptığı ve dolayısıyla camsı geçiş sıcaklığının arttığı görülmüştür. Karışık matrisli membranlar saf poliimid membranlara göre daha yüksek geçirgenlik göstermiştir. Ancak SnO₂

konsantrasyonunun artırılmasıyla geçirgenliklerde düşüş, seçiciliklerde artış belirlenmiştir. Şen ve arkadaşları zeolit 4A katkılı polikarbonat (PC) membranlarda ara yüzey yapışmasını pNA ilavesi ile sağlamışlardır. Çalışmada zeolit 4A %5-30, pNA ise %1-5 oranlarında değiştirilerek membranlar hazırlanmıştır. Karışık matrisli membranların saf polimerik membranlara göre daha yüksek seçici-geçirgenlik değerlerine sahip olduğu görülmüştür [54]. Yong ve arkadaşları zeolit katkılı poliimid membranlarda uyumlaştırıcı etkisini araştırmıştır. Zeolit 4A katkılı matrimid membranlarda uyumlaştırıcı olarak triaminoprimidin (TAP) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre katkılı membranların CO₂/CH₄ seçiciliği saf poliimide göre 1.22'den 617'ye yükselmiştir [55].

2.6 Polimerik Membranlarda Gaz Taşınımına Çözücü Etkisi

Polimerik membranların gaz ayırma performansı birçok dış faktöre bağlıdır ve membran hazırlamada kullanılan çözücünün seçimi de bunlardan biridir. Faz dönüşümü prosesiyle elde edilen yoğun membranların geçirgenlik özellikleri kullanılan çözücünden büyük ölçüde etkilenmektedir [56].

Çözücüler polimer zincirinde farklı yönlendirmelere ve membran oluşumu sırasında çeşitli faz ayrılmalarına yol açabilecek farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Dolayısıyla farklı çözücülerle hazırlanan aynı bileşimdeki membranlar farklı yüzey ve performans özelliklerine sahiptir [57]. Shau ve arkadaşları [58] tarafından yapılan çalışmada çözücü ve polimerin çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olmasının polimerik zincirin daha iyi düzenlenmesini ve dolayısıyla termodinamik kararlılığın daha yüksek olmasını sağladığı görülmüştür. Bi ve arkadaşlarının [59] yaptığı çalışmada ise film hazırlama sırasında çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanıldığında toluen ve sikloheksana göre daha yüksek geçirgenlik değerleri elde edilmiştir. Polimerin çözücü içerisindeki hareketliliğinin ve çözücü buharlaşma hızının polimer zincirinin konformasyonunu etkilediği ve bu durumun geçirgenlik değerlerine yansıdığı düşünülmüştür. Khulbe ve arkadaşlarının [60] polifenilenoksit membranlar üzerine yaptıkları çalışmalarında film hazırlama için kullanılan çözücünün kaynama noktası, viskozitesi ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin membranın gaz geçirim özelliklerini etkilediği ortaya çıkmıştır. Hacıoğlu ve arkadaşları [61] ise hazırlama parametrelerinin polikarbonat membranların

performansına etkisini araştırmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre kloroformla hazırlanan membranlar, diklorometanla hazırlananlara göre daha yüksek seçicilik göstermiştir. Bu durum kloroformun molar hacminin daha fazla olmasına ve polimer zinciriyle hidrojen bağı yapmasına bağlanmıştır. Michaels ve Bixler'in [62] polietilen membranların gaz geçirgenliği üzerine yaptıkları çalışmalarına göre difüzivite ve geçirgenlik büyük oranda kristaliniteye bağlı olmakla beraber kristalin içeriği arttıkça geçirgenlik ve difüzivite düşmektedir. Genel olarak kristalin fazın geçirimsiz olduğu düşünülebilir. Bu doğrultuda yarı-kristalin polimerik membranların gaz geçirgenliği amorf olanlara göre daha düşüktür. Bundan dolayı gaz ayırma için kullanılan polimerik membranların birçoğunun kristalin içeriği çok düşüktür ya da hiç yoktur. Farklı sıcaklıklarda çeşitli çözücülerle yapılan çalışma, çözücünün kristalizasyonu dolayısıyla membranın difüzyon özelliklerini etkilediğini göstermiştir.

Membran hazırlama aşamasında kullanılan çözücünün membran performansına etkisinin yanında çözücü buharlaşması sonunda membran içinde kalan çözücünün geçirgenliklere etkisi de birçok çalışmada araştırılmıştır. Joly ve arkadaşları [63] flor gruplu polimerik filmlerin geçirgenlik özelliklerine membranda kalan çözücünün etkisi üzerine çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre membran içinde kalan çözücü geçirgenlik özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Membranlar 200°C'de 90 ve 2880 dakika sürelerde kurutulmuştur. CH₂Cl₂ dışında tüm çözücülerde 2880 dakika kurutulan membranlarda azot ve CO₂ difüzyon katsayıları 90 dakika kurutulanlardan daha azdır, geçirgenlikleri ise daha fazladır. Kalan çözücünün miktarı azaldıkça difüzyon katsayısı da düşmektedir. Oysa geçirgenlik ve çözünürlük katsayıları artmaktadır. Bu durum çözücünün plastizasyon etkisine atfedilmektedir. Membran içinde kalan çözücü polimer zincirinin hareketini kolaylaştırmakta ve gaz difüzyonunu hızlandırmaktadır. Benzer Şekilde Alentiev [64] tarafından yapılan çalışmada membran içerisinde kalan kloroformun zincir konformasyonunu değiştirdiği anlaşılmıştır. Kloroformun yavaşça uzaklaştırılmasıyla polietermid membranların geçirgenlikleri düşerken seçicilikleri artmıştır. Maeda [65] tarafından yapılan çalışmada ekstrüksiyon ile hazırlanan polisülfon filmlerin çözücü evaporasyonu ile hazırlanan polisülfon filmlere göre %10-20 daha düşük geçirgenliğe sahip olduğu anlaşılmış ve nitel olarak membran içerisinde kalan çözücünün serbest hacim değişiminden yüzey pürüzlülüğüne ve polimer zincirindeki

farklı konformasyon oluşumlarına kadar polimer fazında spesifik ve morfolojik etkilere sahip olduğu düşünülmüştür. Öte yandan Maeda ve Paul tarafından yapılan farklı çalışmalarda [47, 66-68] polimere eklenen düşük molekül ağırlıklı seyrelticiler antiplastizasyon etkisi yaratarak seçiciliği arttırırken geçirgenliği ve serbest hacmi azaltmıştır.

Fu ve arkadaşları [56] poliimid membranlarda, membran içinde kalan çözücünün etkisini araştırmıştır. Membran içinde kalan çözücünün plastize edici olarak davrandığı ve polimer zincirinin hareketliliğini arttırdığı görülmüştür. Bu durum membranın mikroyapısını da etkilemiştir. Kalan çözücü miktarının azalmasıyla zincir hareketliliği ve dolayısıyla geçirgenlikler azalmıştır. 25°C’de işlem gören membranların gaz geçirgenliği 150°C’dekilere göre belirgin şekilde yüksektir. Bu noktada 150°C’de 6 gün kurutulan membranların oksijen geçirgenliğinin 3 gün kurutulanlara göre az da olsa daha yüksek çıktığı belirtilmelidir. 150°C’de 9 gün tutulan membranların çözücü içeriği en düşük olmasına rağmen en düşük geçirgenlik değerlerini vermemiştir. Bu durum antiplastizasyon etkisiyle açıklanmıştır. Belirli miktarda kalan çözücü antiplastize edici gibi davranarak membrandaki boş alanları doldurmuş, buna bağlı olarak çözücü uzaklaştırıldığında geçirgenlikler artmıştır. Bu durum çözücü etkisinin bu süreler arasında plastizasyondan antiplastizasyona değişmesine atfedilmiştir.

Macchione ve arkadaşları [69] tarafından yapılan çalışmada Hyflon AD60X ticari polimeriyle hazırlanan membranlarda beklenenden fazla miktarda çözücü kaldığı ve membran içerisinde kalan çözücü miktarına göre ısı ve mekanik davranışlar ile taşınım özelliklerinin büyük ölçüde değiştiği görülmüştür. Isıl analizlere göre kalan çözücü, camsı geçiş sıcaklığını azaltmakta ve polimeri plastize ederek geçirgenlikleri arttırmakta, seçicilikleri düşürmektedir. Moleküler boyutu büyük olan gazların difüzyon katsayısının arttığı ve membranın seçici geçirgenliğinin düştüğü belirlenmiştir.

Jansen ve arkadaşları [70] Hyflon AD ticari polimeriyle yaptıkları çalışmalarında çözücü uçurma yöntemi ile hazırlanan membranların özelliklerini, eriyik polimerden film elde etme yöntemiyle hazırlanan membranlarla kıyaslamıştır. Yapılan analizlere göre membran içinde kalan çözücü polimeri plastize ederek camsı geçiş sıcaklığını ve seçici geçirgenliği büyük ölçüde düşürürken geçirgenlikleri ve özellikle büyük

moleküllü gazlar için difüzyon katsayısını arttırmaktadır. İki farklı yöntemle hazırlanan membranların özellikleri arasındaki farklılıklar çözücünün plastizasyon etkisiyle polimerin zincir hareketliliğinin artmasına ve serbest hacim dağılımının değişmesine bağlanmıştır.

Shao ve arkadaşları [57] 6FDA/PMDA-TMMDA kopoliimidiyle farklı çözücüler kullanılarak membranlar hazırlamış ve bunların morfolojilerini araştırmıştır. Diklorometan (CH_2Cl_2) gibi düşük kaynama noktasına sahip çözücülerle hazırlanan membranların daha yüksek geçirgenlik ve daha düşük seçicilik değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca CH_2Cl_2 ile hazırlanan membranların serbest hacimlerinin DMF ile hazırlanan membranlara göre daha fazla olduğu ortaya çıkmıştır. Zincir sıklığına ve düzenine, çözücü özelliklerine, polimer-çözücü ilişkisine ve molekül zincirleri arasındaki etkileşime bağlı olarak polimer zincirlerinin kendilerini uzatabildikleri ve farklı çözücülerde değişik konfigürasyonlar oluşturabildikleri sonucuna ulaşılmıştır.

Yapılan literatür araştırmasında elde edilen sonuçlar göre zeolit katkılı polimerik membranlarla gaz ayırma alanında karşılaşılan en büyük sorun zeolit ile polimer arasındaki zayıf bağlanmadan dolayı meydana gelen ara yüzey boşluklarının seçici geçirgenlikleri ve membranın ayırma performansını düşürmesidir. Uyumlaştırıcı adı verilen düşük molekül ağırlıklı maddelerin membran bileşimine eklenmesiyle bu ara yüzey boşlukları giderilebilmektedir. Uyumlaştırıcı, polimerin serbest hacmini azaltmakta ve antiplastizasyon etkisi yaratmaktadır. Dolayısıyla polimerin geçirgenliğini düşürmektedir. Zeolit katkılı polimerik bazlı karışık matris membranlarda uyumlaştırıcı kullanımıyla ara yüzey boşluklarının giderilmesi ve geçirgenliklerde makul düşüşlerle yüksek seçicilikler elde edilmesi mümkündür. Membran hazırlama aşamasında kullanılan ve buharlaşma sonunda membran içerisinde kalan çözücü de membran özelliklerini etkileyebilmektedir. Yapılan literatür taramasında membran hazırlama aşamasında kullanılan çözücünün ve bu çözücüye uzaklaştırma prosedürünün membran içerisinde polimer zincirinde farklı düzenlenmelere ve faz ayrılmalarına yol açtığı belirlenmiştir. Membran içerisinde kalan çözücü polimer zincirinin hareketliliğini arttırmaktadır. Kalan çözücü miktarının azalmasıyla geçirgenlik değerleri de düşmektedir. Bu durum membran içerisinde kalan çözücünün plastizasyon etkisi yaptığını göstermektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Polimer ve Zeolit Seçimi

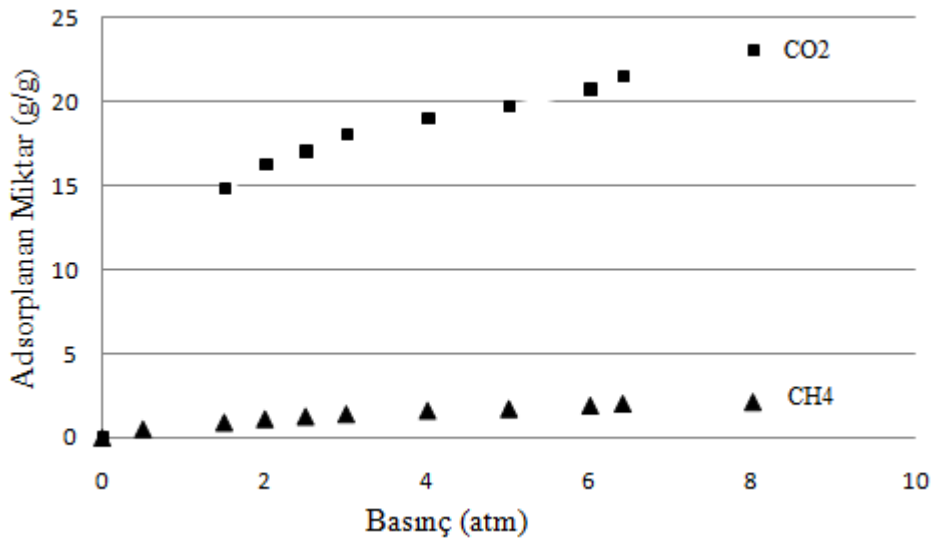
Zeolit katkılı membran hazırlamada uygun zeolit-polimer çiftinin seçimi başarılı membran performansı elde etmek için en önemli ön şartlardan biridir. Polimer matrisinin mümkün olduğunca yüksek seçiciliğe ve geçirgenliğe sahip olması ve membrandan geçecek gazın polimer içerisindeki geçirgenliğinin zeolit içerisindeki geçirgenliğine yakın veya onda daha düşük olması gereklidir. Polimer seçimini etkileyen diğer diğer faktörler ise ısı, kimyasal ve mekanik dayanıklılık ve tekrarlanabilir membran hazırlamaya uygunluk olarak sayılabilir.

Bu çalışmada polimer matrisi olarak kullanılmak üzere 4,4-hekzafloroizopropiliden difitalik anhidrit (6FDA) ve 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiamin (DAM) daimini ile hazırlanan 6FDA-DAM poliimidi seçilmiş ve sentezlenmiştir. Poliimidler özellikle aromatik poliimidler, bilinen en yüksek ısı ve kimyasal dayanıklılığa sahip polimerlerdendir. Polimer seçiminde, Robeson'un CO₂/CH₄ gaz çifti için hazırlamış olduğu geçirgenlik-seçicilik grafiği esas alınmıştır. Bir membranın CO₂/CH₄ ayırımında ticari olarak ilgi çekebilmesi için yaklaşık olarak CO₂ geçirgenliğinin 2 Barrer'dan, CO₂/CH₄ seçiciliğinin ise 20'den yüksek olması istenmektedir. 6FDA-DAM poliimidinin, literatürde mevcut olan geçirgenlik ve seçicilik değerleri Çizelge 3.1'de sunulmuştur. 6FDA-DAM yüksek geçirgenliğe karşılık düşük seçiciliğe sahip olması nedeniyle üst sınıra yakın olmakla birlikte bu sınırın altında ve ticari bölgenin dışındadır. Bu çalışmada bu poliimidin üst sınır doğrusunun üstüne çıkabilmesi için, polimer matrisinin içerisine zeolit ilavesi ile karışık matrisli membranların hazırlanması öngörülmektedir.

Çizelge 3.1 : 6FDA-DAM CO₂/CH₄ gaz çifti için literatürdeki geçirgenlik, seçicilik değerleri (1 Barrer= 10⁻¹⁰ cm³(STP). cm. cm⁻². s⁻¹.cmHg⁻¹) [71].

Polimer	PCO ₂ (Barrer)	PCH ₄ (Barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
6FDA-DAM	431	26	16.6

Hedef uygulamalara yönelik zeolit katkıli membran hazırlamada polimer matrisinin saçımi kadar zeolit katkısının seçimi de çok önemlidir. Zeolitin gözenek boyutu ve ayrılacak gazlara karşı gösterdiği afinitesi zeolit seçiminde en önemli unsurlardır. Bu çalışmada kullanılan chabazite türü SAPO-34 zeolitinin gözenek boyutu, ayrımı yapılmak istenen CO₂'nin kinetik çapından (0.33 nm) biraz büyük CH₄'ün kinetik çapıyla (0.38 nm) ise hemen hemen aynıdır. Yani zeolitin gözenek boyutu CO₂'nin geçmesine izin verirken CH₄ gazı için zorluk oluşturmaktadır. Ayrıca CO₂ molekülü, CH₄ molekülüne göre SAPO-34 zeolitine daha kuvvetli adsorplanmaktadır. Şekil 3.1 SAPO-34'e ait CO₂ ve CH₄ adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. SAPO-34 kullanılarak hazırlanmış karışık matrisli polimer membranların difüzyon ve sorpsiyon etkileri sayesinde yüksek CO₂/ CH₄ seçicilik değeri göstermesi beklenmektedir. Literatürde SAPO-34 zeoliti ile yapılmış katkıli membran çalışmalarına rastlanmamıştır.



Şekil 3.1 : SAPO-34 zeolitinin 35°C'de CO₂ ve CH₄ adsorpsiyon izotermeleri.

3.2 Zeolit-Polimer Ara Yüzeyinde Yapışma Sağlamak İçin İzlenecek Yöntem

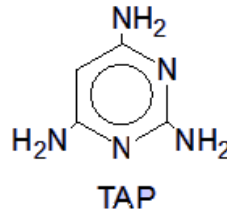
Zeolit katkıli polimerik membranlarda zeolit-polimer ara yüzeyinin morfolojisi membranın gaz ayırma performansını büyük ölçüde etkilemektedir. Zeolitler farklı boyuttaki molekülleri ayırabilme yetenekleriyle polimerik membranlar için uygun bir katkı maddesidir. Ancak polimer-zeolit ara yüzeyindeki zayıf etkileşimden dolayı meydana gelen boşlukların giderilmesi gerekmektedir. Çünkü bu boşluklar

zeolitlerden daha geçirgen olduğundan gaz zeolit yerine boşluklardan geçmektedir. Dolayısıyla geçirgenlikler artarken seçicilikler düşmektedir.

Bu çalışmada 6FDA-DAM polimeri ile SAPO-34 zeoliti arasında yapışmayı sağlamak amacıyla uyumlaştırıcı kullanımı tercih edilmiştir. Uyumlaştırıcılar genel olarak zeolit ile polimer arasında hidrojen bağları kurarak etkileşimi arttıran ve aynı zamanda antiplastizasyon etkisi yaratan düşük molekül ağırlıklı maddelerdir. Polimer matrisinin geçirgenliğinin, zeolite göre çok daha yüksek olması nedeniyle gaz moleküllerinin kolay geçebilecekleri polimer matrisini tercih edecekleri ve zeolit ilavesinin bir işlevi olmayacağı açıktır. Kullanılan uyumlaştırıcının polimer-zeolit arasında hidrojen bağı yaparak ara yüzey boşluklarını gidereceği ve aynı zamanda 6FDA-DAM'ın çok yüksek olan geçirgenliğini zeolitle uyumlu bir hale getireceği öngörülmüştür. Antiplastizasyon etkisinin geçirgenliklerde düşüşe yol açtığı bilinmektedir.

3.3 Uyumlaştırıcı Seçimi

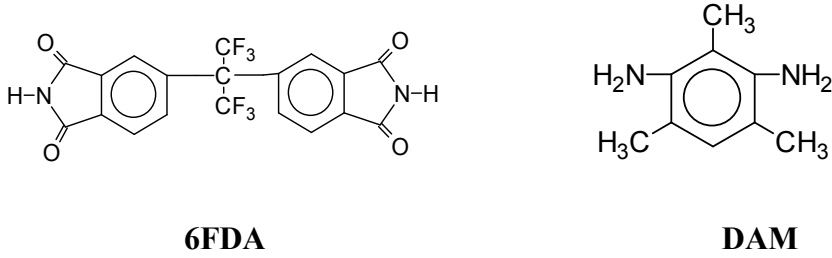
Kullanılacak düşük molekül ağırlıklı katkı malzemelerinin birden fazla çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olması bu malzemelerin seçiminde önemli bir kriterdir [72]. Ayrıca zeolit ve polimer ile uyumunun yanı sıra seçilen uyumlaştırıcının katkılı membran hazırlamada kullanılan çözücülerde çözünmesi ve ergime noktasının yüksek olması gerekmektedir. Bu çalışmada 6FDA-DAM için uyumlaştırıcı olarak literatürde poliimidler ile uyumu görüldüğünden [55] 2,4,6-triaminopirimidin (TAP) kullanılmıştır. TAP'ın yapısında hem hidroksil hemde karbonil gruplarıyla hidrojen bağı yapabilecek üç tane amin grubu vardır (Şekil 3.2). Ayrıca membran hazırlamada kullanılan birçok çözücü içerisinde çözünebilmektedir, ergime noktası ise 250°C'dir [55].



Şekil 3.2 : TAP uyumlaştırıcısının moleküler yapısı.

3.4 Kullanılan Kimyasallar

• Monomerler



Şekil 3.3 : Poliimid sentezinde kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları.

Sentez işleminde kullanılan monomerlerin kimyasal yapıları Şekil 3.3’de, özellikleri ise Çizelge 3.2’de verilmiştir. Sentez öncesinde monomerlere saflaştırma ve kurutma işlemi uygulanmamıştır.

Çizelge 3.2 : Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri

Monomer	Molekül Ağırlığı	Temin Edilen Firma	Saflık derecesi
4,4(Heksafloroizopropiliden) diftalik anhidrid (6FDA)	444.25 g/mol	Fluka	>%99
2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin (DAM)	150.22 g/mol	Fluka	>%96

• Zeolit

Bu çalışmada kullanılan SAPO-34 zeolit örneklerinin tanecik boyutu 1 mikrometre civarındadır ve ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Prof. Dr. Levent YILMAZ ve Doç. Dr. Halil KALIPÇILAR’ın danışmanlığını yaptığı yüksek lisans öğrencisi Ceyda KOTİLOĞLU tarafından sentezlenmiştir.

• Uyumlaştırıcı

Uyumlaştırıcı olarak seçilen 2,4,6-triaminoprimidin (TAP) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Saflık derecesi %97, molekül ağırlığı ise 125.13 g/mol’dür.

• Çözücüler

Bu çalışmada polimer sentezinde çözücü olarak N-metil-pirolidon (NMP) kullanılmıştır. Membranlar ise NMP ve tetrahidrofuran (THF) çözücüleri kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan çözücülerin özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3: Kullanılan çözücülerin özellikleri

Çözücü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Saflik Derecesi	Temin Edilen Firma
NMP	99.13	197-202	>%99.5	Reiden-de Haen
THF	72.11	66	%99	Aldrich

• Diğer Kimyasallar

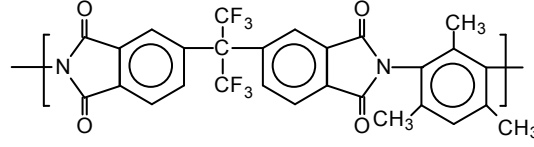
Çalışmada poliimid sentezinde dehidrasyon ajanı olarak diklorobenzen (DCB) ve sentez sonunda elde edilen poliimidin safsızlıklarını uzaklaştırmak amacıyla metanol (MeOH) kullanılmıştır. Bu kimyasalların özellikleri Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4: Kullanılan diğer kimyasalların özellikleri

Çözücü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Saflik Derecesi	Temin Edilen Firma
DCB	147	174	>%99.5	Aldrich
MeOH	32	64.7	%99	Aldrich

3.5 Polimer Sentezi

Bu çalışmada 6FDA-DAM poliimidi tek kapta çözelti imidizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezin ilk aşamasında azot ortamında diamin ve dianhidritin reaksiyonuyla poliamik asit elde edilmiştir. Bu aşamada bir üç boyunlu balona öncelikle çözücü ve diamin eklenmiş, daimin çözündükten sonra ise eşit mol miktarına sahip dianhidrit ortama kademeli olarak ilave edilmiştir. Reaksiyonda toplam monomer kütlesi, çözücünün %15’i olacak şekilde ayarlanmıştır. Poliamik asit reaksiyonu oda koşullarında 48 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra tamamlanmıştır. Şekil 3.4’te 6FDA-DAM poliimidinin kimyasal yapısı verilmiştir.



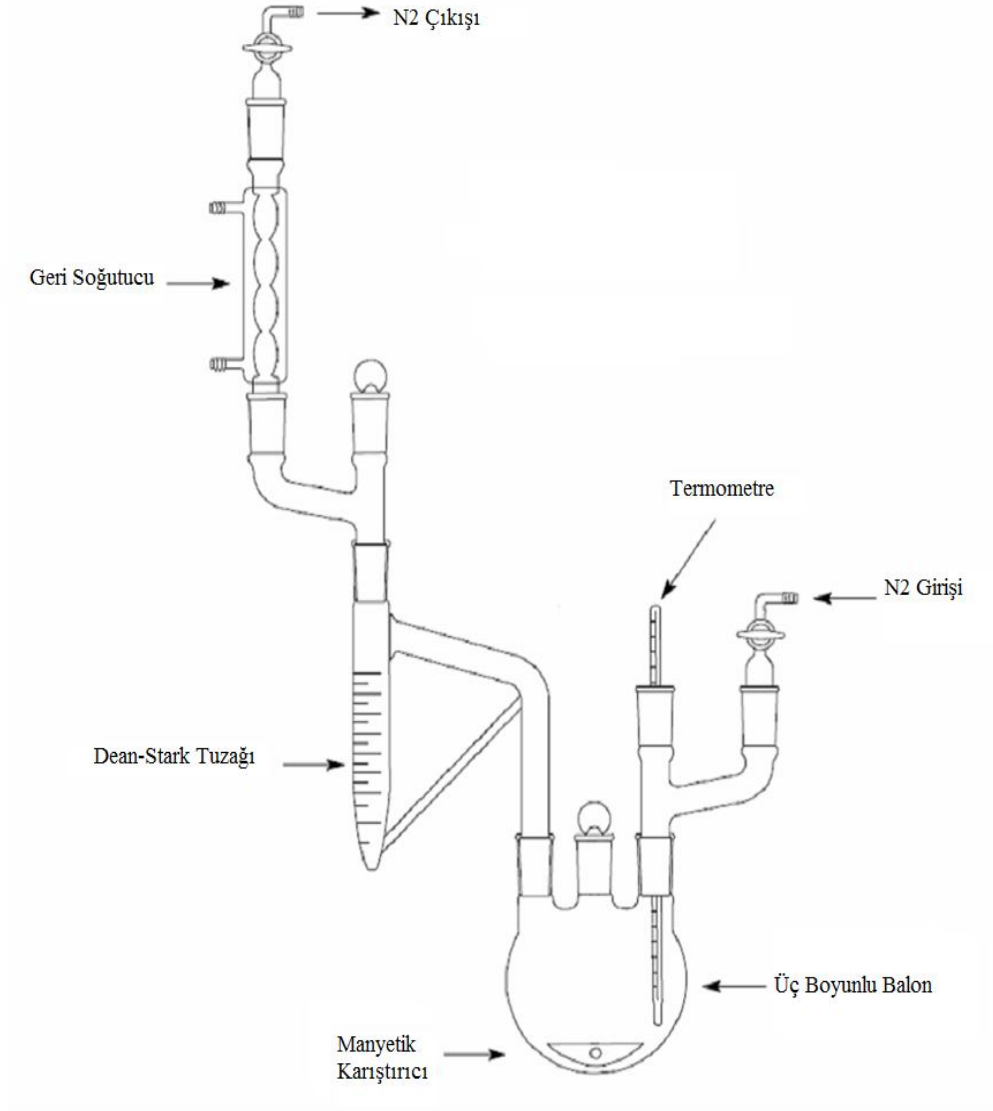
Şekil 3.4 : 6FDA-DAM polimerinin kimyasal yapısı

Poliimid sentezinin poliamik asit oluşumu aşamasında dikkat edilmesi gereken önemli noktalar bulunmaktadır. Öncelikle kullanılacak üç boyunlu balonun sentez öncesinde kurutulması gerekmektedir. Çünkü 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamin (DAM), nem tutma kapasitesi oldukça yüksek olan bir monomerdır ve balon içindeki nem bu monomerin saflık derecesini düşürerek poliamik asit reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle yapılan çalışmada sentez aşmasına geçmeden önce üç boyunlu balon 100°C’de vakumda 1 saat bekletilmiştir. Ayrıca monomerlerin tartılarak balona koyulmasından önce balondan azot geçirilmeye başlanmalıdır. Çünkü monomerlerin havayla temasının olabildiğince azaltılması nem sorunun giderilmesi açısından çok önemlidir. Aynı amaçla öncelikle çözücünün tartımı alınarak balona eklenmeli, monomerler azot ortamındaki çözücünün üzerine ilave edilmelidir. Son olarak monomerlerin ışığa karşı hassasiyetinden dolayı üç boyunlu balon alüminyum folyo ile sarılmalıdır.

Elde edilen poliamik asitin imidleştirilmesi reaksiyonu aynı üç boyunlu balonda gerçekleştirilmiştir. Ancak imidleşme sırasında oluşacak suyun ortamdan uzaklaştırılması için Dean-Stark aparatı kullanılmıştır. Ayrıca reaksiyon karışımına dehidrasyon ajanı olarak çözücünün molce $\frac{1}{4}$ ’ü kadar diklorobenzen eklenmiştir. Çözelti, azot ortamında 180°C’deki yağ banyosunda 24 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak imidizasyon aşaması tamamlanmıştır.

İmidleşme reaksiyonu sırasında açığa çıkan H₂O, diklorobenzen ile azeotrop oluşturmakta ve ısıyla beraber ortamdan uzaklaştırılarak Dean-Stark aparatının diklorobenzen haznesinde toplanmaktadır. Burada yoğunluk farkından dolayı su dibe çökerek kendi hacmi kadar diklorobenzenin balona geri dönmesini ve reaksiyon ortamında diklorobenzen miktarının sabit kalmasını sağlamaktadır. Reaksiyon ortamından suyun uzaklaştırılmasıyla imid halkası kapanmakta ve poliimid sentezi tamamlanmaktadır. Molce eşit miktarda monomer kullanıldığında imidleşmenin tamamlanması için monomerin molce iki katı kadar su uzaklaşmalıdır. Dean-Stark

aparatında toplanan su bu miktara ulaştığında reaksiyon bitirilmekte ve polimer çözeltisi oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanol içerisinde çöktürülmektedir. İmitleşme aşamasının deney düzeneği Şekil 3.5'te verilmiştir. Daha sonra süzülen poliimid metanolla birkaç kez yıkanmaktadır. Son olarak elde edilen poliimid 80°C'de bir gün, sonrasında 150°C'de vakumda bir gün süreyle kurutulmaktadır.



Şekil 3.5 : Poliimid sentez düzeneği.

3.6 Membran Hazırlama

3.6.1 Saf polimerik membran hazırlama

Saf polimerik membran hazırlamak için, polimer/çözücü oranı kütlece %10 olan polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Çözücü olarak düşük buharlaşma sıcaklığı nedeniyle THF tercih edilmiştir. Hazırlanan polimer çözeltisi, polimerin tamamı çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra petri kabına dökülmüş ve kabın üzeri bir huniyle kapatılmıştır. Huni, çözücünün film içerisinde hızlı difüzyonu nedeniyle oluşabilecek stresi engellemek ve difüzyonu yavaşlatmak için kullanılmıştır. Saf polimerik filmlerde çözücünün ortamdan hızlı uzaklaştırılması büyük bir sorun yaratmamakla birlikte belirli bir hızın üzerinde olduğunda film yüzeyinin bozuk olmasına yol açmaktadır. Oda sıcaklığında katı film oluşana kadar huninin içinde bekletilen membran daha sonra çözücünün tamamen uzaklaştırılması için 80°C’de vakumda 1 gün tutulmuştur.

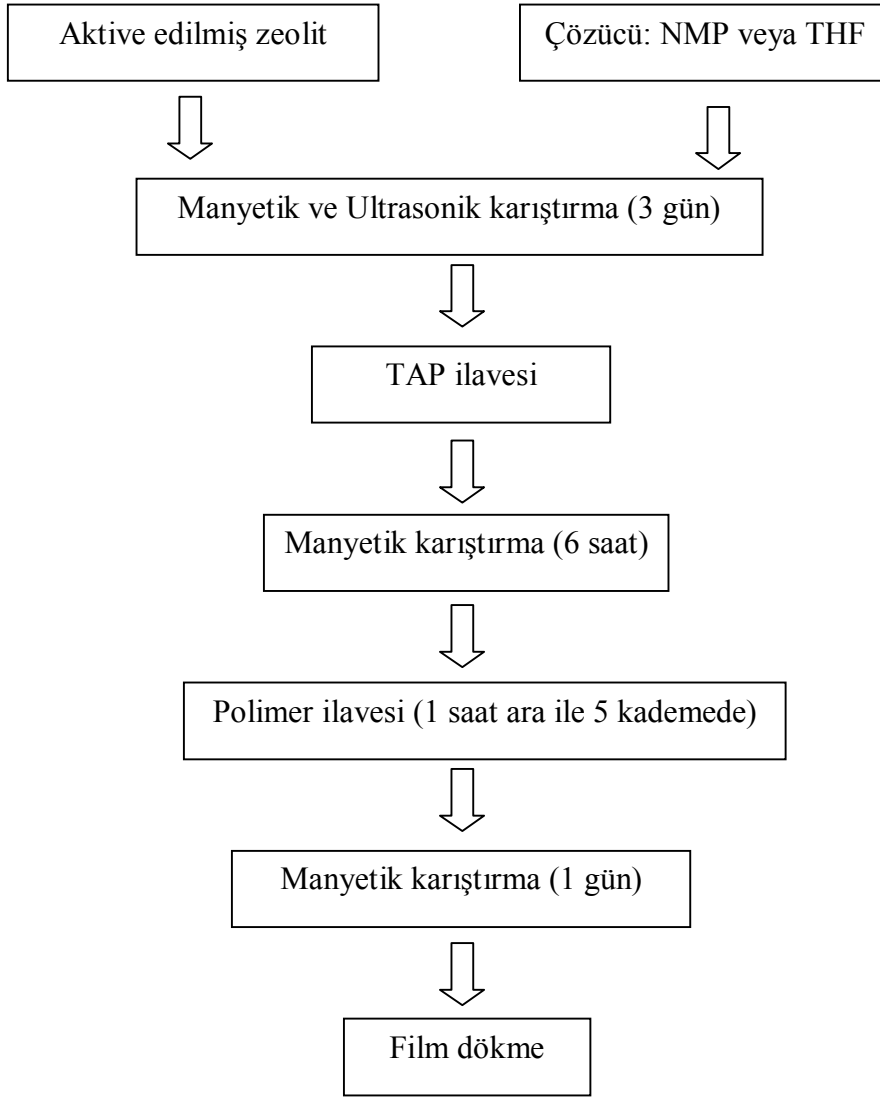
3.6.2 Zeolit katkılı membran hazırlama

Zeolit ve polimer ara yüzeyinde oluşan boşlukların giderilmesinde uyumlaştırıcı etkisinin incelenebilmesi için uyumlaştırıcı kullanılmadan SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membran hazırlanmıştır. Zeolitlerin nem tutma kapasitesi oldukça fazladır (SAPO-34 için yaklaşık %30). Bu nedenle zeolitler membran hazırlama öncesinde 1°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 470°C’ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 16 saat tutularak aktive edilmiştir. Aktivasyon işlemi sonunda zeolitler desikatörde saklanmıştır. Polimer çözeltisi hazırlanırken önce aktive edilen zeolitlere çözücü (NMP) eklenmiş ve iyi dağılım sağlamak amacıyla 5 gün süreyle karıştırıldıktan sonra karışıma polimer kademeli olarak eklenmiştir. Kademeli eklemenin amacı ani viskozite artışını engellemek ve zeolit taneciklerinin polimer içerisinde daha iyi dağılmasını sağlamaktır. Membranlar ağırlıkça %20 polimer içeren çözeltilerden ağırlıkça %20 zeolit içerecek şekilde hazırlanmıştır. Membran hazırlama döküm-evaporasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde döküm çözeltisi bir döküm bıçağı yardımı ile düz bir yüzey üzerinde (genellikle cam levha) kalınlığı 600-850 µm olan film haline getirilmekte ve daha sonra çözücü buharlaştırılmaktadır. Katılaştıran film yüzeyden kaldırıldıktan sonra kurutma işlemi uygulanmaktadır.

3.6.3 Uyumlaştırıcı ve zeolit katkılı membran hazırlama

Bu çalışmada uyumlaştırıcı olarak TAP içeren SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranlar hazırlanmıştır. Zeolitler membran hazırlama işlemi öncesinde Bölüm 3.6.2’de belirtildiği şekilde aktive edilmiştir.

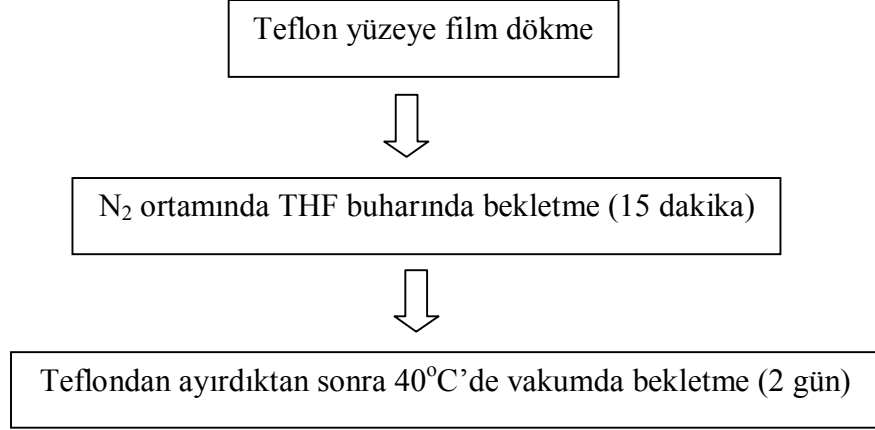
Katkılı membran hazırlanırken en önemli noktalardan biri zeolitlerin çözücü içerisinde homojen olarak dağıtılmasıdır. Bu amaçla aktive edilmiş zeolitler çözücüye eklendikten sonra 3 gün süreyle manyetik ve ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Uyumlaştırıcı kullanılmadan hazırlanan SAPO-34 katkılı membranlarda bu süre 5 gün olarak belirtilmiştir. Ancak uyumlaştırıcı ilavesi zeolit-polimer arasındaki etkileşimi arttırdığından ve dağılmayı olumlu yönde etkilediğinden uyumlaştırıcı katkılı membranlarda zeolitlerin çözücü içerisinde dağıtılması için 3 gün yeterli olmuştur. Zeolitler çözücü içerisinde homojen olarak dağıtıldıktan sonra karışıma TAP eklenmiştir. Çalışmada uyumlaştırıcı oranı önce ağırlıkça %2 olarak belirlenmiştir. Daha sonra TAP miktarının etkisini görmek için %4 TAP içeren katkılı membran hazırlanmıştır. Zeolit ve uyumlaştırıcı 6 saat karıştırıldıktan sonra karışıma polimer eklenmiştir. Polimer ani viskozite artışını engellemek ve homojen bir karışım sağlamak amacıyla karışıma kademeli olarak eklenmiştir. Şekil 3.6’da uyumlaştırıcı ve zeolit katkılı polimerik membran hazırlama akım şeması verilmiştir. Tüm uyumlaştırıcı ve zeolit katkılı membranlar ağırlıkça %20 polimer içeren çözeltilerden ağırlıkça %20 zeolit içerecek şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 3.6 : Uyumlaştırıcı ve zeolit katkılı polimerik membran hazırlama akım şeması.

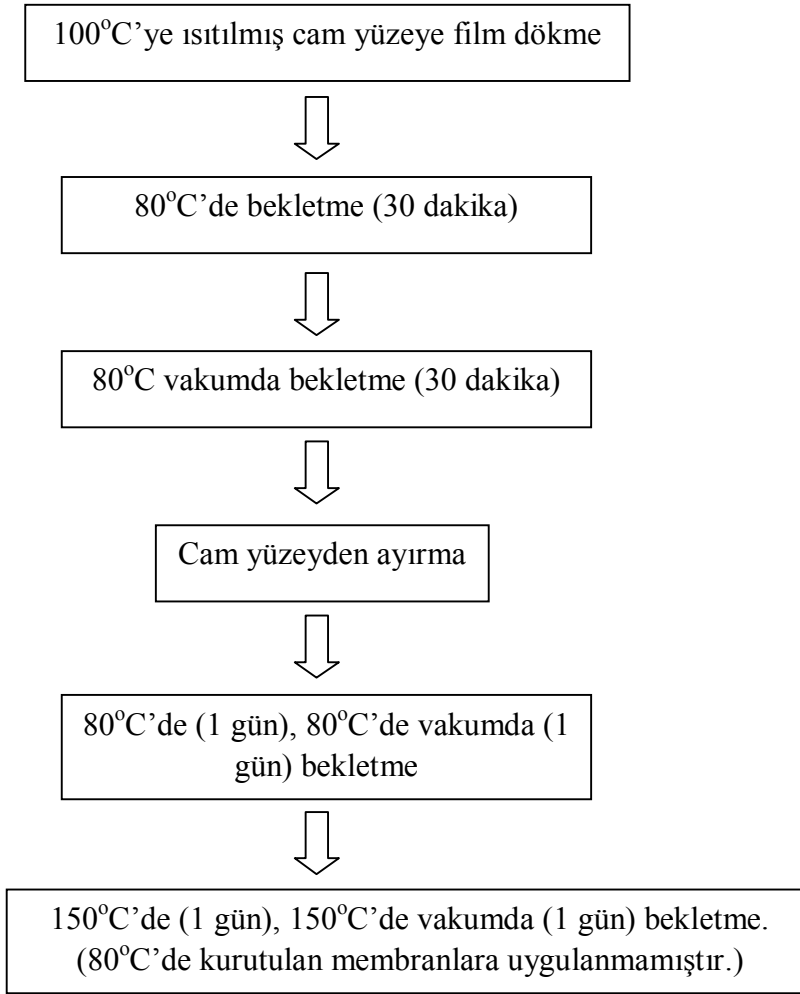
Elde edilen döküm çözeltisinden membran oluşturma aşaması kullanılan çözücüye göre farklılık göstermektedir. THF çözücüsüyle hazırlanan döküm çözeltilerinden teflon kaplı cam yüzey üzerinde film oluşturularak membran hazırlanmıştır. Daha sonra film içerisinde polimer katılaşana kadar azot ortamında ve THF buharında bekletilmiştir. Bu aşamada çözücü buharlaşmasıyla birlikte ortalama olarak 15 dakika içinde film teflon yüzeyden kendiliğinden ayrılmaktadır. THF kaynama noktası çok düşük bir çözücüdür ve dolayısıyla çok hızlı buharlaşmaktadır. Ancak hızlı buharlaşma hem membran içerisinde polimer zincirlerinin oryantasyonunu hem de hidrojen bağlarının oluşumunu engellemektedir. Ayrıca film morfolojisinin bozulmasına yol açmaktadır. Bu nedenlerle hızlı buharlaşmayı engellemek amacıyla

buharlaşma çözücü buharı içeren ortamda yapılmıştır. Elde edilen filmler 40°C’de vakumda iki gün süreyle kurutulduktan sonra desikatörde saklanmıştır. şekil 3.7’de THF çözücüsüyle hazırlanan membranların kurutma akım şeması verilmiştir.



şekil 3.7 : THF çözücüsüyle hazırlanan membranların kurutma akım şeması.

NMP ile hazırlanan döküm çözeltilerinden dökülen filmlere farklı kurutma işlemleri uygulanmıştır. Bu doğrultuda membran içerisinde kalan çözücünün etkisinin de incelenmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan döküm çözeltileri daha önceden 100°C’ye ısıtılmış cam yüzey üzerinde 600-850 m kalınlığında film çekilerek membran haline getirilmiştir. Cam yüzey ısıtılmadığında çözücü buharlaşmasının yavaş olması nedeniyle membran oluşumunun çok uzun sürdüğü ve oluşan filmin cam yüzeyden ayrılmadığı grlmştr. Bu sorun cam yüzeyin film çekme işlemi öncesinde ısıtılmasıyla giderilmiştir. Kurutma işlemi sırasında cam yüzeye çekilen film 80°C’de 30 dakika tutulduktan sonra vakuma alınmıştır. Yine 30 dakika süreyle 80°C’de vakumda tutulan film etüvden alınarak cam yüzeyden ayrılmıştır. Daha sonra 80°C’de 1 gün ve 80°C’de vakumda 1 gün daha tutulmuştur. Camdan ayrılan filmlerin bir kısmı desikatörde saklanmıştır. 150°C’de kurutulacak filmler ise 150°C’de 1 gün ve 150°C’de vakumda 1 gün daha tutulduktan sonra desikatöre alınmıştır. şekil 3.8’de NMP çözücüsüyle hazırlanan membranların kurutma akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.8 : NMP çözücüsüyle hazırlanan membranların kurutma akım şeması.

3.7 Polimer ve Membran Karakterizasyonu

Sentez sırasında poliamik asit ve poliimid oluşumu Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi (Perkin-Elmer Spectrum One) ile izlenmiştir. Poliamik asit oluşumu sırasında 3500 cm^{-1} dalga boyundaki NH-C, $2840\text{-}3180\text{ cm}^{-1}$ dalga boyundaki alifatik gruplar ve 1680 cm^{-1} dalga boyundaki -COOH asit yapılarının oluşumu kontrol edilmiştir. Poliimid yapısının oluşumunda ise simetrik ve asimetrik imid pikleri olan 1780 cm^{-1} ve 1718 cm^{-1} piklerinin ortaya çıkması ve poliamik asit piklerinin kaybolması kontrol edilmiştir.

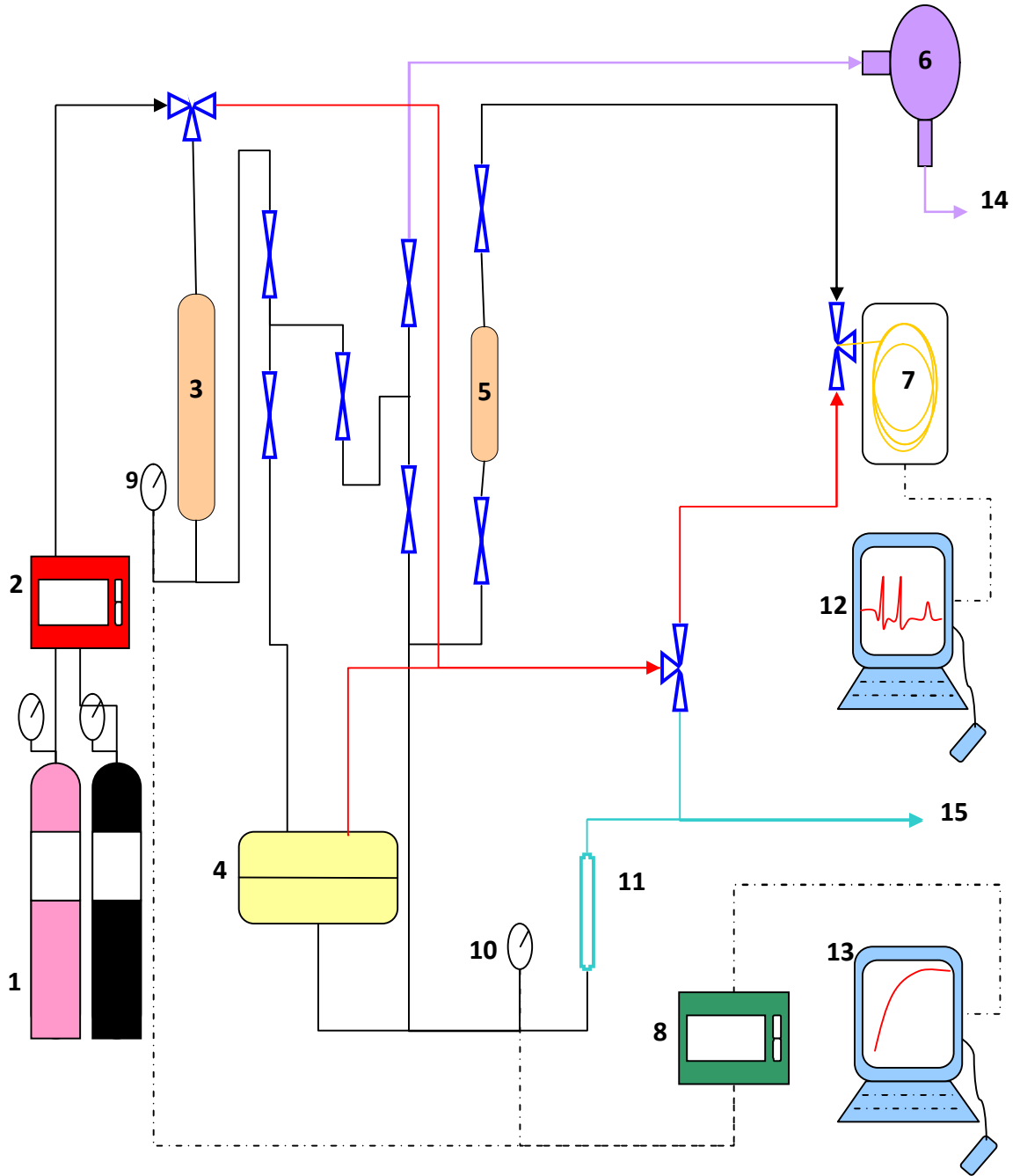
Sentezlenen poliimidlerin moleküler ağırlıkları ve polidispersite indisleri (PDI) standardı polistiren ve taşıyıcı çözücüsü THF olan Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) (Agilent 1100) ile ölçülmüştür.

Hazırlanan membranların ısı karakterizasyonları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Perkin-Elmer Diamond) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) (Perkin-Elmer Diamond) ile yapılmıştır. TGA ile 20°C/dk ısıtma hızı ile 550°C'ye kadar kütle kaybı belirlenmiştir. DSC ile iki ısıtma yapılmış birincisinde 20°C/dk ile 150°C'ye ikincisinde ise yine 20°C/dk ile 500°C'ye çıkılarak azot ortamında camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) incelenmiştir.

Hazırlanan membranların yapıları Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) (Jeol Jsm-6400) ile incelenmiştir. İncelemelerde voltaj aralığı 10-20 kV olup yüksek vakumda (1.2×10^{-7} mbar) görüntü alınmıştır. SEM analizleri öncesinde örnekler platin ile kaplanmıştır.

Membranların gaz geçirgenlikleri sabit hacim-değişken basınç yöntemi ile bir saf gaz geçirgenlik ölçüm cihazında, yatışkın halde ölçülmüştür (Şekil 3.9). Bu yöntemde hazırlanan membran gaz geçirgenlik hücresine yerleştirilmektedir. Hücrenin besleme tarafına geçirgenliği ölçülecek gaz belirlenen basınçta gönderilerek membranın iki tarafı arasında basınç farkı yaratılmaktadır. Bu basınç farkıyla gaz, membranın daha önceden hacmi belirlenmiş ürün tarafındaki hazne içerisinde toplanmaya başlar. Kalibre edilmiş bu hacimde toplanan gaz basınç artışına yol açmaktadır. Bu basınç artışı zamana karşı izlenerek membrandan geçen gaz miktarı belirlenmektedir.

Geçirgenlik ölçümü öncesinde hazırlanan membranlara maskeleme işlemi uygulanmıştır. Maskeleme malzemesi olarak yapışkanlı alüminyum bant kullanılmıştır. Membran iki alüminyum bant arasına yerleştirilmiştir. Daha sonra alüminyum ile membran arasında kalan kısımlar gaz sızıntılarını engellemek amacıyla epoksi yapıştırıcısı ile kaplanarak maskeleme işlemi tamamlanmıştır. Daha sonra maskelenen membran gaz geçirgenlik hücresine epoksili kısım besleme tarafına denk gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Membran hücreye yerleştirildikten sonra ölçüm sırasında yatışkın hale gelmeyi kolaylaştırmak için öncelikle vakum uygulanmıştır. Daha sonra vakum kapatılarak membranın üst kısmına geçirgenliği ölçülecek gaz beslenmiştir. Hücrenin alt kısmındaki basınç artışı izlenerek veriler bilgisayara kaydedilmiştir. Elde edilen basınç verilerinin zamana göre değişiminden yatışkın hal koşullarına göre geçirgenlik hesaplanmıştır. Deneyler 35°C'de ve 2 atm besleme basıncında yapılmıştır.



1 gaz	6 Pompa	11 tahliye vanası
2 kütle akış kontrol ünitesi	7 gaz kromatografi cihazı	12, 13 bilgisayar
3 karışma tankı	8 basınç dönüştürücü	14 vakum hattı
4 geçirgenlik hücresi	9, 10 basınç transduseri	15 tahliye hattı
5 ek genişleme hacmi		

Şekil 3.9 : Gaz geçirgenlik ölçüm düzeneği

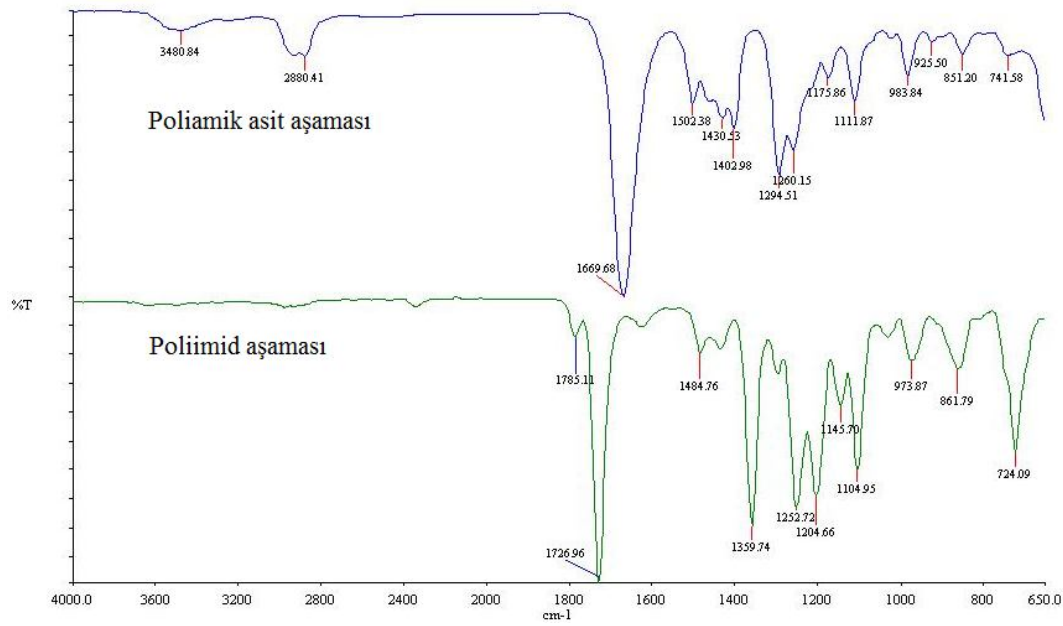
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM bazlı karışık matrisli membranlar hazırlanmış ve CO₂/CH₄ ayırma özellikleri incelenmiştir. 4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik dianhidrid (6FDA) ve 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamin (DAM) monomerleri kullanılarak 6FDA-DAM poliimidi sentezlenmiştir. Polimer-zeolit ara yüzeyinde boşluk oluşumunu engellemek ve yapışma sağlamak amacıyla uyumlaştırıcı olarak 2,4,6-triaminoprimidin (TAP) kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı miktarı değiştirilerek membran özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca membran hazırlama aşamasında çözücü etkisinin ortaya koyulması amacıyla iki farklı çözücüyle çalışılmıştır. Çözücülerden birisi düşük diğeri yüksek kaynama noktasına sahip olacak şekilde seçilmiş ve yüksek kaynama noktasına sahip çözücüyle hazırlanan membranlar farklı sıcaklıklarda kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu şekilde membran içinde kalan çözücünün gaz geçirgenliğine etkisinin ortaya koyulması hedeflenmiştir. Bu bölümde elde edilen sonuçlar sunulacak ve tartışılacaktır.

4.1 6FDA-DAM Sentezi

6FDA-DAM poliimidinin sentezi tek kapta çözelti imidizasyonu yöntemi ile iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Sentezin poliamik asit oluşumu ve poliamik asitten poliimide geçiş aşamaları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) spektrumu ile izlenmiştir. Şekil 4.1’de sırasıyla poliamik asit ve poliimide ait tipik FTIR spektrumları verilmiştir.

Poliamik asit spektrumunda 3480 cm⁻¹, 2880 cm⁻¹ ve 1670 cm⁻¹ dalga boylarında karakteristik asit pikleri görülmektedir. İmidizasyon aşamasında poliamik asitin tamamının imide dönüştüğünün belirlenmesi açısından asit piklerinin kaybolması çok önemlidir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi poliimid spektrumunda asit pikleri kaybolurken 1780 cm⁻¹ ve 1720 cm⁻¹ dalga boylarında sırasıyla simetrik ve asimetrik imid pikleri ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.1 : 6FDA-DAM sentezinde elde edilen poliamik asit ve poliimide ait FTIR spektrumları.

Sentezlenen poliimidin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile ölçülen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), termal gravimetrik analiz (TGA) cihazıyla ölçülen ısıl bozunma özelliği ve Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile ölçülen molekül ağırlığı ve polidispersite indisi (PDI) değerleri Çizelge 4.1’de sunulmuştur. Çizelge 4.1 ayrıca ölçülen camsı geçiş sıcaklığı değerlerinin literatür verileri ile kıyaslamasını sunmaktadır.

Çizelge 4.1 : Sentezlenen poliimidin DSC, GPC ve TGA sonuçları.

Poliimid	Mw	PDI	550°C’de kütle kaybı (%)	T _g (°C)	
				Bu çalışma	Literatür
6FDA-DAM	40000	1.3	14	359	337-350 [73, 74]

Sentezlenen 6FDA-DAM poliimidinin molekül ağırlığı 40000 civarında bulunmuştur. Polimerik membranların hazırlanmasında polimerin molekül ağırlığı önemli bir parametredir. Düşük molekül ağırlığına sahip polimerlerden elde edilen filmlerin mekanik dayanıklılığı düşük olduğundan geçirgenlik ölçümleri sırasında uygulanan gaz basıncına dayanamayıp parçalanabilmektedir. Sentezlenen poliimidin molekül ağırlığı yeterince yüksek olduğundan membran hazırlama aşamasında böyle bir sorunla karşılaşılmamıştır. Molekül ağırlığı ölçümünde dikkat edilmesi gereken

diğer bir faktör polidispersite indeksidir (PDI). Polidispersite indeksi, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranı olarak tanımlanmakta ve polimer zincirlerinin uzunluklarının birbirine yakın olup olmadığını göstermektedir. PDI değerinin ideal değer olan birden uzaklaşması farklı uzunluklarda polimer zincirlerinin oluştuğunu gösterir ve bu membran hazırlarken sorun olabilir. Sentezlenen poliimidin polidispersitesi 1.3 olarak bulunmuştur. Buda molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğunu ve oluşan poliimid zincirlerinin uzunluklarının oldukça tekdüze olduğunu göstermektedir. 6FDA-DAM sentezinde bir uygulamada yaklaşık olarak 2.5-3.0 gram poliimid elde edildiğinden çalışma sırasında gerektikçe yeniden poliimid sentezlenmiş ve her sentez sonucunda elde edilen ürünün molekül ağırlığı ölçülmüştür. Farklı sentez uygulamalarında elde edilen molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur. Bu da polimer sentezinin tekrarlanabilir sonuçlar verdiğinin göstergesidir.

6FDA-DAM poliimidinin ısı kararlılığı TGA cihazıyla ölçülmüş ve 550°C'ye kadar olan kütle kaybı hesaplanmıştır. 6FDA-DAM'ın 450-500°C'de bozunmaya başladığı ve dolayısıyla ısı kararlılığının yüksek olduğu görülmüştür. Sentezlenen poliimidin 550°C'ye kadar olan kütle kaybı %14'tür. 6FDA-DAM poliimidinin DSC ile ölçülen camsı geçiş sıcaklığı 359°C olarak bulunmuştur. Camsı geçiş sıcaklığının ticari polimerlere kıyasla oldukça yüksek olması da, ısı dayanıklılığının bir göstergesi olmakla birlikte polimerin yapısı ile ilgili de bilgi vermektedir. 6FDA-DAM poliimidinin fenil halkasında üç adet -CH₃ grubu bulunduğundan ve bu gruplar fenil halkasının rotasyonunu engellediğinden yüksek T_g değeri göstermektedir. Sentezlenen 6FDA-DAM örnekleri için elde edilen T_g literatürde [73, 74] bildirilen değerlerle uyumlu bulunmuştur.

Sentezlenen 6FDA-DAM örneklerinden hazırlanan membranların CO₂ ve CH₄ geçirgenlik katsayıları sabit hacim-değişken basınç yöntemine göre çalışan tek gaz geçirgenlik düzeneğinde ölçülmüş ve CO₂/CH₄ ideal seçicilik değeri hesaplanmıştır. Saf 6FDA-DAM membranın hazırlanmasında film oluşumunun oldukça kolay gerçekleşmesinden dolayı tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. Çizelge 4.2 ölçülen geçirgenlik ve seçicilik değerlerini ve literatür verileri ile kıyaslamasını göstermektedir. Geçirgenlik ve seçicilik değerleri literatür ile uyum içerisindedir.

Çizelge 4.2 : Sentezlenen 6FDA-DAM ile hazırlanan membranların CO₂/CH₄ ayırma özellikleri (1 Barrer =cm³ STPcm/cm² cmHg sn.).

Membran: 6FDA-DAM	Çözücü	P _{CO2}	P _{CH4}	$\alpha_{CO2/CH4}$
Literatür [75]	THF	431	25	17
Deneyisel	THF	445	29	15

4.2 6FDA-DAM Bazlı Karışık Matrisli Membranlar

4.2.1 Çözücü olarak THF kullanılarak hazırlanan membranlar

Tetrahidrofuran (THF) kullanılarak hazırlanan uyumlaştırıcı katkılı ve üç bileşenli (polimer-zeolit-uyumlaştırıcı) membranların DSC ile T_g değerleri ve TGA ile ısıt kütle kayıpları incelenmiştir. Hazırlanan üç bileşenli membranların yapı analizleri SEM ile yapılmıştır.

THF çözücüsü ile hazırlanan %2 ve %4 TAP katkılı 6FDA-DAM membranların camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve 550°C'ye kadar olan kütle kayıpları Çizelge 4.3'de sunulmuştur. Bu ölçümlere ait TGA ve DSC termogramları ise sırasıyla Ek A ve Ek B bölümünde verilmiştir.

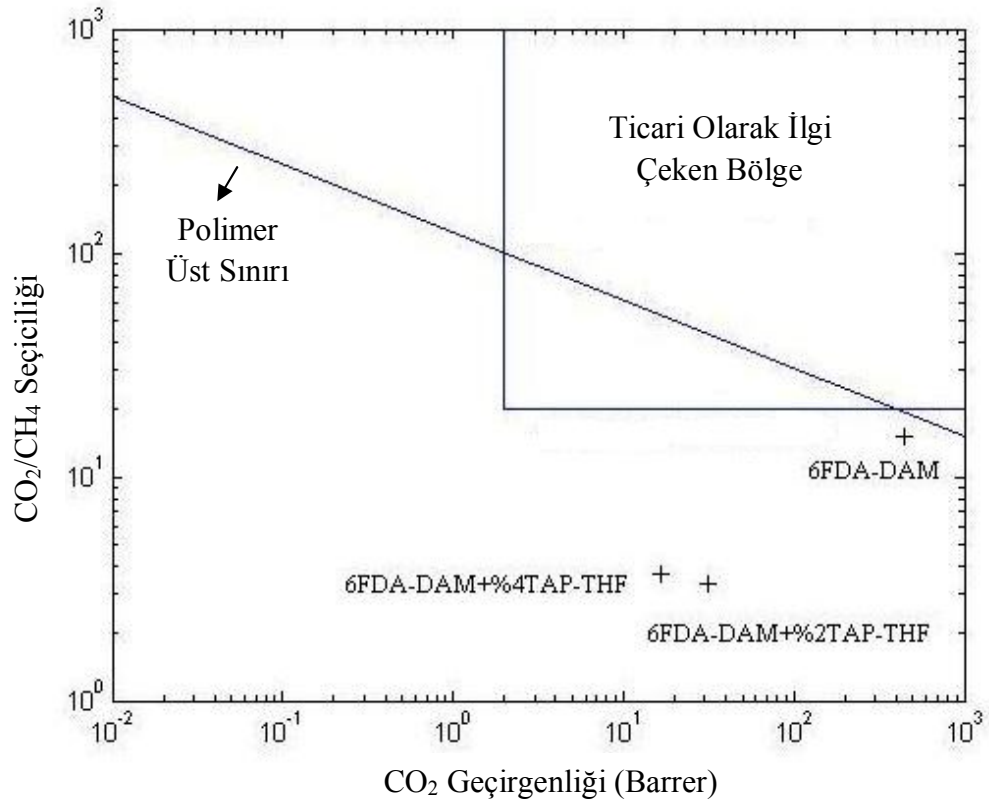
Çizelge 4.3 : THF ile hazırlanan TAP katkılı 6FDA-DAM membranların ısıt analiz sonuçları

Membran Bileşimi	Çözücü	550°C'ye kadar kütle kaybı (%)	T _g (°C)
6FDA-DAM+%2TAP	THF	20.534	280/318
6FDA-DAM+%4TAP	THF	24.943	233/375

THF çözücüsü kullanılarak hazırlanan membranların DSC analizlerinde iki farklı T_g değeri saptanmıştır. Bu durum genellikle faz ayrımından kaynaklanmakla birlikte membran çözeltisinde tek polimerik faz olması ve polidispersitenin ideal değer olan 1'e oldukça yakın olması nedeniyle faz ayrımı olmasının mümkün olamayacağı düşünülmektedir. TAP'ın erime noktasının 250°C civarında olduğu bilinmektedir. DSC analizlerinde görülen birinci değer TAP'ın bozunmasından ikincisinin ise polimerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

THF çözücüsüyle hazırlanan TAP katkılı membranların 2 bar ve 35°C'de ölçülen CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenlikleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Gaz geçirgenlik

ölçümlerinde TAP içeriğinin %2'den %4'e arttırılmasıyla CO₂ geçirgenliklerinde belirgin bir düşüş gözlenirken bu durum seçiciliklere yansımamıştır. Uyumlaştırıcı katkıli membranların seçicilik değerleri saf 6FDA-DAM membrana kıyasla oldukça düşük çıkmıştır. Daha öncede belirtildiği gibi THF buharlaşma hızı oldukça yüksek olan bir çözücüdür. Film hazırlama aşamasında çözücünün hızlı buharlaşmasından dolayı ısıtma işlemine gerek kalmadan kısa bir sürede film oluşumu sağlanmaktadır. Ancak bu hızlı buharlaşmanın polimer ile uyumlaştırıcı arasında bağlanmayı engellediği düşünülmektedir. Filmin hızla katılaşması polimer zincirinin hareketini engellemekte ve polimer faz ile uyumlaştırıcının etkileşimi sağlanamamaktadır. Uyumlaştırıcı ile polimer arasında etkileşim sağlanamadığından boşluklar oluşmakta ve beslenen gaz bu boşluklardan geçtiğinden gaz ayrımı gerçekleşmemektedir. Bu durum Şekil 4.2'de sunulan Robeson Grafiği üzerinde de açıkça görülmektedir.

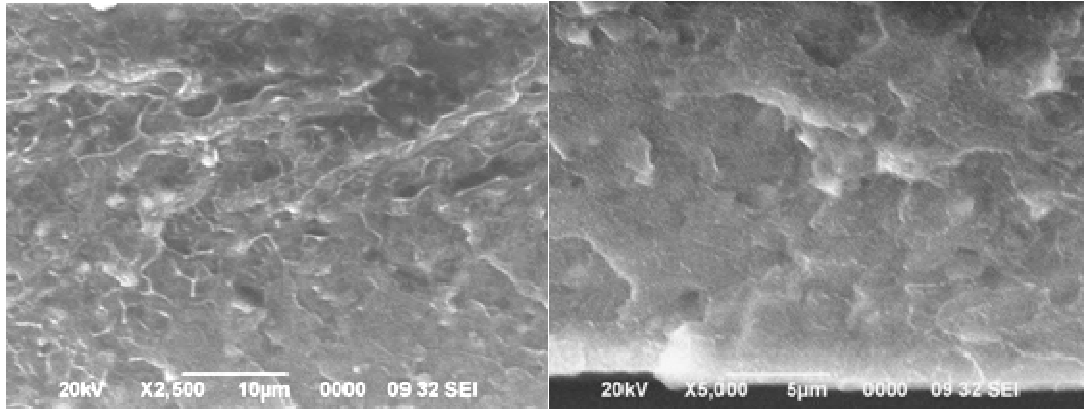


Şekil 4.2 : THF ile hazırlanan TAP katkıli 6FDA-DAM membranların ayırma özellikleri (1 Barrer = cm³ STPcm/cm² cmHg sn.)

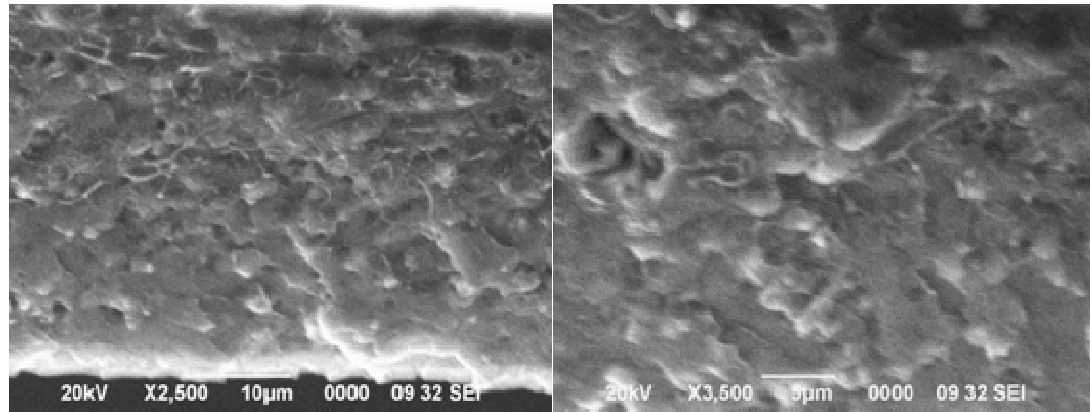
Çizelge 4.4 : THF çözücüsüyle hazırlanan TAP katkılı 6FDA-DAM membranların saf gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri.

Membran Bileşimi	Çözücü	P _{CO2}	P _{CH4}	$\alpha_{CO2/CH4}$
6FDA-DAM+%2TAP	THF	31	10	3
6FDA-DAM+%4TAP	THF	17	4.5	3.7

Şekil 4.3 ve 4.4 hazırlanan üç bileşenli membranların (%2 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı ve %4 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı) SEM görüntülerini göstermektedir. SEM görüntülerinde yapının oldukça düzensiz olduğu, ara yüzey boşluklarının tamamen giderilemediği görülmektedir.



Şekil 4.3 : THF ile hazırlanan %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.



Şekil 4.4 : THF ile hazırlanan %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri

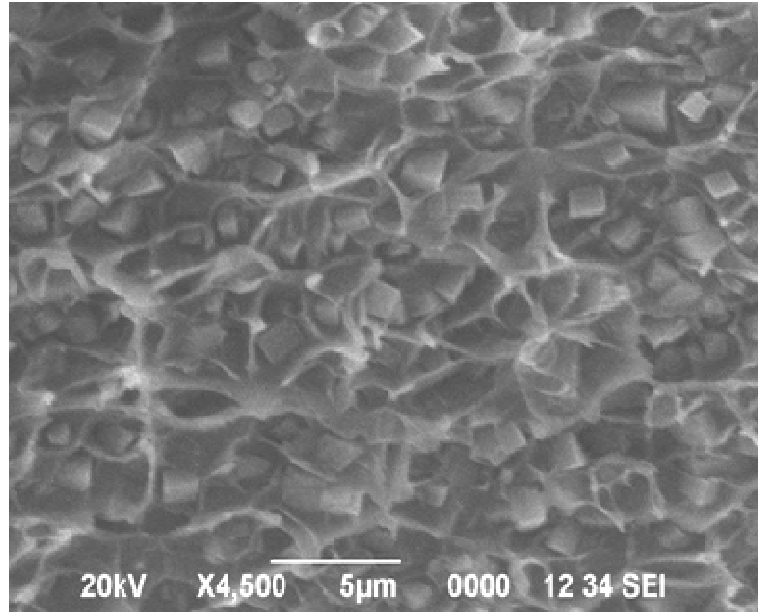
THF çözücüsüyle hazırlanan üç bileşenli karışık matrisli membranlar gaz geçirgenlik ölçümlerinde uygulanan basınç farkına dayanmadığından gaz geçirgenlikleri ölçülemedi. SEM görüntüleriyle birlikte ele alındığında bu durumun membran

oluşumu sırasında hızlı çözücü buharlaşması nedeniyle polimer-uyumlaştırıcı-zeolit etkileşiminin sağlanamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2.2 Çözücü olarak NMP kullanılarak hazırlanan membranlar

Farklı kaynama noktasına sahip çözücülerin membran özellikleri ve performansı üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla kaynama noktası THF'e kıyasla oldukça yüksek olan N-Metilpirolidon (NMP) çözücüsüyle sadece uyumlaştırıcı katkı ve üç bileşenli membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar farklı süre ve sıcaklıklarda kurutulmuş, bu şekilde membran içerisinde kalan çözücünün etkilerinin açıklanması hedeflenmiştir.

Membranların yapı analizleri SEM ile yapılmıştır. Şekül 4.5'te uyumlaştırıcı kullanılmadan hazırlanan %20 SAPO-34 katkı 6FDA-DAM membranlara ait SEM görüntüsünde zeolit dağılımının iyi bir şekilde sağlandığı ve aglomerasyon olmadığı görülmektedir. Ancak zeolit-polimer ara yüzeylerinde boşluklar olduğu ve polimerin zeolit yüzeylerine yapışmadığı açıkça görülmektedir.

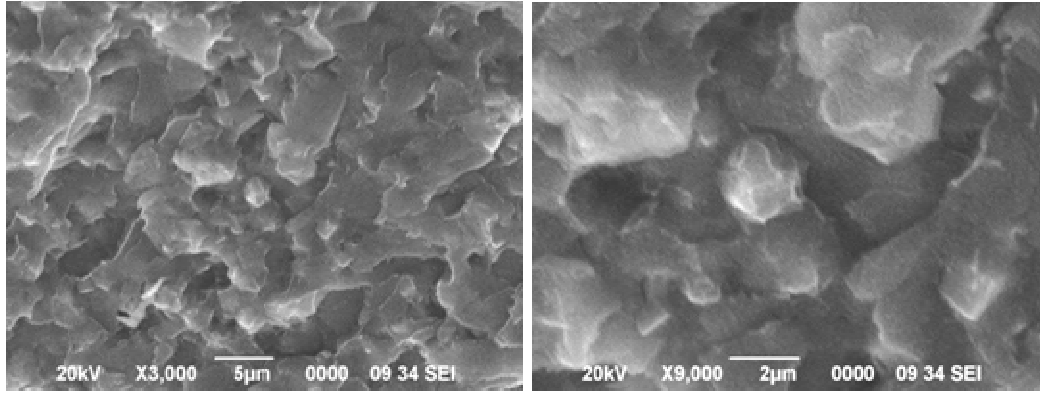


Şekil 4.5 : NMP ile hazırlanan ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüsü.

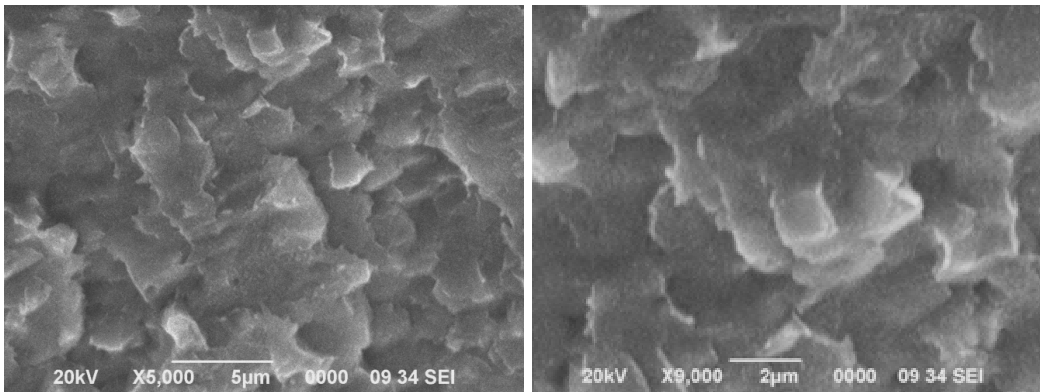
Uyumlaştırıcı olarak TAP kullanılmadan hazırlanan SAPO-34 katkıli membranlar, THF çözücüsüyle hazırlanan üç bileşenli membranlar gibi gaz geçirgenlik ölçümlerinde uygulanan basınç farkına dayanmayarak çatlamıştır. Bu nedenle gaz geçirgenlik değerleri elde edilememiştir. THF ile hazırlanan membranlar için hızlı çözücü buharlaşması nedeniyle filmin hızla katılaştığı ve TAP'ın zeolit ile polimer

arasında bu kısa sürede yapışma sağlayamadığı düşünülmüştür. Uyumlaştırıcı kullanılmadan hazırlanan zeolit katkıli membranlarda da SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi zeolit ile polimer arasında yapışmanın sağlanamamasından dolayı kırılgan bir yapı olduğu ve bu yapının gaz basıncına dayanmadığı anlaşılmaktadır.

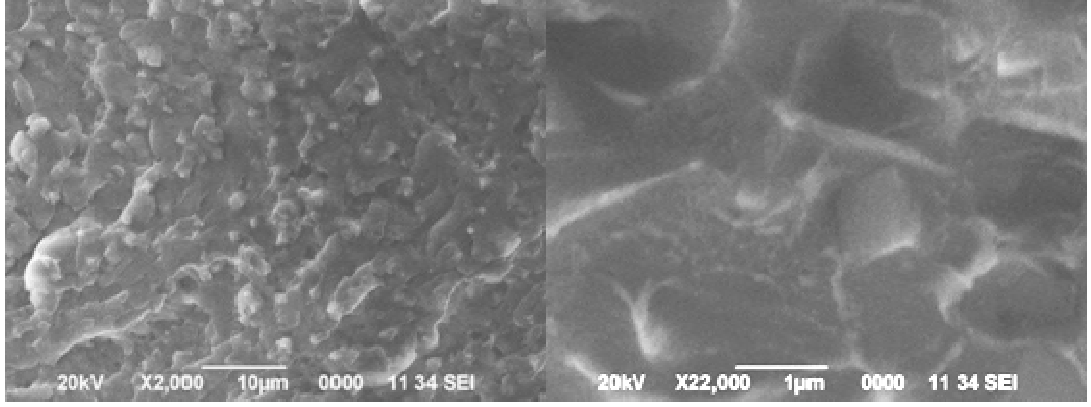
NMP çözücüsüyle hazırlanan %2 ve %4 oranlarında TAP içeren ve iki farklı sıcaklıkta (80°C ve 150°C) kurutulan zeolit katkıli 6FDA-DAM membranların SEM görüntüleri Şekil 4.6-4.9'da sunulmuştur. Membranların SEM görüntülerinde zeolit tanelerinin etrafının polimer tabakası ile tamamen sarılmış olduğu ve ara yüzeyde iyi bir yapışma elde edildiği belirgin şekilde görülmektedir. Ayrıca polimer içerisinde zeolit dağılımında iyi olduğu belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan kurutma işleminin membranların yapılarında zeolit dağılımı ve zeolit-polimer ara yüzeyinde yapışma durumu açısından önemli bir fark yaratmadığı görülmektedir.



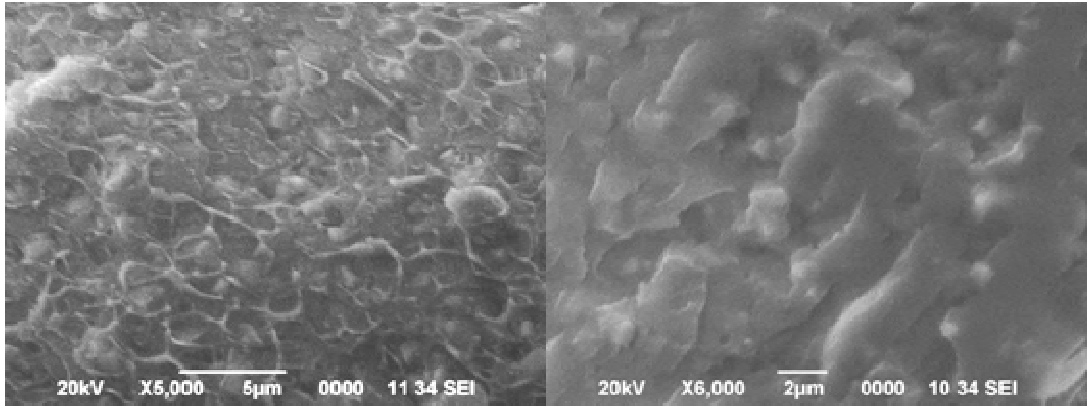
Şekil 4.6 : NMP ile hazırlanan ve 80°C'de kurutulan %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.



Şekil 4.7 : NMP ile hazırlanan ve 80°C'de kurutulan %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.

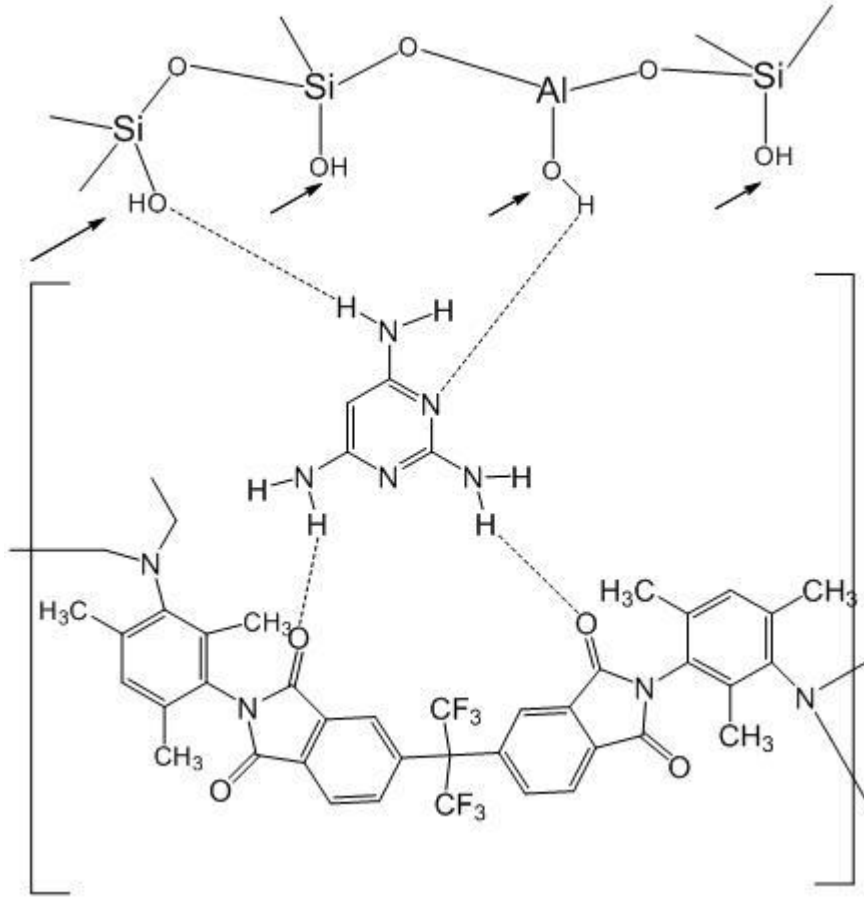


Şekil 4.8 : NMP ile hazırlanan ve 150°C’de kurutulan %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.



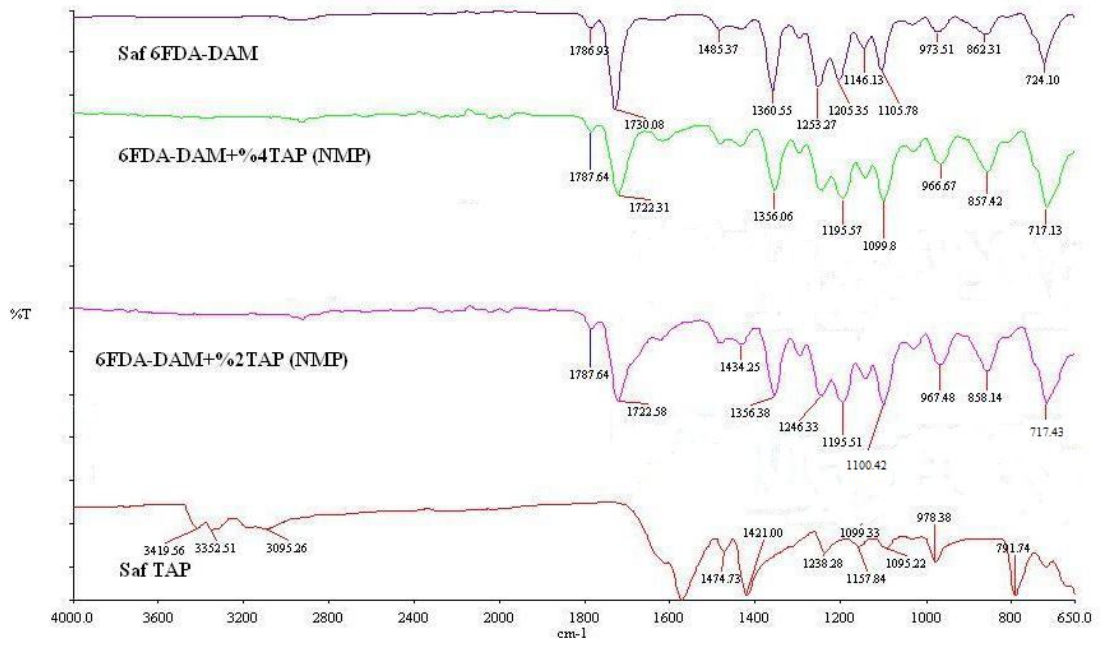
Şekil 4.9 : NMP ile hazırlanan ve 150°C’de kurutulan %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın SEM görüntüleri.

Elde edilen SEM görüntüleri uyumlaştırıcı olarak TAP kullanılmasının SAPO-34 zeoliti ile 6FDA-DAM poliimidi arasında etkileşimi arttırarak ara yüzey boşluğu sorununu çözdüğünü kanıtlamaktadır. TAP’ın hem polimer hemde zeolitle fonksiyonel gruplar vasıtasıyla hidrojen bağı yaparak iki fazın biribiri ile etkileşmesini sağladığı düşünülmektedir. TAP’ın içerdiği amin ($-NH_2$) gruplarının zeolitteki hidroksil ($-OH$) ve poliimiddeki karbonil grubu ($C=O$) arasında hidrojen bağları yapması olası bir durumdur. 6FDA-DAM-TAP-SAPO-34 arasında oluştuğu düşünülen bağlar temsili olarak Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Amin grubunun hidroksil ve karbonil gruplarıyla etkileşime girdiği literatürde bilinen bir durumdur [76-79].



Şekil 4.10 : Polimer-zeolit-uyumlaştırıcı arasında oluşabilecek hidrojen bağlarının temsili gösterimi.

Hazırlanan membranlarda uyumlaştırıcı vasıtasıyla hidrojen bağlarının oluşup oluşmadığını anlamak amacıyla uyumlaştırıcı katkılı membranların FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.11’de NMP kullanılarak hazırlanan uyumlaştırıcı katkılı membranların FTIR spektrumları, saf 6FDA-DAM ve saf TAP’a ait spektrumlarla birlikte verilmiştir. Saf 6FDA-DAM poliimidinin spektrumunda 1730 cm^{-1} dalga boyunda görülen imid halkasındaki karbonil grubuna ait asimetrik gerilme pikinin %2 ve %4 TAP katkılı 6FDA-DAM membranların spektrumlarında 1722 cm^{-1} dalga boyuna kaydığı ve aynı zamanda genişlediği görülmektedir. Bu pik kayması ve genişlemesi TAP ile 6FDA-DAM arasında oluşan hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç Yong ve arkadaşları tarafından TAP ve Matrimid[®] ticari polimeri ile yapılan çalışmanın sonuçlarıyla da örtüşmektedir [55].

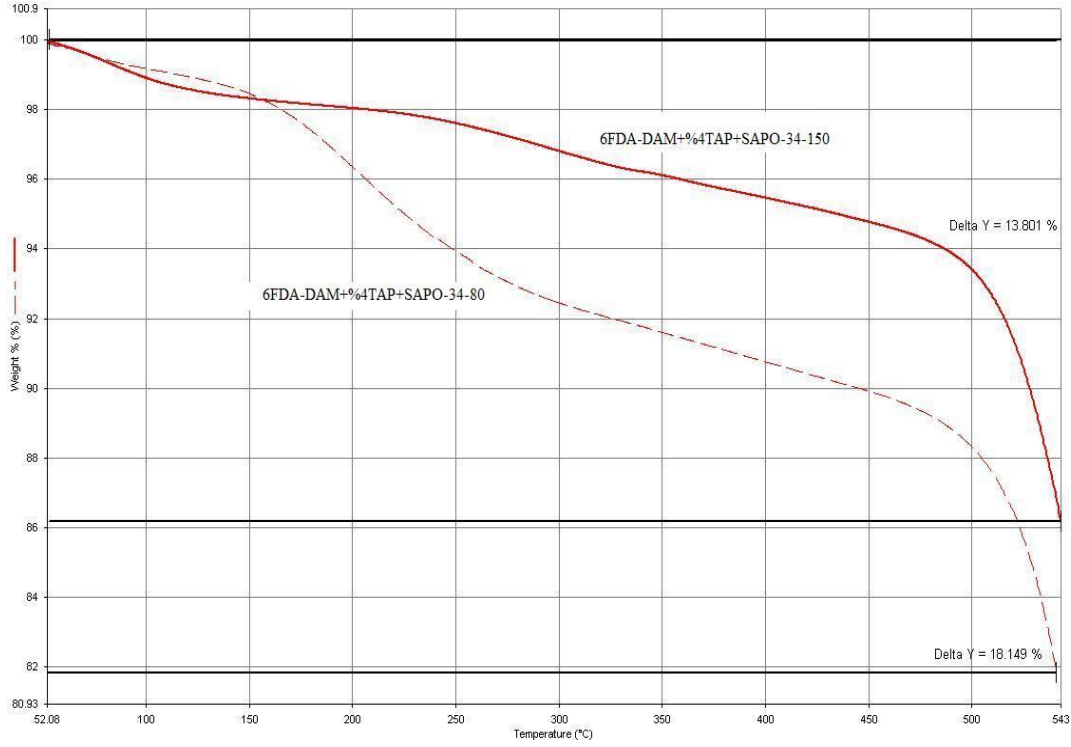


Şekil 4.11 : NMP ile hazırlanan TAP katkılı 6FDA-DAM membranların FTIR spektrumları

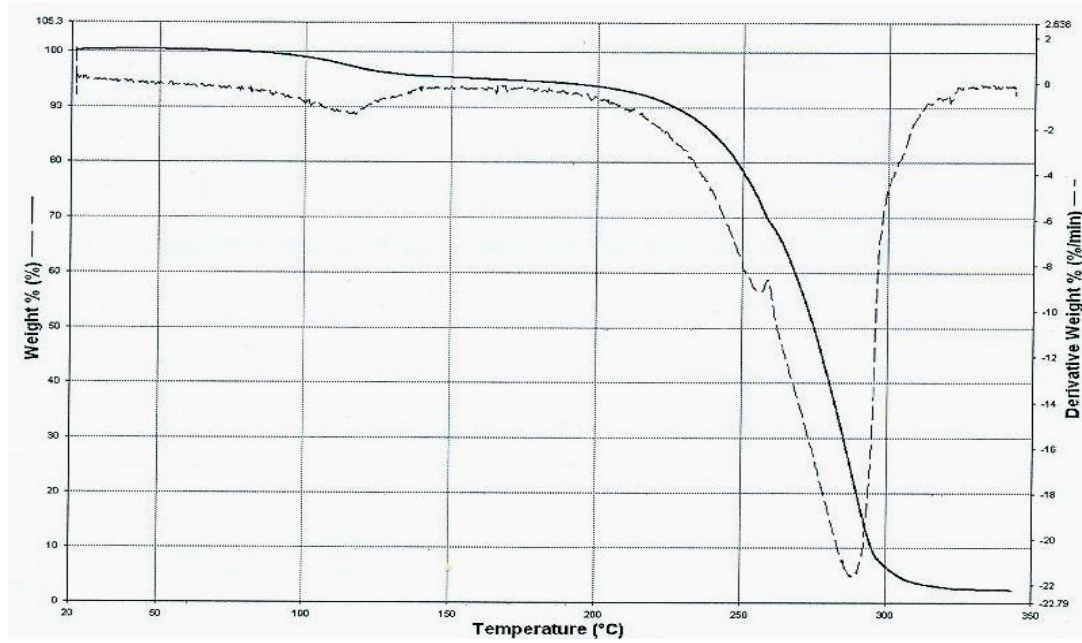
Hazırlanan filmlerin ısı analizleri TGA ile yapılmıştır. Şekil 4.12’de 80°C ve 150°C’de kurutulan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranların TGA termogramları birlikte verilmiştir. Bu grafikte kütle kayıplarının 150°C civarına kadar birbirine yakın olduğu, 150°C’den sonra ise 80°C’de kurutulan örneğin kütle kaybının 150°C’de kurutulandan çok daha fazla olduğu görülmüştür. Bu kaybın membran içerisinde hapsolan çözücünden kaynaklandığı düşünülmektedir. 250°C sonrasında ise iki numunenin kütle kaybı grafiklerindeki eğimlerin birbirine yakın olduğu ve her iki membranın da 450-500°C’de bozunmaya başladığı görülmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi TAP’ın erime noktası 250°C civarındadır. Şekil 4.13’de sunulan saf TAP’a ait TGA analizi grafiğinde görüldüğü gibi TAP’ın 200-250°C arasında başlayan bozunmasının başladığı ve 300°C’de hemen hemen tamamlandığı (%97 üzeri kütle kaybı) görülmektedir. Dolayısıyla Şekil 4.12’de verilen TGA grafiklerinde 250°C sonrasında birbirine yakın eğimlerle giden bölgede TAP’ın ve kaynama noktası 202°C olan NMP’nin ortamdan uzaklaştığı düşünülmektedir. Hazırlanan diğer membranlara ait olan TGA analizlerinde de benzer sonuçlar elde edilmiş olup TGA grafikleri Ek A’da sunulmuştur.

Çizelge 4.5 TGA analizlerinde, hazırlanan tüm membranlara ait 150°C, 200°C, 250°C ve 550°C’de görülen kütle kaybı değerlerini toplu olarak göstermektedir.

NMP yüksek kaynama sıcaklığına sahip olduğu için membrandan çıkarılması kolay olmadığından, kurutma sıcaklığının membran performansı açısından önemli olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.12 : NMP çözücüsüyle hazırlanan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren membranın 80°C ve 150°C’de kurutulan numunelerinin TGA grafikleri.



Şekil 4.13 : Saf TAP’ın TGA grafiği [72].

Çizelge 4.5 : NMP ile hazırlanan membranların 150°C, 200°C, 250°C ve 550°C'ye kadar kütle kayıpları.

Membran Bileşimi (Çözücü : NMP)	Kurutma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)			
		150°C	200°C	250°C	550°C
6FDA-DAM (Çözücü: THF)	100	0.03	1.0	1.8	14
6FDA-DAM+%2TAP	80	0.5	1.5	3.0	20.4
6FDA-DAM+%4TAP	80	1.0	3.0	6.2	23
6FDA-DAM+%2TAP+SAPO-34	80	2.1	2.8	4.0	16
6FDA-DAM+%4TAP+SAPO-34	80	1.8	3.6	6.0	18
6FDA-DAM+%2TAP	150	0.8	1.0	2.0	16
6FDA-DAM+%4TAP	150	0.6	0.8	2.0	16
6FDA- DAM+%2TAP+SAPO-34	150	3.0	2.8	3.5	16
6FDA-DAM+%4TAP+SAPO-34	150	1.5	2.0	2.4	14

Hazırlanan membranların 150°C'ye kadar kütle kayıplarının incelenmesinde amaç 80°C ve 150°C'de kurutulan membranlar arasındaki farkı görmektir. 6FDA-DAM+%2TAP+SAPO-34 numunesi dışında 150°C'de kurutulan numunelerin 150°C'ye kadar olan kütle kayıpları 80°C'de kurutulan numunelerden daha azdır. Yüksek kurutma sıcaklığında daha fazla çözücünün membrandan uzaklaştırılması mümkün olacağından bu beklenen bir sonuçtur. 6FDA-DAM+%2TAP+SAPO-34 membranının 150°C'de kurutulan numunesinde ise analizin yapıldığı membran filminin fazla kalın olmasından dolayı içerisinde daha fazla miktarda çözücünün kalmış olabileceği düşünülmektedir (Membran kalınlıkları için bkz. Çizelge 4.6). Membranlarda 200°C'ye kadar olan kütle kayıpları çözücünden kaynaklı olduğu için 80°C'de kurutulan membranların 6FDA-DAM+%2TAP+SAPO-34 membranı dışında daha fazla kütle kaybı gösterdiği görülmektedir. 80°C'de kurutulan numunelerde görülen fazla kütle kaybı membran içerisinde kalan fazla miktardaki çözücünün ortamdan uzaklaşmasından kaynaklanırken 250°C'ye kadar olan kütle kayıplarında ise çözücünün yanı sıra TAP'ın da uzaklaşmaya başlamasının katkısı vardır. Çünkü saf TAP örneğinin Şekil 4.13'te görülen TGA grafiğinden anlaşılabileceği gibi TAP, 220°C civarında bozunmaya başlamaktadır. 80°C'de kurutulan örneklerin 250°C'deki kütle kayıpları da 150°C'de kurutulanların 250°C'deki

kütle kayıplarından daha fazladır. Membran içerisinde kalan çözücünün tamamen uzaklaştırılması için kullanılan polimerin camsı geçiş sıcaklığı civarında kurutma yapmak gereklidir. Ancak 6FDA-DAM'ın camsı geçiş sıcaklığı çok yüksek olduğundan (360°C) ve bu sıcaklıkta TAP etkisini tamamen kaybedeceğinden, camsı geçiş sıcaklığında kurutma yapmak mümkün değildir. 550°C'ye kadar olan kütle kayıpları ise membranların tamamen bozunmasına kadar olan toplam kütle kayıplarını göstermektedir. Burada da düşük sıcaklıkta kurutulan örneklerin kütle kayıpları içerdikleri fazla miktardaki çözücüye bağlı olarak daha yüksektir. Bunun yanı sıra saf 6FDA-DAM membran ise kaynama noktası oldukça düşük (66°C) olan THF ile hazırlandığından ve kurutma sıcaklığı THF'nin kaynama noktasının üzerinde olduğundan membran içerisinde hemen hemen hiç çözücü kalmadığı Çizelge 4.5'ten anlaşılmaktadır.

Hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile ölçülmüştür. Hesaplanan camsı geçiş sıcaklığı verileri Çizelge 4.6'da, DSC grafikleri ise Ek B'de sunulmuştur.

Çizelge 4.6 : Hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklıkları

Membran Bileşimi	Kurutma	Membran	Çözücü	T _g (°C)
	Sıcaklığı (°C)	kalınlığı (µm)		
6FDA-DAM	100	45	THF	359
6FDA-DAM+%2TAP	80	34	NMP	317
6FDA-DAM+%4TAP	80	34	NMP	289
6FDA-DAM+%2TAP+SAPO-34	80	45	NMP	285
6FDA-DAM+%4TAP+SAPO-34	80	33	NMP	276
6FDA-DAM+%2TAP	150	72	NMP	328
6FDA-DAM+%4TAP	150	75	NMP	319
6FDA-DAM+%2TAP+SAPO-34	150	75	NMP	318
6FDA-DAM+%4TAP+SAPO-34	150	75	NMP	299

Hazırlanan 6FDA-DAM bazlı membranların T_g değerlerine bakıldığında saf 6FDA-DAM membranının T_g değerinde TAP ilavesi ile düşüş gözlenmiştir. Bu durum düşük molekül ağırlıklı katkı maddesi (TAP) ilavesinin polimerde antiplastizasyona sebep

olduğuna işaret etmektedir. Bu durum literatürdeki diğer düşük molekül ağırlıklı katkı maddesi içeren polimerik membranlarda da gözlenmiştir [72, 80, 81]. Öte yandan TAP ve SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranlarda zeolit katkısının sadece TAP katkılı membrana kıyasla Tg değeriinde düşüşe neden olduğu görölmektedir. Halbuki literatürdeki diğer uyumlaştırıcı ve zeolit katkılı membran çalışmalarıında [80, 81] zeolit eklemesinin polimer matrisinin veya polimer-uyumlaştırıcı yapısının camsı geçiş sıcaklığını arttırdığı belirtilmekte ve bu durum zeolit etrafındaki polimer matrisinin sıkılaşması ile açıklanmaktadır. Bu durumda bu çalışmada 6FDA-DAM bazlı membranlarda zeolit katkısı ile görölen Tg düşüşü zeolit-polimer ara yüzeyinde iyi bir yapışma elde edilemediği şeklinde yorumlanabilir. Ancak SEM analizlerinde ara hüzye yapıışmanın çok iyi olduğu açıkça görölmüştür. Bu durumu açıklamak için farklı sıcaklıklarda kurutulan membranların Tg değerlerine bakmak faydalı olabilir. NMP ile hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kurutulan aynı bileşime sahip membranların camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde 80°C’de kurutulanların 150°C’de kurutulanlardan daha düşük Tg değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. 80°C’de kurutulan membranların saf poliimide göre Tg düşüşü 150°C’de kurutulanlara göre çok daha fazladır. Bu durumun membran içerisinde kalan çözücü miktarı ile ilişkili olduğu ve membran matrisi içerisinde hapsolan bu çözücünün plastizasyona sebep olduğu düşünölmektedir. Zeolit katkısı ile Tg değerlerinin düşmesinin de membran içerisinde kalan çözücü ile ilişkili olması mümkündür. Gerçekten de 80°C’de kurutulan üç bileşenli membranlarda Tg düşüşü 150°C’de kurutulan membranlardan daha fazladır. Membran içerisinde kalan çözücünün membranın gaz ayırma performansını etkilediği literatürde başka çalışmalarda da görölmüştür [63, 70]. Membranda kalan çözücü miktarının etkisi geçirgenlik deneylerinin sonuçları irdelenirken yeniden tartışılacaktır.

NMP çözücüsüyle hazırlanan membranların CH₄ ve CO₂ saf gaz geçirgenlikleri 35°C’de ve 2 atm besleme basıncında ölçölmüş ve ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların güvenilir ve tekrarlanabilir olduğunun belirlenmesi amacıyla gaz geçirgenlik deneyleri her membran için iki defa yapılmış ve ortalamaları kaydedilmiştir. Ayrıca her membran bileşimi için iki ayrı membran hazırlanmış ve böylece membran hazırlama prosedürünün de tekrarlanabilirliği kontrol edilmiştir. 80°C’de kurutulan membranların saf gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri Çizelge 4.7’de 150°C’de kurutulan membranların sonuçları ise Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 : NMP ile hazırlanan ve 80°C’de kurutulan membranların saf gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri (1 Barrer =cm³ STPcm/cm² cmHg sn.).

Membran Bileşimi		P _{CO2}	P _{CH4}	$\alpha_{CO2/CH4}$
6FDA-DAM (Çözücü: THF)	1.Membran	445	29	15
	2.Membran	37	1.27	29
6FDA-DAM+%2TAP	1.Membran	39	1.30	30
	2.Membran	18	0.27	65
6FDA-DAM+%4TAP	1.Membran	18	0.28	62
	2.Membran	77	1.45	53
6FDA-DAM+%2TAP+SAPO-34	1.Membran	75	1.40	56
	2.Membran	61	0.3	203
6FDA-DAM+%4TAP+SAPO-34	1.Membran	63	0.3	207
	2.Membran			

Çizelge 4.8 : NMP ile hazırlanan ve 150°C’de kurutulan membranların saf gaz geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri (1 Barrer =cm³ STPcm/cm² cmHg sn.).

Membran Bileşimi		P _{CO2}	P _{CH4}	$\alpha_{CO2/CH4}$
6FDA-DAM (Çözücü: THF)	1.Membran	445	29	15
	2.Membran	31	0.60	52
6FDA-DAM+%2TAP	1.Membran	30	0.57	53
	2.Membran	14	0.2	70
6FDA-DAM+%4TAP	1.Membran	15	0.2	73
	2.Membran	12	0.048	248
6FDA-DAM+%2TAP+SAPO-34	1.Membran	11	0.044	250
	2.Membran	6	0.022	268
6FDA-DAM+%4TAP+SAPO-34	1.Membran	6	0.022	271
	2.Membran			

NMP çözücüsüyle hazırlanan ve TAP içermeyen zeolit katkılı membranlar gaz geçirgenlik ölçümlerinde THF çözücüsüyle hazırlanan üç bileşenli membranlarda olduğu gibi gaz basıncına ve vakum işlemine dayanmadığından gaz geçirgenlik sonuçları elde edilememiştir. Bu durum TAP’ın sadece gaz geçirgenlik sonuçlarını etkilemekle kalmayıp aynı zamanda daha dayanıklı bir malzeme elde edilmesini de sağladığını göstermiştir. NMP kullanılarak hazırlanan filmlerin THF ile hazırlananlara oranla daha parlak, saydam ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu

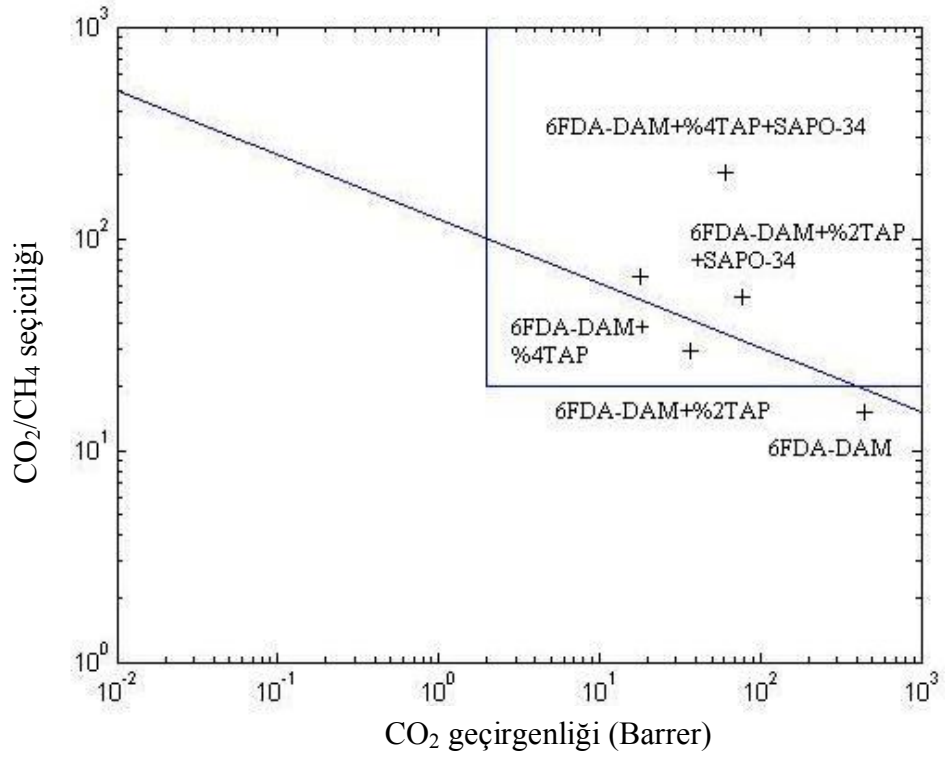
görülmüştür. THF çözücüsüyle hazırlanan membranlar ise daha pürüzlü bir yapıya sahiptir.

NMP çözücüsü kullanılarak hazırlanan ve 80°C’de kurutulan membranlardan sadece TAP ilave edilen membranlarda TAP ilavesiyle saf membrana kıyasla geçirgenliklerde düşüş seçiciliklerde ise artış meydana gelmiştir. TAP içeriğinin %2’den %4’e artırılmasıyla ise geçirgenlikler daha da düşmüş seçicilikler ise daha da artmıştır. Bu sonuç literatürle uyumludur. Yong ve arkadaşlarının [55] çalışmasında Matrimid poliimidine ağırlıkça PI/TAP=1/0.21 oranında TAP ilave edildiğinde CO₂ geçirgenliği 8.34’ten 0.194’e düşmüş, CO₂/CH₄ seçiciliği ise 1.22’den 84’e çıkmıştır. Uyumlaştırıcı katkıli membranlara zeolit yüzdesi toplam ağırlığın %20’si olacak şekilde SAPO-34 eklenerek hazırlanan zeolit katkıli membranların gaz geçirgenliklerine bakıldığında 80°C’de kurutulan membranlarda her iki gazın da geçirgenlik değerlerinde sadece uyumlaştırıcı içeren membranlara kıyasla artış gözlenmiştir. Ancak CO₂ geçirgenliklerinde artış oldukça fazla iken CH₄ geçirgenliklerinde daha azdır. Bu durum iki etkiye bağlanmıştır. İlk etki SAPO-34 zeolitinin gözenek boyutudur. Zeolitın gözenek boyutu metan gazının molekül boyutuyla hemen hemen aynıdır. Bu nedenle gözeneklerden CH₄ geçişi zordur. Öte yandan karbondioksitin moleküler boyutu SAPO-34’ün gözenek boyutundan daha küçük olduğu için bu gaz gözeneklerden rahatlıkla geçmektedir. Her iki gaz da zeolit katkıli membrandan sadece uyumlaştırıcı katkıli membrana kıyasla daha hızlı geçmektedir. Ancak gözenek boyutundan dolayı bu geçiş CO₂ gazı için çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. İkinci etki ise membran içinde kalan çözücünün plastizasyon etkisidir. Hazırlanan membranlar kullanılan çözücünün kaynama noktasından daha düşük bir sıcaklıkta kurutulduğundan membran içerisinde önemli miktarda çözücü kaldığı ve bu çözücünün membranda plastizasyona yol açarak geçirgenlikleri arttırdığı düşünülmektedir. Bu etkinin daha iyi açıklanabilmesi için aynı bileşime sahip uyumlaştırıcı ve zeolit katkıli membranlar NMP ile hazırlanmış ve normal kurutma işlemi sonrasında ek olarak 150°C’de bir gün vakumsuz, bir gün vakumlu olmak üzere iki gün tutulduktan sonra metan ve karbondioksit geçirgenlikleri ölçülmüştür.

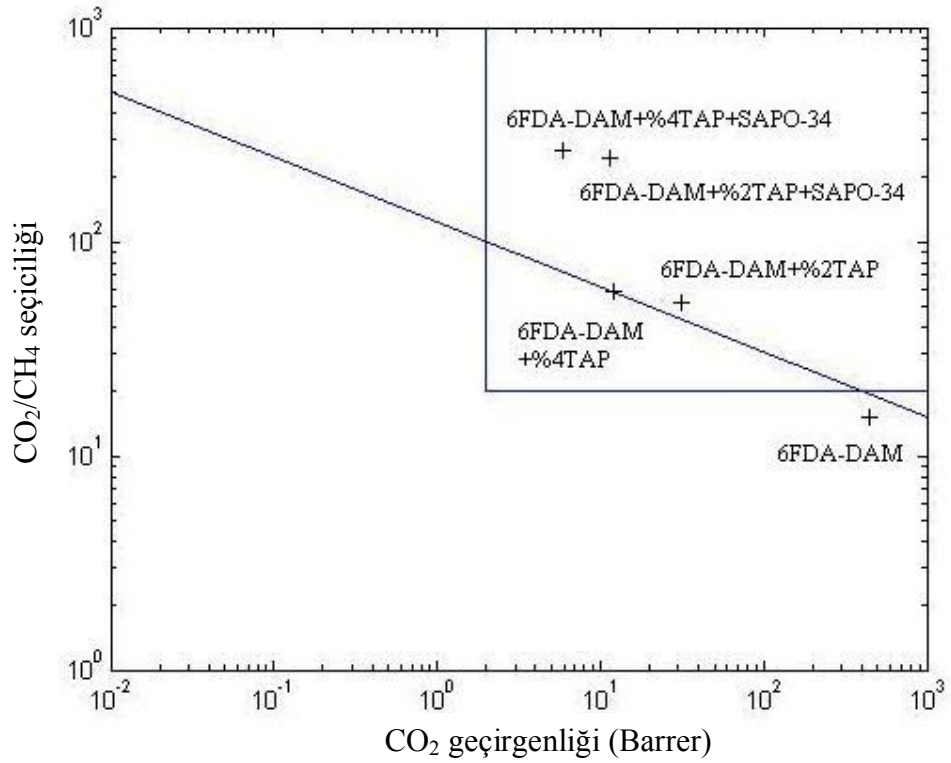
150°C’de kurutma işlemi uygulanan, zeolit içermeyen uyumlaştırıcı katkıli poliimid membranların geçirgenlikleri 80°C’de kurutulanlara göre daha düşüktür. Bu da TGA

ve DSC sonuçlarıyla da uyumludur ve membran içinde kalan çözücünün plastize edici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. CH₄ geçirgenliğindeki düşüş, CO₂ geçirgenliğindeki düşüşe göre daha fazladır. Dolayısıyla 150°C’de kurutulan uyumlaştırıcı katkılı membranların seçicilikleri 80°C’dekilere göre daha yüksektir. Bu durumda membran içerisinde kalan fazla miktardaki çözücünün membranı plastize ettiğini göstermektedir. Bu fazla miktardaki çözücü uzaklaştırıldığında belirli bir noktadan sonra daha rijit, sıkı ve düzenli bir yapı elde edilmektedir. Dolayısıyla geçirgenlikler düşmektedir. %2 TAP ilaveli 6FDA-DAM membran için kurutma sıcaklığı yükseldiğinde seçicilik artarken, %4 TAP ilaveli 6FDA-DAM membranda kurutma sıcaklığı yükseldiğinde seçicilik çok az miktarda azalmıştır. Geçirgenlik artarken seçiciliğin azalması genelde membranda seçici olmayan boşlukların olduğuna işaret eder. Söz konusu membranda SEM analizlerinde görülmemiş olmakla birlikte bazı bölgelerde zeolit-polimer ara yüzeylerinde boşluklar olabilir.

Yong ve arkadaşları [55] yukarıda bahsedilen çalışmada TAP ilavesi ile Matrimid poliiimidine zeolit 4A katarak hazırladıkları membranlarda (PI/4A/TAP=1/0.43/0.21 w/w/w) CO₂/CH₄ seçiciliğinin saf poliimide kıyasla 1.22’den 617’ye yükseldiğini, ancak CO₂ geçirgenliğinin 0.185 Barrer’a kadar düştüğünü bildirmiştir. Matrimid zaten geçirgenliği düşük bir polimer olduğu için ticari kullanıma uygun bir ürün elde edilememiştir. Bu çalışmada ise, uyumlaştırıcı ilavesi için CO₂ geçirgenliği oldukça yüksek olan 6FDA-DAM poliiimidi seçilmiş olması durumu dramatik bir şekilde değiştirmiştir. %2 TAP ve %20 SAPO-34 ilavesi sonucunda hazırlanan ve 150°C’de kurutulan katkılı 6FDA-DAM membranın geçirgenliği 11 Barrer’a düşmüş seçicilik değeri ise 249’a çıkmıştır. Bu değerler bugüne dek literatürde raporlanmış tek gaz geçirgenlik ölçümlerine dayalı ayırma özellikleri arasında bildiğimiz kadarıyla en iyi sonuçlardır. Çizelge 4.7 ve 4.8’de sunulan ayırma özelliklerinin ticari potansiyelini görmek için Robeson grafiği üzerindeki konumlarına bakmak gerekir. Çizelge 4.7 ve 4.8’de aynı bileşimde iki farklı membran için ölçülen geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin ortalamaları Şekil 4.14 ve 4.15’te Robeson grafiği üzerinde sunulmuştur. SAPO-34 katkılı membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri CO₂/CH₄ Robeson grafiğinde ticari olarak ilgi çeken bölge içerisinde ve üst sınır doğrusunun çok üzerindedir.



Şekil 4.14 : NMP ile hazırlanan ve 80°C’de kurutulan membranların ayırma özellikleri (1 Barrer =cm³ STPcm/cm² cmHg sn.)



Şekil 4.15 : NMP ile hazırlanan ve 150°C’de kurutulan membranların ayırma özellikleri (1 Barrer =cm³ STPcm/cm² cmHg sn.)

5. VARGILAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada 4,4 (heksafloroizopropiliden) difitalik dianhidrit (6FDA) ve 2,4,6-trimetil-m-fenilendiamin (DAM) monomerleri kullanılarak tek kaptaki çözelti imidizasyonu yöntemiyle 6FDA-DAM poliimidi sentezlenmiştir. Daha sonra SAPO-34 zeoliti katkılı 6FDA-DAM bazlı karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Polimer-zeolit ara yüzeylerinde oluşan boşlukları gidermek için uyumlaştırıcı olarak 2,4,6-Triaminoprimidin (TAP) kullanılmıştır. Uyumlaştırıcının membran özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla farklı TAP içeriğine sahip membranlar hazırlanmıştır. Ayrıca membran hazırlama aşamasında iki farklı çözücü kullanılmış, bu şekilde membran özelliklerine çözücü etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip N-metilpirolidon (NMP) ve düşük kaynama noktasına sahip tetrahidrofuran (THF) seçilmiştir. Ayrıca NMP ile hazırlanan membranların bir kısmı 80°C’de bir kısmı ise 150°C’de kurutulmuştur. Bu şekilde membran içerisinde kalan çözücünün membranın gaz taşınım özelliklerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Hazırlanan membranların CO₂ ve CH₄ gazları için saf gaz geçirgenlikleri ölçülmüş ve ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Çalışmada elde edilen vargılar aşağıda özetlenmiştir:

- THF çözücüsüyle hazırlanan uyumlaştırıcı katkılı membranların seçici geçirgenlikleri saf poliimid geçirgenliğinden daha düşük çıkmıştır. Ayrıca DSC analizlerinde iki adet T_g noktası belirlenmiştir. THF kaynama noktası çok düşük bir çözücü olduğundan membran kurutma aşamasında buharlaşma çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu nedenle uyumlaştırıcı ile polimer arasında etkileşimin sağlanması ve polimer zincirlerinin düzenlenmesi için gerekli süre sağlanamamaktadır. TAP ve 6FDA-DAM iki ayrı faz olarak davrandığından gaz iki yapı arasındaki boşluklardan geçmekte ve buna bağlı olarak geçirgenlik değerleri büyük oranda düşmektedir. Ayrıca THF çözücüsüyle hazırlanan üç bileşenli membranlar gaz geçirgenliği ölçümlerinde basınca dayanmadığından geçirgenlikleri ölçülememiştir. Zeolit ve polimer iki ayrı faz olarak davrandığından elde edilen membranlar kırılmalı ve dayanıksız olmuştur. THF çözücüsüyle hazırlanan üç bileşenli membranların SEM görüntülerinin NMP ile hazırlanan membranların

görüntülerine kıyasla çok daha bozuk ve düzensiz olduğu belirlenmiştir. Membran oluşturma aşamasında çözücünün hızlı buharlaşması membranın çok hızlı bir şekilde katılaşmasına yol açmaktadır. Bu durum polimer zincirlerinin oryantasyonunu ve homojen bir yapı elde edilmesini engellediğinden geçirgenlik değerlerini düşürmektedir. Bu sonuçlara göre SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranların hazırlanmasında NMP çözücüsünün kullanılmasının daha iyi bir membran yapısı ve dolayısıyla daha iyi ayırma özellikleri sağladığı anlaşılmıştır.

- Hazırlanan SAPO-34 ve uyumlaştırıcı katkılı üç bileşenli membranların tamamı saf poliimide kıyasla daha düşük geçirgenlik ve daha yüksek seçicilik göstermiştir. Üç bileşenli membranların hepsi Robeson grafiğinde ticari bölgede yer almıştır. Bu durum yüksek geçirgenliğe sahip poliimidlerle hazırlanan zeolit katkılı karışık matrisli membranların ayırma özelliklerinin uyumlaştırıcı katkısıyla düzenlenebileceğini ve bu yöntemle üstün ayırma özelliğine sahip membranların üretilebileceğini göstermektedir.
- NMP çözücüsüyle hazırlanan ve zeolit içermeyen uyumlaştırıcı katkılı membranların geçirgenlikleri saf poliimid geçirgenliğinden daha düşük seçicilikleri ise daha yüksektir. TAP yüzdesinin artırılmasıyla geçirgenliklerin azaldığı seçiciliklerin ise arttığı belirlenmiştir. Bu durum TAP uyumlaştırıcısının polimerin serbest hacmini azalttığını ve zincir sıkılığını arttırdığını kanıtlamaktadır. TAP ilavesiyle polimerin Tg değerlerinde düşüş gözlenmesi antiplastizasyon etkisine uygun düşmektedir.
- NMP çözücüsüyle hazırlanan ve 80°C'de çözücü uzaklaştırma işlemi uygulanan membranların gaz geçirgenlikleri 150°C'de kurutulan membranların gaz geçirgenliklerinden daha yüksek seçicilikleri ise daha düşüktür. Zeolit içermeyen, uyumlaştırıcı katkılı membranlardan 150°C'de kurutulanların her ikisi de Robeson grafiğinde ticari bölgede yer almıştır. 80°C'de kurutulan ve %2 TAP içeren membran üst sınırın altında kalırken %4 TAP içeren membran ise ticari bölgeye girebilmiştir. Genel olarak incelendiğinde eşit miktarda TAP içeren 6FDA-DAM membranlardan 150°C'de kurutulanların geçirgenlikleri 80°C'de kurutulan membranlardan

daha yüksektir. SAPO-34 ve uyumlaştırıcı katkılı membranlarda ise 80°C’de kurutulanların geçirgenlikleri 150°C’de kurutulanlara göre daha yüksek, seçicilikleri ise daha düşüktür. Ayrıca aynı bileşime sahip membranların DSC analizlerinde 80°C’de kurutulan membranların camsı geçiş sıcaklıkları 150°C’de kurutulana göre çok daha düşük çıkmıştır. Bu sonuçlar membran içerisinde kalan çözücünün plastizasyona sebep olduğuna işaret etmektedir. Plastize edici maddeler camsı geçiş sıcaklığında düşüşe yol açmakta ve geçirgenlikleri de arttırmaktadır.

- Uyumlaştırıcı içermeyen SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranlar çok kırılgan ve dayanıksız olduğundan geçirgenlik ölçümlerinde gaz basıncına dayanmamış, bu nedenle geçirgenlik ve seçicilik değerleri elde edilememiştir. Bu durum TAP ilavesinin sadece ara yüzey boşluklarını gidermekle kalmadığını aynı zamanda daha dayanıklı bir malzeme elde edilmesini sağladığını göstermiştir.

Bu çalışmada karışık matrisli membranların ayırma özelliklerinin uyumlaştırıcı adı verilen düşük molekül ağırlıklı maddelerle iyileştirilebileceği ortaya koyulmuştur. Çalışmanın devamında geçirgenlik ölçümleri CO₂/CH₄ gaz karışımı için tekrarlanarak sonuçlar ideal yerine gerçek ayırma koşullarında test edilmelidir. Membran dayanıklılığına poliimidin molekül ağırlığının etkisi büyük olduğundan daha yüksek molekül ağırlığına ulaşılmasını sağlayacak sentez iyileştirmeleri yapılmalıdır. Ayrıca farklı uyumlaştırıcıların karışık matrisli membranların gaz geçirgenliklerine ve seçiciliklerine etkisi araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Robeson, L.M.**, 1991. Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165-185.
- [2] **Hillock, A.M.W., Miller S.J., and Koros W.J.**, 2008. Crosslinked Mixed-Matrix Membranes for the Purification of Natural Gas: Effect of Sieve Surface Modification, *J. Membr. Sci.*, **314**, 193-199.
- [3] **Mulder, M.**, 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers.
- [4] **Koros, W.J. and Pinnau, I.**, 1994 Membrane Formation for Gas Separation Processes, *Polymeric Gas Separation Membranes*, 209-272.
- [5] **Ismail, A.F., Norida, R., and Sunatri, A.R.**, 2002 Latest Development on the Membrane Formation for Gas Separation, *Journal of Science Technology*, **24**, 1025-1043.
- [6] **Robeson, L.M.**, 1999 Polymer Membranes for Gas Separation, *Current Opinion in Solid State and Material Science*, **4**, 549-552.
- [7] **Baker, R.W.**, 2004 Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd, Menlo Park, California.
- [8] **Pandey, P., and Chauhan, R.S.**, 2001. Membranes for Gas Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 853-893.
- [9] **George, S.C, and Thomas, S.**, 2001. Transport Through Polymeric Systems, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 985-1017.
- [10] **Freeman, B.D. and Lin, H.**, 2005. Material Selection Guidelines for Membranes That Remove CO₂ from Gas Mixtures, *J. Molecular Structure*, **739**, 57-74.
- [11] **Chung, T.S., and Kafchinski, E.R.**, 1997. The Effects of Spinning Conditions on Asymmetric 6FDA/6FDAM Polyimide Hollow Fibers for Air Separation, *J. App. Polym. Sci.*, **65**, 1555.
- [12] **Yampolskii, Y., Pinnau I., and Freeman, B.**, 2006. *Material Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, Ltd, England.
- [13] **Raymond, R.Z. and Gregory, K.F.**, "Theory", Chap. 3 in *Membrane Handbook*, Eds: Winston, W.S., Kamallesh, K.S., Chapman & Hall.
- [14] **Wang, R., Cao, C. And Chung, T.S.**, 2002. A Critical Review on Diffusivity and The Characterization of Diffusivity of 6FDA-6FpDA Polyimide Membranes for Gas Separation, *J. Memb. Sci.*, **198**, 259-271.
- [15] **Paul, D.R., and Koros, W.J.**, 1975. Effect of Partially Immobilizing Sorption on Permeability and the Diffusion Time Lag, *Journal of Polymer Sci.*, **14**, 675-685.

- [16] **Wang, R., Chan, S.S., Liu, Y., and Chung, T.S.,** 2002. Gas Transport Properties of Poly(1,5-naphthalene-2,2-bis (3,4-phthalic) hexafluoropropane) dimide (6FDA-1,5-NDA) Dense Membranes, *J. Memb. Sci.*, **199**, 191-202.
- [17] **Al-Juaied, M.A.,** 2004. Carbon Dioxide Removal from Natural Gas by Membranes in the Presence of Heavy Hydrocarbons and by Aqueous Diglycolamine/Morpholine, *PhD Thesis*, The University of Texas, Austin.
- [18] **Prabhakar, R.S.,** 2004. Low Hydrocarbon Solubility Polymers: Plasticization-resistant Membranes for Carbon Dioxide Removal from Natural Gas, *PhD Thesis*, The University of Texas, Austin.
- [19] **Hillock, A.M.W.,** 2005. Crosslinkable Polyimide Mixed Matrix Membranes for Natural Gas Purification, *PhD Thesis*, Georgia Institute of Technology.
- [20] **Tagliabue, M., Farrusseng, D., Valencia, S., Aguado, S., Ravon, U., Rizzo, C., Corma, A., and Mirodatos, C.,** 2009. Natural Gas Treating by Selective Adsorption: Material Science and Chemical Engineering Interplay, *Chemical Engineering Journal*.
- [21] **Wallace, D.W.,** 2004. Crosslinked Hollow Fiber Membranes for Natural Gas Purification and their Manufacture from Novel Polymers, *PhD Thesis*, The university of Texas, Austin.
- [22] **Datta, A.K., and Sen, P.K.,** 2006. Optimization of Membrane Unit for Removing Carbon Dioxide from Natural Gas, *J.O. Membrane Sci.*, **283**, 291-300.
- [23] **Sridhar, S., Smitha, B., and Aminabhavi, T.M.,** 2007. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes-A Review, *Separation&Purification Reviews*, **36**, 113-174.
- [24] **Erpek, E.,** 2009. Zeolit Katkılı Poliimid Membranlar ile Doğal gazın Saflaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [25] **Romero, S.,** 2003. Short Supply of Natural Gas is Raising Economic Worries, in the New York Times, New York.
- [26] **Echt, W.,** 2002. Oral presentation, Hybrid systems: Combining Technologies leads to more efficient gas conditioning, presented at the Laurence Reid Gas Conditioning Conference, 23-26 August, Oklahoma, USA.
- [27] **Niwa, M., Nagaoka, H., and Kawakami, H.,** 2006. Preparation of Novel Fluorinated Block Copolyimide Membranes for Gas Separation, *J. App. Polym. Sci.*, **100**, 2436-2442.
- [28] **Wind, J.D., Paul, D.R., and Koros, W.J.,** 2004. Natural Gas Permeation in Polyimide Membranes, *J. Memb. Sci.*, **228**, 227-236.
- [29] **Tanaka, K., Islam, N., Kido, M., Kita, H., and Okamoto, K.,** 2006. Gas Permeation and Separation Properties of Sulfonated Polyimide Membranes, *Polymer*, **47**, 4370-4377.

- [30] **Shekhawat, D., Luebke, D.R., and Pennline, H.W.,** 2003. A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes, *Department of Energy*, Report no. 1200, Morgantown, Pittsburgh, USA.
- [31] **Colby, M.W., Osaka, A., and Mackenzie, J.D.,** 1988. Effects of Temperature on Formation of Silica Gel, *J. Non-Cryst. Solids*, **99**, 129.
- [32] <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-051799-162256/unrestricted/polyimide1.pdf> (04.06.2006).
- [33] **Chen, K.C., Tsuchiya, T., and Mackenzie, J.D.,** 1985. Synthesis of Porous Titanium Dioxide Membranes, *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 227.
- [34] **Wang, L., Cao, Y., Zhou, M., Qiu, X., and Yuan, Q.,** 2009. Synthesis, Characterization, and Gas Permeation Properties of 6FDA-2,6-DAT/mPDA Copolyimides, *Front. Chem. China*, **4(2)**, 215-221.
- [35] **Ghosh, M.K., and Mittal, K.L.,** 1996. *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York.
- [36] **Mahajan, R., Burns, R., Schaeffer, M., and Koros, W.J.,** 2002. Challenges in Forming Successful Mixed Matrix Membranes with Rigid Polymeric Materials, *J. App. Polym. Sci.*, **86**, 881-890.
- [37] **Zimmerman, C.M., Singh, A., and Koros, W.J.,** 1997. Tailoring Mixed Matrix Composite Membranes, *J. Memb. Sci.*, **137**, 145-154.
- [38] **Jia, M., Peinemann, K.V., and Behling R.D.,** 1992. Preparation and Characterization of Thin-Film Zeolite-PDMS Composite Membranes, *J. Memb. Sci.*, **73**, 119-128.
- [39] **Duval, J.M., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps, G., and Smolders, C.A.,** 1993. Adsorbent-Filled Membranes for Gas Separation. Part 1. Improvement of the Gas Separation Properties of Polymeric Membranes by Incorporation of Microporous Adsorbents, *J. Memb. Sci.*, **80**, 189.
- [40] **Tantekin-Ersolmaz, S.B., Atalay-Oral, C., Tatlier, M., Erdem-Senatalar, A., Schoeman, B., and Sterte, J.,** 2000. Effect of Zeolite Particle Size on the Performance of Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membranes, *J. Memb. Sci.*, **175**, 285-288.
- [41] **Mahajan, R., and Koros, W.J.,** 2002. Mixed Matrix Membrane Materials with Glassy Polymers. Part 1, *Polymer Engineering and Science*, **42**, 1420-1431.
- [42] **Moore, T.T., and Koros, W.J.,** 2005. Non-Ideal Effects in Organic-Inorganic Materials for Gas Separation, *J. Mol. Struc.* **739**, 87-98.
- [43] **Duval, J.M., Kemperman, A.J.M., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps, G., and Smolders, C.A.,** 1994. Preparation of Zeolite Filled Glassy Polymer Membranes, *J. Memb. Sci.*, **54**, 409.
- [44] **Husain, S., and Koros, W.J.,** 2007. Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes Made with Modified HSSZ-13 Zeolite in Polyetherimide Polymer Matrix for Gas Separation, *J. Memb. Sci.*, **288**, 195-207.

- [45] **Atalay-Oral, Ç.**, 2003. Zeolit Katkılı Polimerik Gaz Ayırma Membranlarında Taşınım Mekanizmalarının İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] **Mahajan, R.**, 2000. Formation, Characterization and Modeling of Mixed Matrix Membrane Materials, PhD Thesis, The University of Texas, Austin.
- [47] **Maeda, Y., and Paul, D.R.**, 1987. Effect of Antiplasticization on Selectivity and Productivity of Gas Separation Membranes, *J. Memb. Sci.*, **30**, 1-9.
- [48] **Ruiz-Trevino, F.A., and Paul, D.R.**, 1997. Modification of Polysulfone Gas Separation Membranes by Additives, *J. App. Polym. Sci.*, **66**, 1925-1941.
- [49] **Ruiz-Trevino, and Paul, D.R.**, 1998. Gas Permselectivity Properties of High Free Volume Polymers Modified by a Low Molecular Additive, *J. App. Polym. Sci.*, **68**, 403-415.
- [50] **Vidotti, S.E., Chinellato, A.C., Hu, G.H., and Pessan, L.A.**, 2006. Effect of Low Molar Mass Additives on the Molecular Mobility and Transport Properties of Polysulfone, *J. App. Polym. Sci.*, **101**, 825-832.
- [51] **Larocca, N.M., and Pessan, L.A.**, 2003. Effect of Antiplasticisation on the Volumetric, Gas Sorption and Transport Properties of Polyetherimide, *J. Memb. Sci.*, **218**, 69-92.
- [52] **Vidotti, S.E., Chinellato, A.C., and Pessan, L.A.**, 2007. Effect of Antiplasticisation on the Thermal, Volumetric, and Transport Properties of Polyethersulfone, *J. App. Polym. Sci.*, **103**, 2627-2633.
- [53] **Wang, M., and Zhong, S.**, 2007. Structures and Properties of Supported Polyimide/SnO₂ Hybrid Membranes, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **20**, 197-202.
- [54] **Sen, D., Kalıpcılar, H., and Yilmaz, L.**, 2007. Development of Polycarbonate Based Zeolite 4A Filled Mixed Matrix Gas Separation Membranes, *J. Memb. Sci.*, **303**, 194-203.
- [55] **Yong, H.H., Park, H.C., Kang, Y.S., Won, J., and Kim, W.N.**, 2001. Zeolite-filled Polyimide Membrane Containing 2,4,6-triaminopyrimidine, *J. Memb. Sci.*, **188**, 151-163.
- [56] **Fu, Y.J., Hu, C.C., Qui, H., Lee, K.R., and Lai, J.Y.**, 2008. Effects of residual Solvent on Gas Separation Properties of Polyimide Membranes, *Separation and Purification Technology*, **62**, 175-182.
- [57] **Shao, L., Chung, T.S., and Wensley, G.**, Tuning The Gas Transport Performance of Carbon Molecular Sieve Membranes by The Morphological Changes of 6FDA/PMDA-TMMDA Precursors.

- [58] **Shao, L., Chung, T.S., Wensley, G., Goh, S.H., and Pramoda K.P.,** 2004. Casting Solvent Effects on Morphologies, as Transport Properties of a Novel 6FDA/PMDA-TMDA Copolyimide Membrane and its Derived Carbon Membranes, *J. Membr. Sci.*, **244**, 77-87.
- [59] **Bi, J., Simon, G.P., Yamasaki, A., Wang, C.L., and Kobayashi, Y.,** 2000. Effects of Solvent in the Casting of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Membranes, *Radiat. Phys. Chem.*, **58**, 563-566.
- [60] **Khulbe, K.C., Hamad, F., Feng, C., Matsuura, T., Gumi, T., and Palet, C.,** 2004. Characterization of the Poly(phenylene oxide) dense membrane prepared at different temperatures, *Separation and Purification Technology*, **36**, 53-62.
- [61] **Hacarlioglu, P., Toppare, L., and Yilmaz, L.,** 2003. Effect of Preparation Parameters on Performance of Dense Homogeneous Polycarbonate Gas Separation Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 776-785.
- [62] **Michaels, A.S., and Bixler, H.J.,** 1961. Flow of Gases Through Polyethylene, *J. Polym. Sci.*, **50**, 393-412.
- [63] **Joly, C., Cerf, L., Chappey, C., Langevin, D., and Muller, G.,** 1999. Residual Solvent Effect on the Permeation Properties of Fluorinated Polyimide Films, *Separation and Purification Technology*, **16**, 47-54.
- [64] **Alentiev, A., Yampolskii, Y., Kostina, Y., and Bonderanko, G.,** 2006. New Possibilities for Increasing the Selectivity of Polymer Gas Separation Membranes, *Desalination*, **199**, 121-123.
- [65] **Maeda, Y.,** 1985. Homogeneous Multicomponent Glassy Polymers as Membranes for Gas Separations, *PhD Thesis*, The University of Texas, Austin.
- [66] **Maeda, Y., and Paul, D.R.,** 1987. Effect of Antiplasticization on Gas Sorption and Transport. I Polysulfone, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **25**, 957-980.
- [67] **Maeda, Y., and Paul, D.R.,** 1987. Effect of Antiplasticization on Gas Sorption and Transport. II Poly(phenylene oxide), *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **25**, 981-1003.
- [68] **Maeda, Y., and Paul, D.R.,** 1987. Effect of Antiplasticization on Gas Sorption and Transport. III Free Volume Interpretation, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **25**, 1005-1016.
- [69] **Macchione, M., Jansen, J.C., Luca, G.D., Tocci, E., Longeri, M., and Drioli, E.,** 2007. Experimental Analysis and Simulation of the Gas Transport in Dense Hyflon AD60X Membranes: Influence of Residual Solvent, *Polymer*, **48**, 2619-2635.

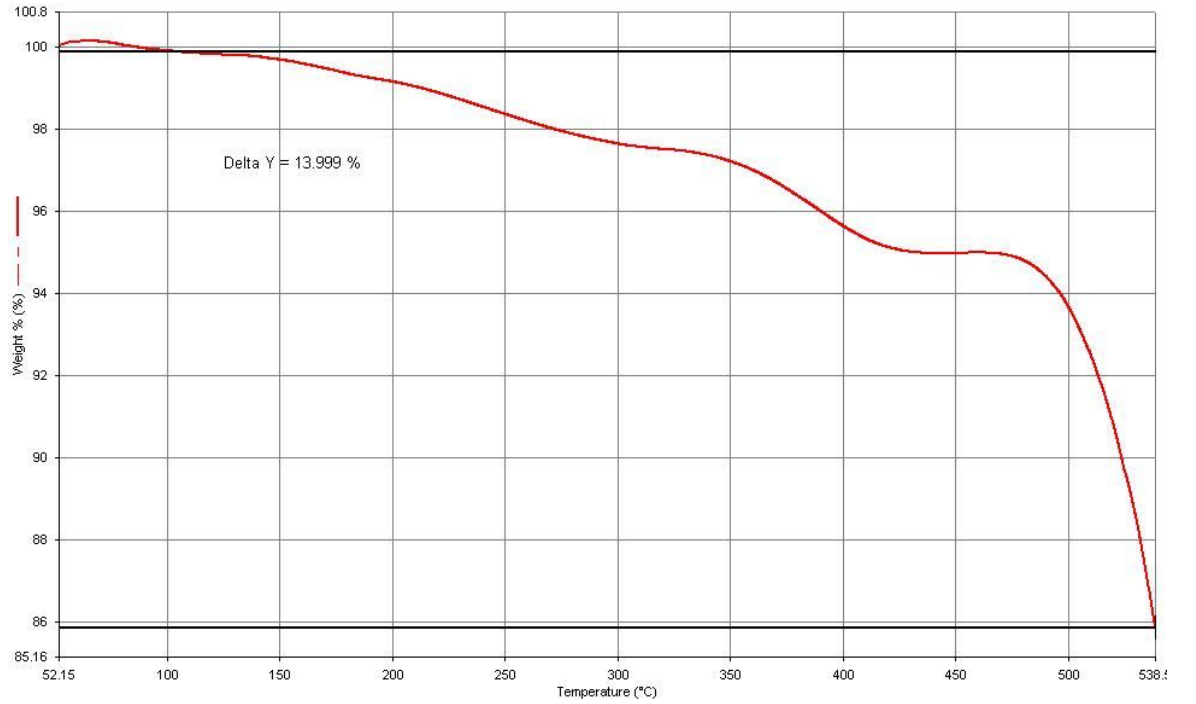
- [70] **Jansen, J.C., Macchione, M., and Drioli, E.,** 2007. On The Unusual Solvent Retention and the Effect on the Gas Transport in Perfluorinated Hyflon AD Membranes, *J. Memb. Sci.*, **287**, 132-137.
- [71] **Tanaka, K., Kita, H., Okano, M., Okamoto, K.,**1992. Permeability and Permselectivity of Gases in Fluorinated and Non-Fluorinated Polyimides, *Polymer*, **33**, 585-591.
- [72] **Şen, D.,** 2008. Polycarbonate based Zeolite 4A Filled Mixed Matrix: Preparation, Characterization and Gas Separation Performances, *Ms. Thesis*, METU Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara.
- [73] **Matsui, S., Sato, H., and Nakagawa, T.,** 1998. Effect of Molecular Weight Photosensitizer and UV Irradiation on Gas Permeability and Selectivity of Polyimide Membrane, *Polymer Physics*, **141**, 31-43.
- [74] **Li, J., Tachihara, K., Nagai, K., Nakagawa, T., and Wang, T.,** 1996. Selective Permeation of Sour Gases Through Polymeric Membranes Modified by Sulfolanes. I. Study of Selective Permeation of CO₂ Through Modified Polymeric Membranes Determined on Different Systems, *J.App. Polym. Sci.*, **60**, 1645-1654.
- [75] **Tanaka, K., Kita, H., Okano, M., and Okamoto, K.,** 1992. Permeability and Permselectivity of Gases in Fluorinated and Non-Fluorinated Polyimides, *Polymer*, **33**, 585-591.
- [76] **Weck M., Fink R., and Ringsdorf H.,** 1997. Molecular Recognition via Hydrogen Bonding at Air-Water Interface: An Isotherm and Fourier Transform Infrared Reflection Spectroscopy Study, *Langmuir*, **13**, 3515.
- [77] **Bohanon T.M., Caruso P.L., Denzinger S., Fink R., Möbius D., Paulus W., Preece J.A., Ringsdorf H., and Schollmeyer D.,** 1999. Molecular Recognition-Induced Function and Competitive Replacement by Hydrogen Bonding Interactions: Amphiphilic Barbituric Acid Derivatives, *Langmuir*, **15**, 174.
- [78] **Bohanon T.M., Denzinger S., Fink R., Paulus W., Ringsdorf H., and Weck M.,** 1995. Barbituric Acid/2,4,6-Triaminopyrimidine Aggregates in Water and Their Competitive Interaction with Monolayer of Barbituric Acid Lipids at the Gas-Water Interfaces, *Angew. Chem.*, **34**, 58.
- [79] **Benson R.S., Lee M.W., and Grummit D.W.,** 1995. Nanostructured Polymers: A Molecular Interpretation of Nanoscale Reinforcement in Polyurethane/Polyimide Blends, *Nanostructured Mater*, **6**, 83.
- [80] **Çakal, Ü.,** 2009. Natural Gas Purification by Zeolite Filled Polyethersulfone Based Mixed Matrix Membranes, *Ms. Thesis*, METU Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara.

- [81] **Karatay, E.**, 2009. Effect of Preparation and Operation Parameters on Performance of Polyethersulfone Based Mixed Matrix Gas Separation Membranes, *Ms. Thesis*, METU Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara.

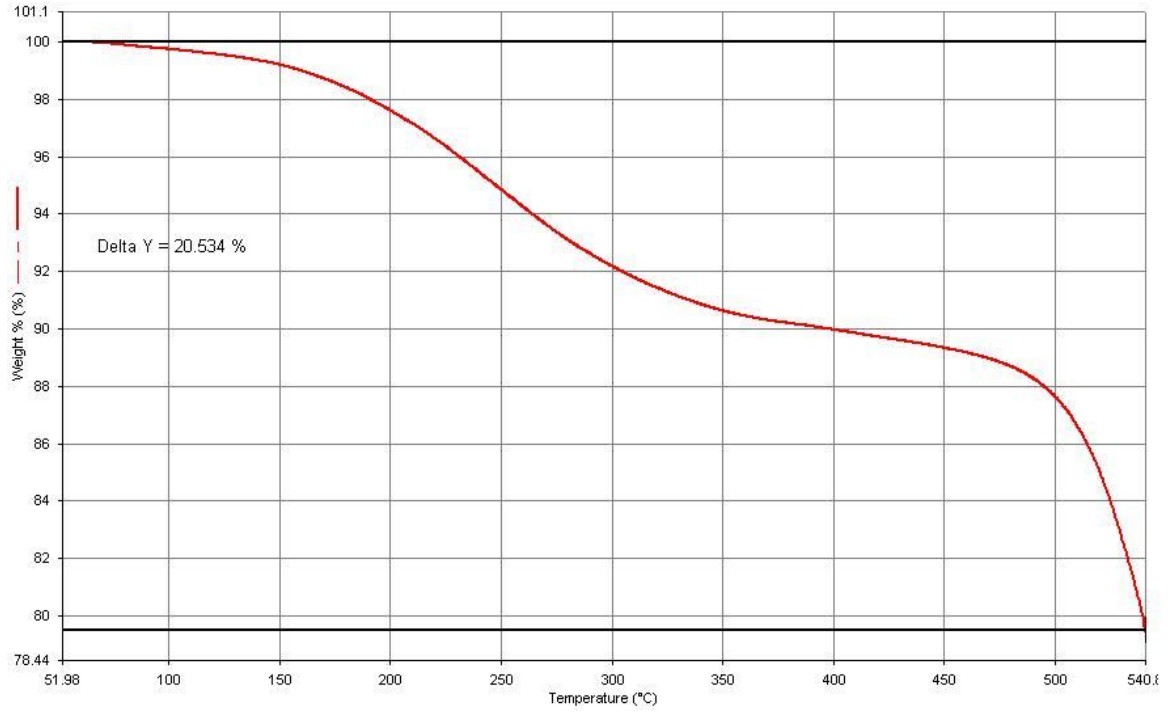
EKLER

EK-A Hazırlanan Membranların TGA Grafikleri

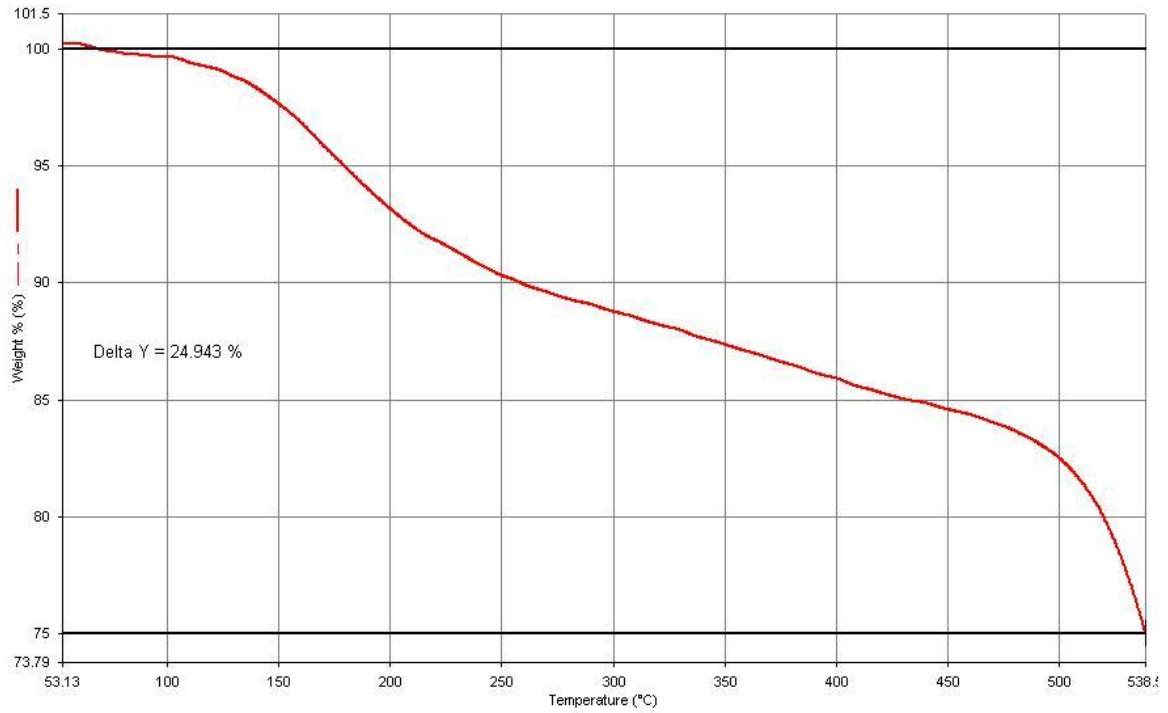
Bu bölümde hazırlanan membranların Termal Gravimetrik Analiz (TGA) grafikleri sunulmuştur.



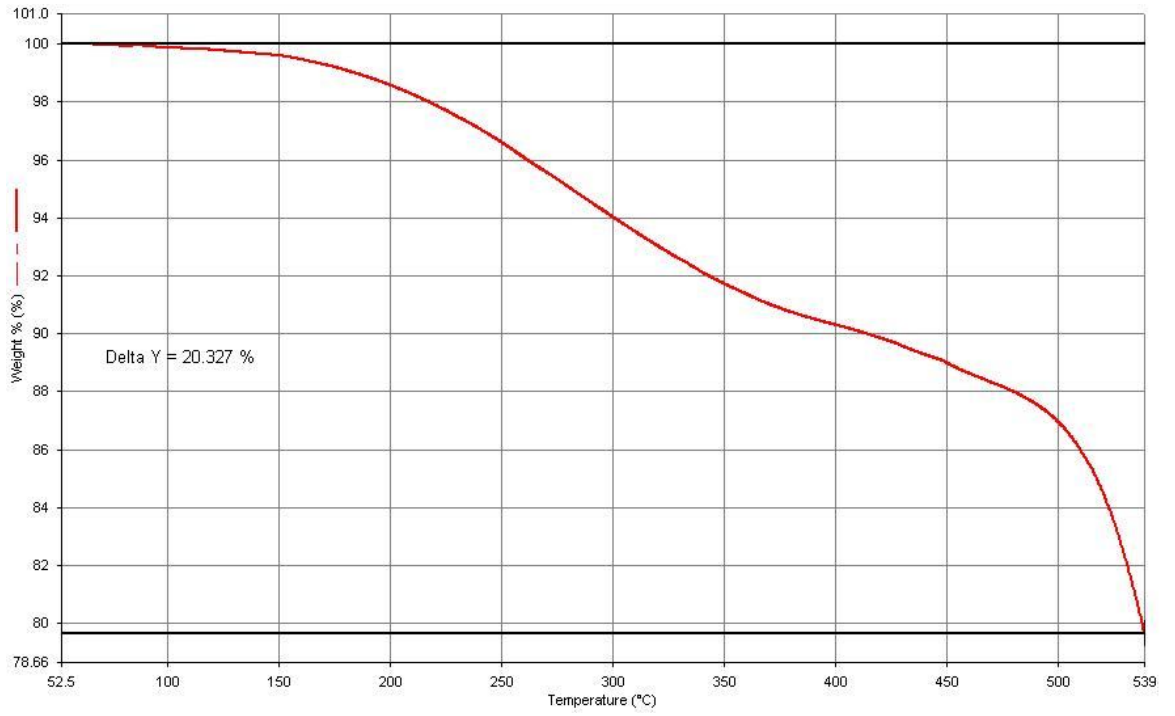
Şekil A.1 : Saf 6FDA-DAM membranının TGA grafiği



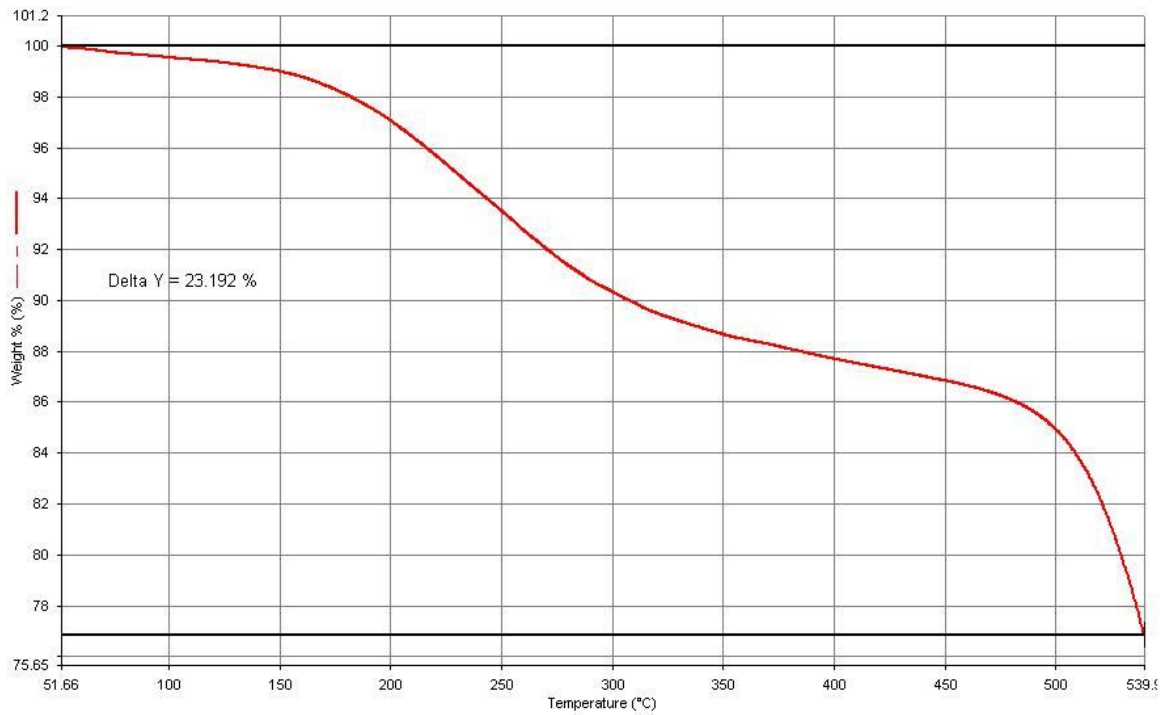
Şekil A.2 : THF ile hazırlanan %2 TAP katkılı 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.



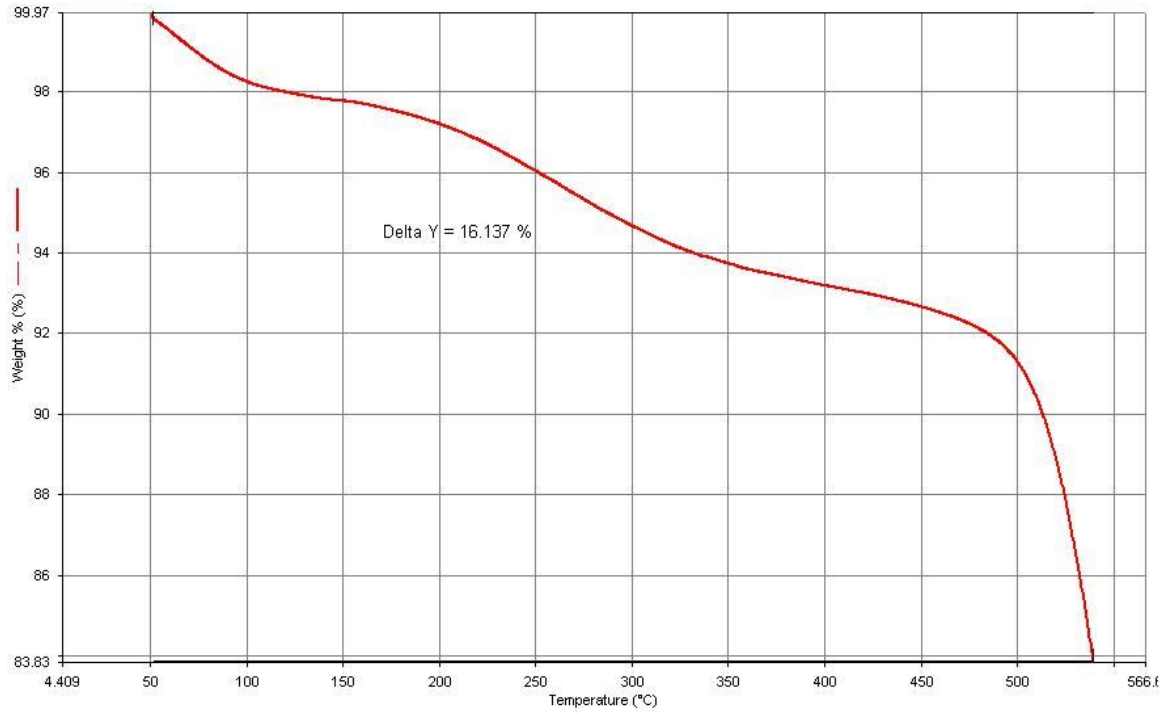
Şekil A.3 : THF ile hazırlanan %4 TAP katkılı 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.



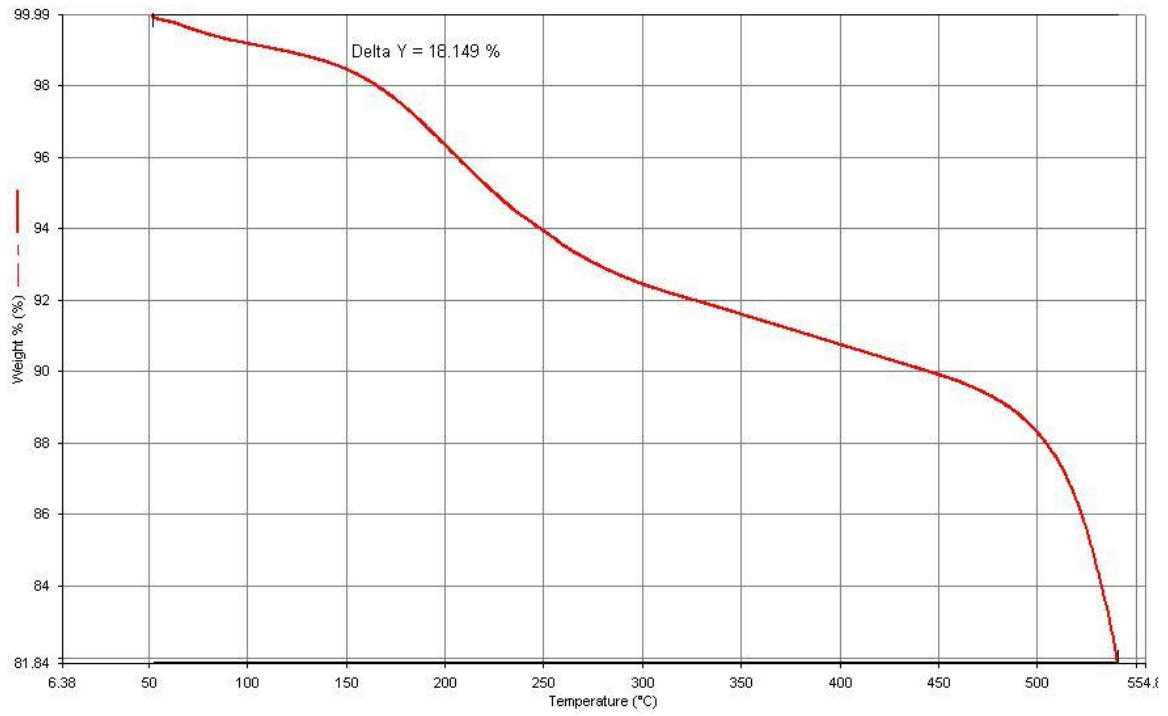
Şekil A.4 : NMP ile hazırlanarak 80°C’de kurutulan ve %2 TAP içeren 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.



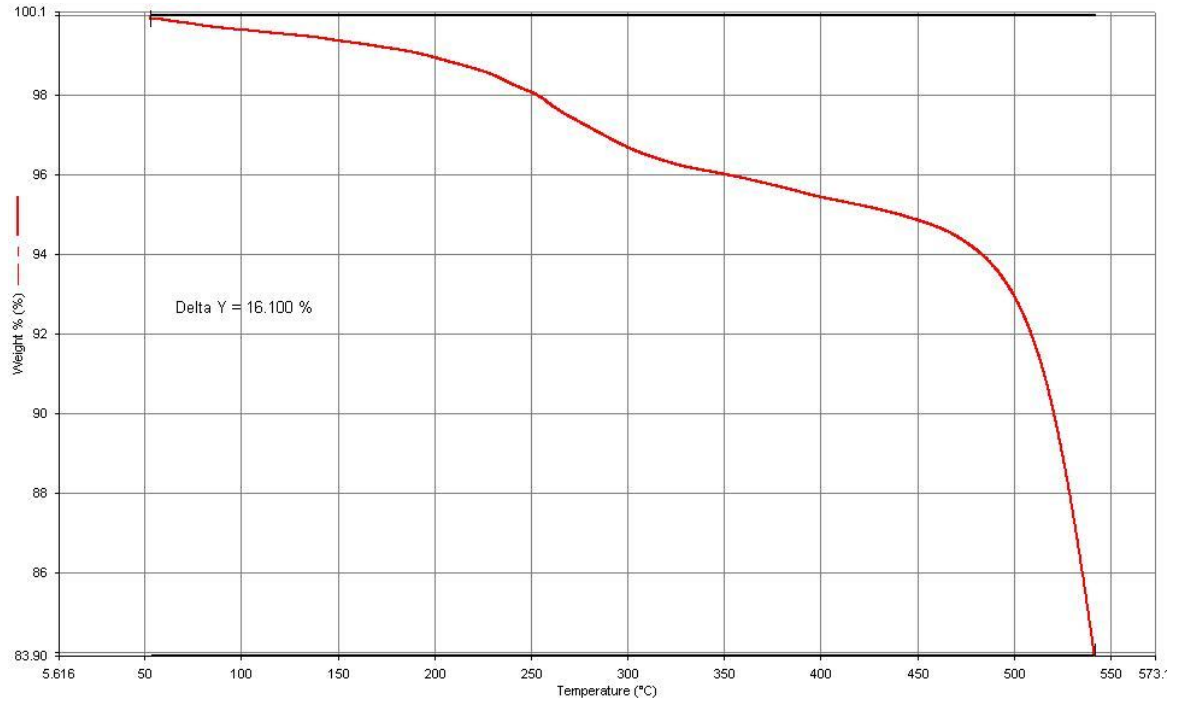
Şekil A.5 : NMP ile hazırlanarak 80°C’de kurutulan ve %4 TAP içeren 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.



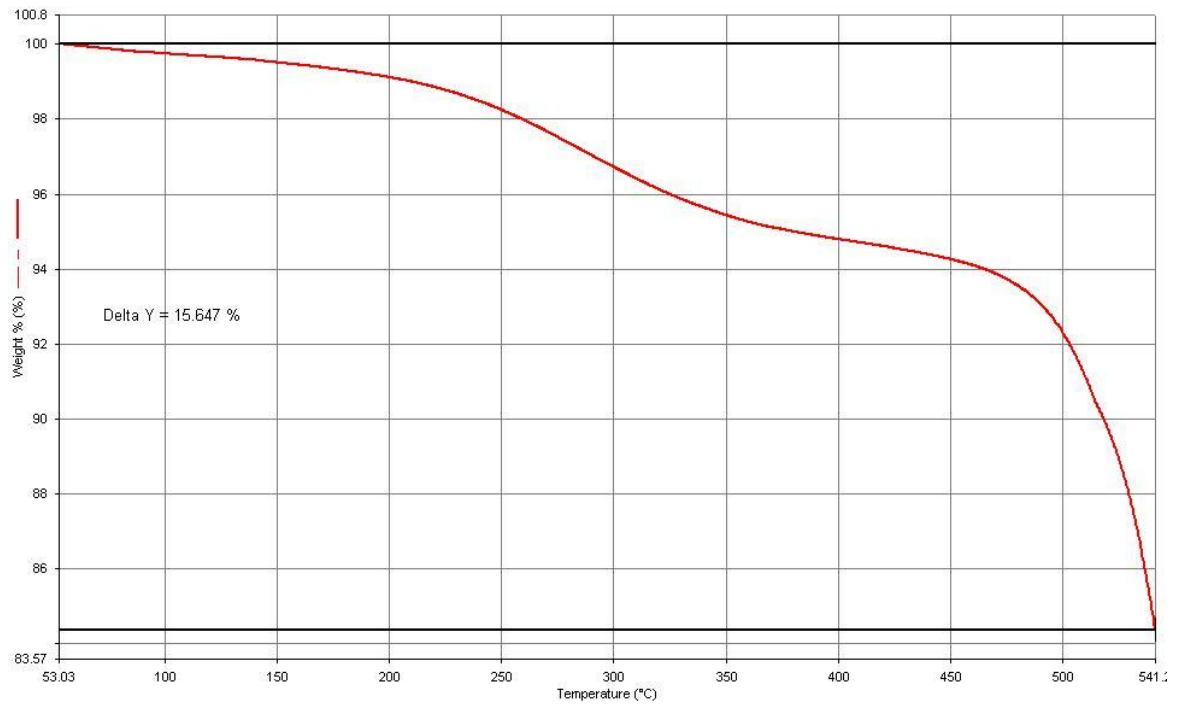
Şekil A.6 : NMP ile hazırlanarak 80°C’de kurutulan, %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.



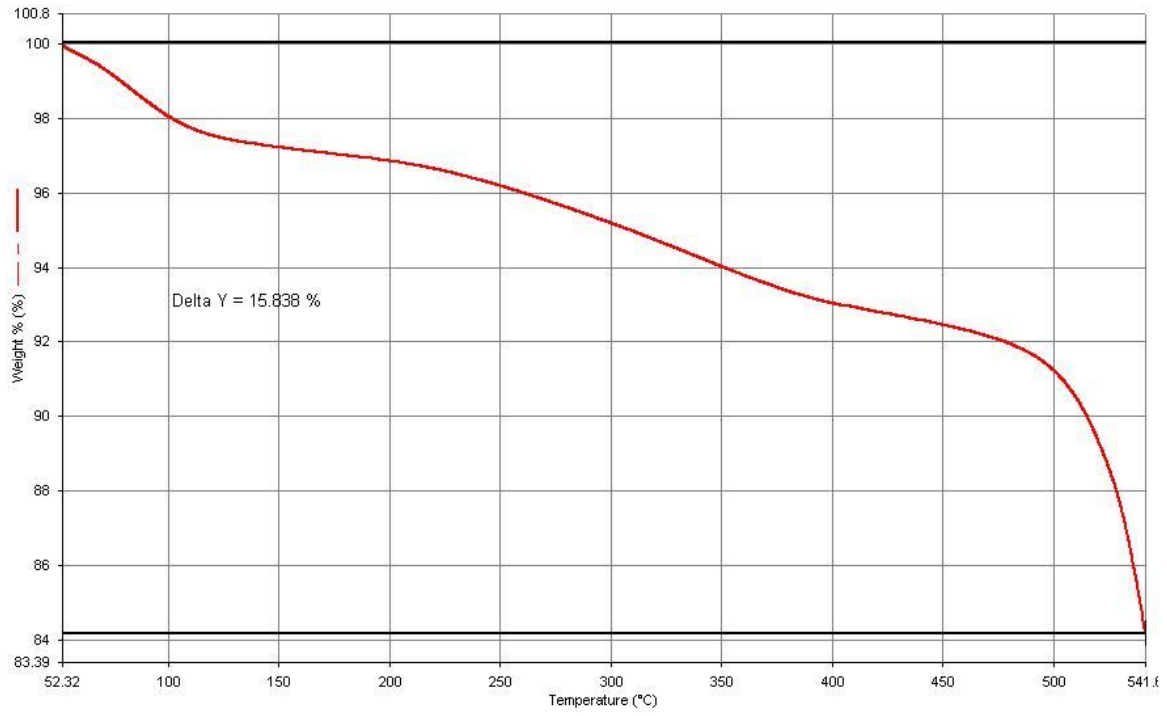
Şekil A.7 : NMP ile hazırlanarak 80°C’de kurutulan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.



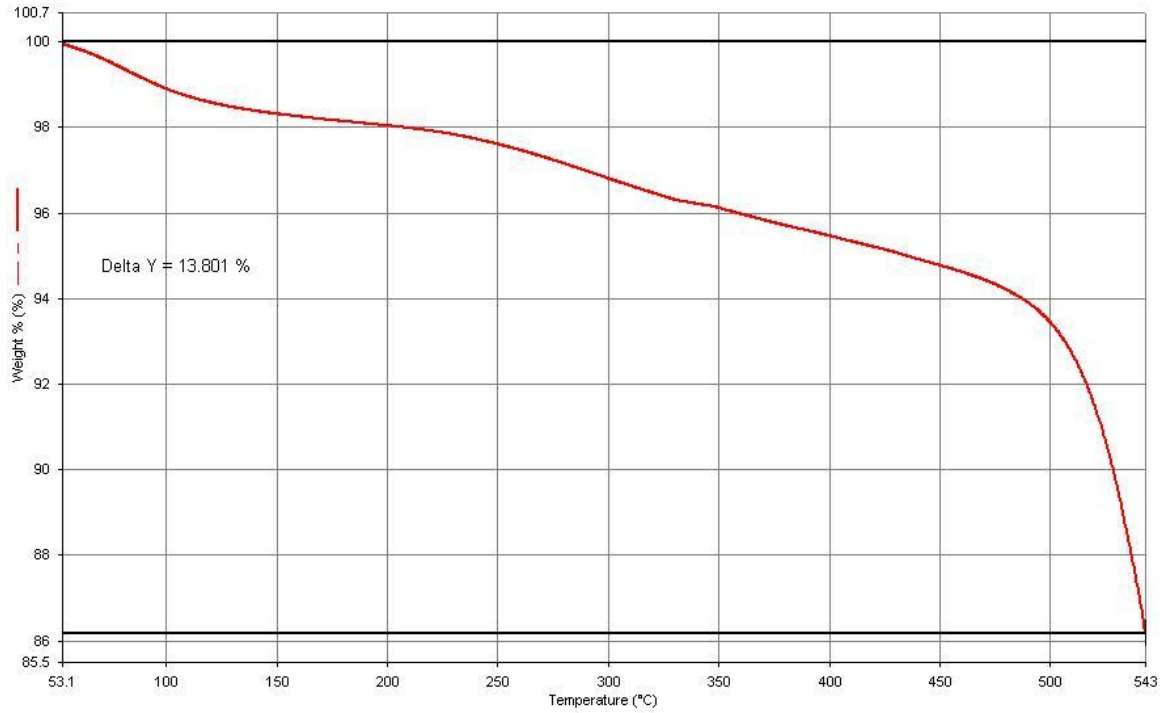
Şekil A.8 : NMP ile hazırlanarak 150°C’de kurutulan ve %2 TAP içeren 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.



Şekil A.9 : NMP ile hazırlanarak 150°C’de kurutulan ve %4 TAP içeren 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.



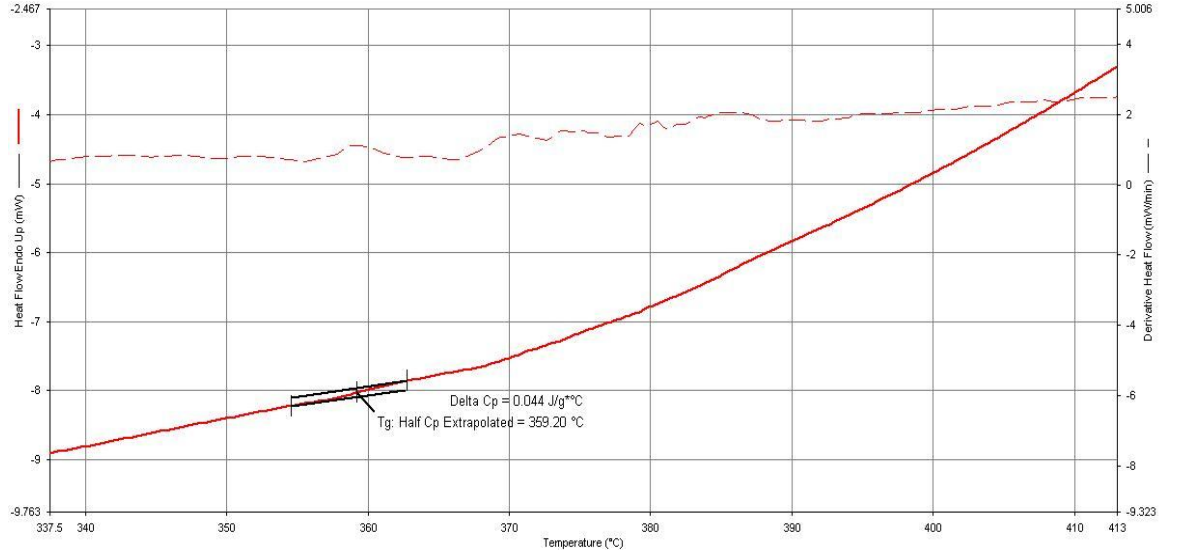
Şekil A.10 : NMP ile hazırlanarak 150°C’de kurutulan, %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.



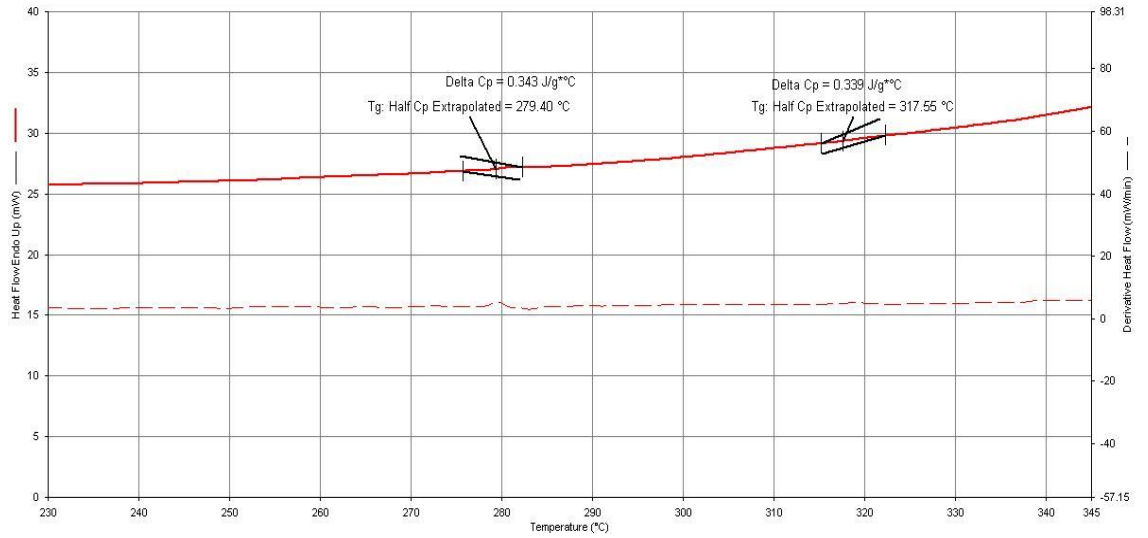
Şekil A.11 : NMP ile hazırlanarak 150°C’de kurutulan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranının TGA grafiği.

EK-B Hazırlanan Membranların DSC Analizi Grafikleri

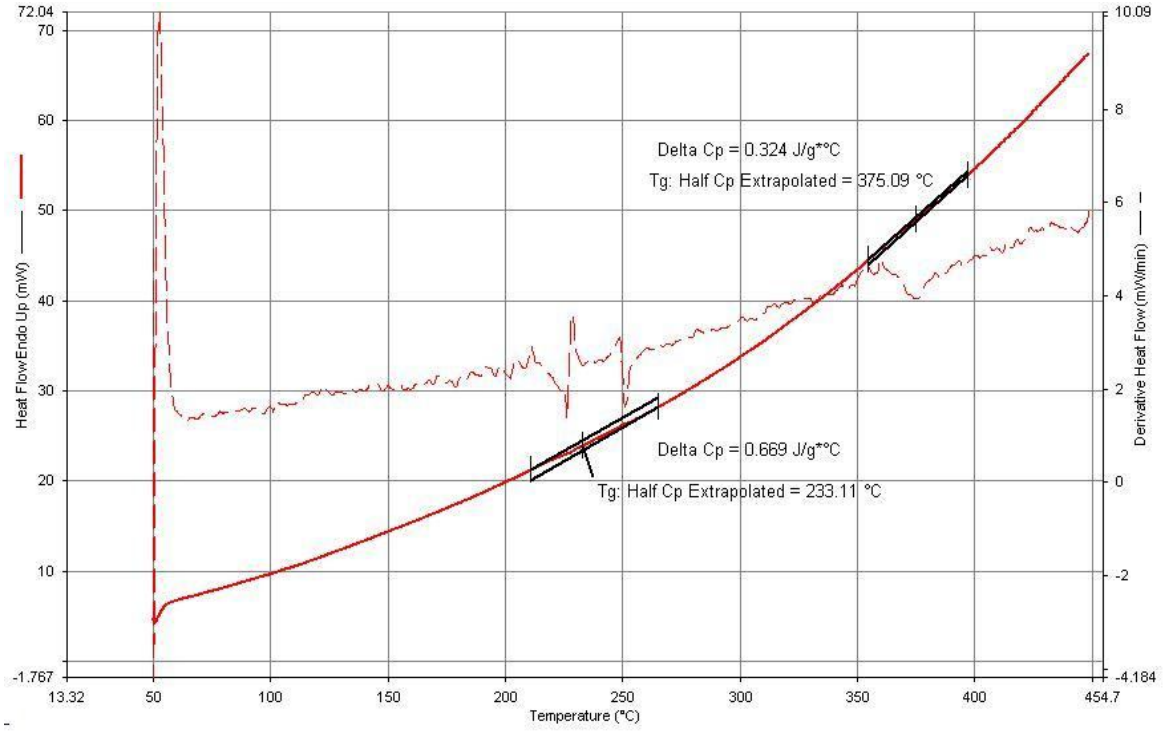
Bu bölümde hazırlanan membranların Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) grafikleri sunulmuştur.



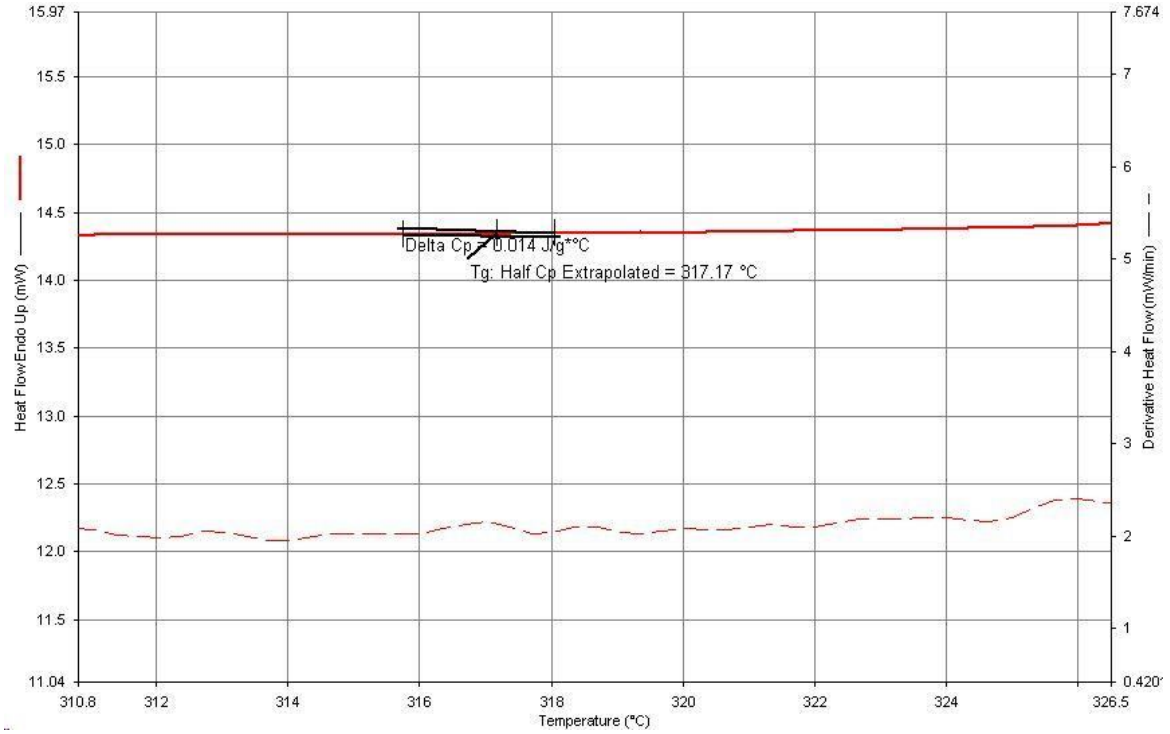
Şekil B.1 : Saf 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



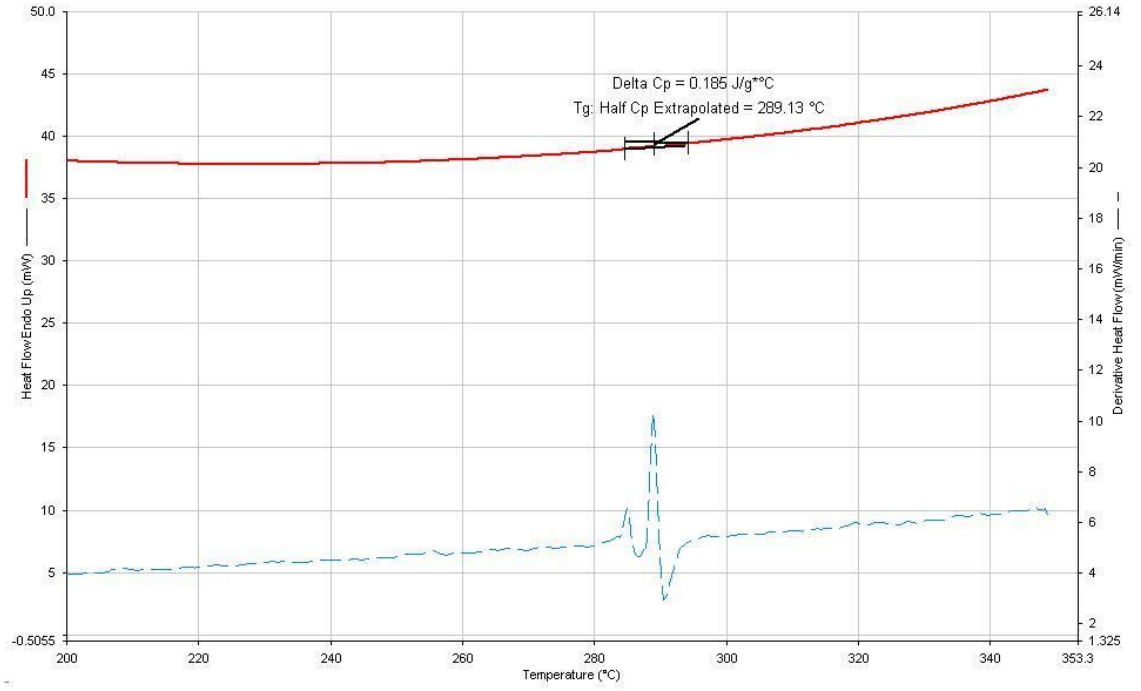
Şekil B.2 : THF ile hazırlanan %2 TAP katkılı 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



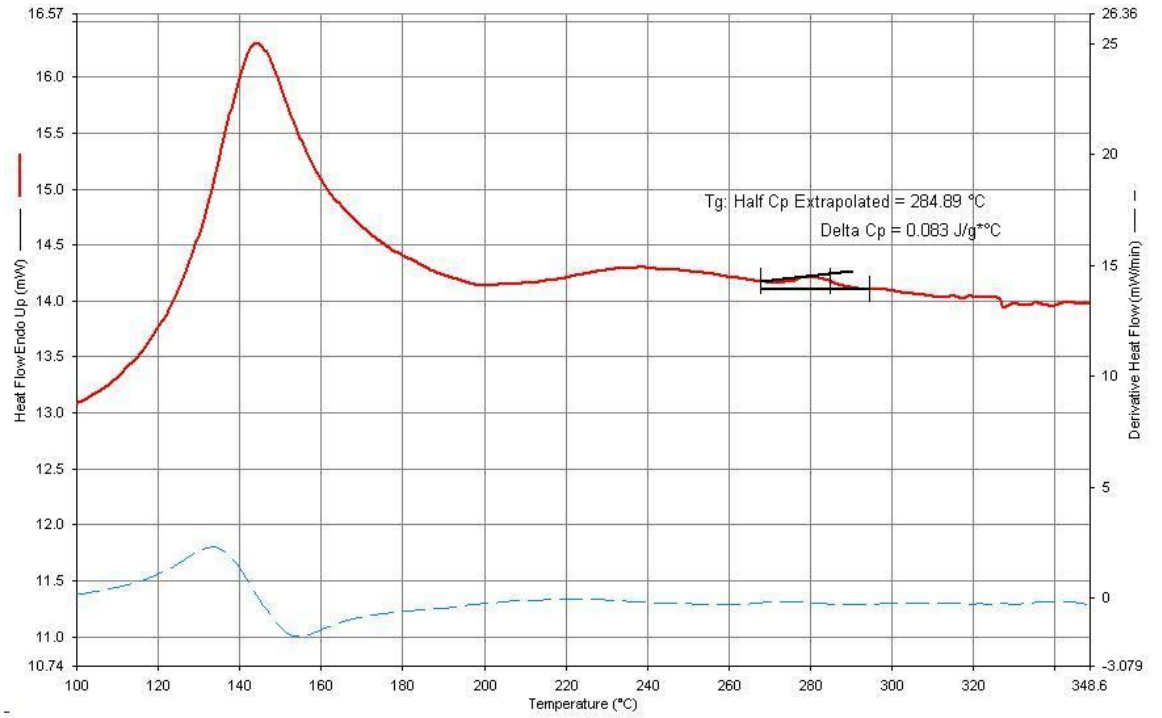
Şekil B.3 : THF ile hazırlanan %4 TAP katkılı 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



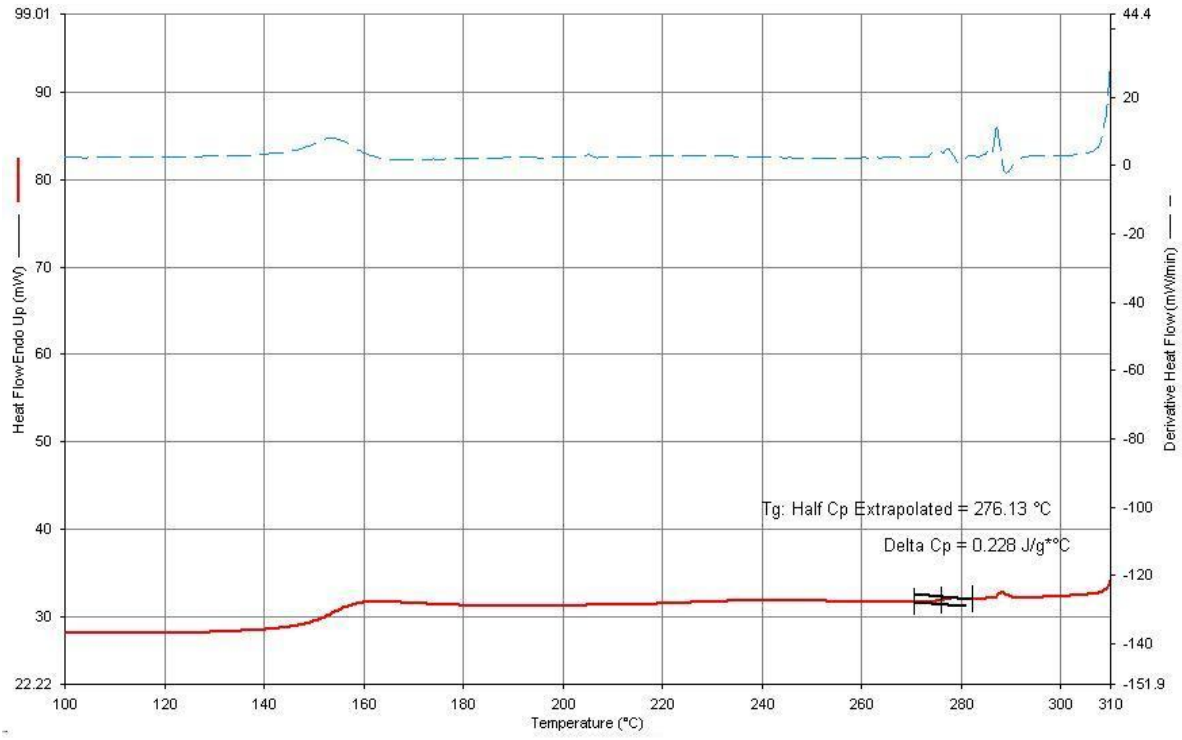
Şekil B.4 : NMP ile hazırlanarak 80°C'de kurutulmuş ve %2 TAP içeren 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



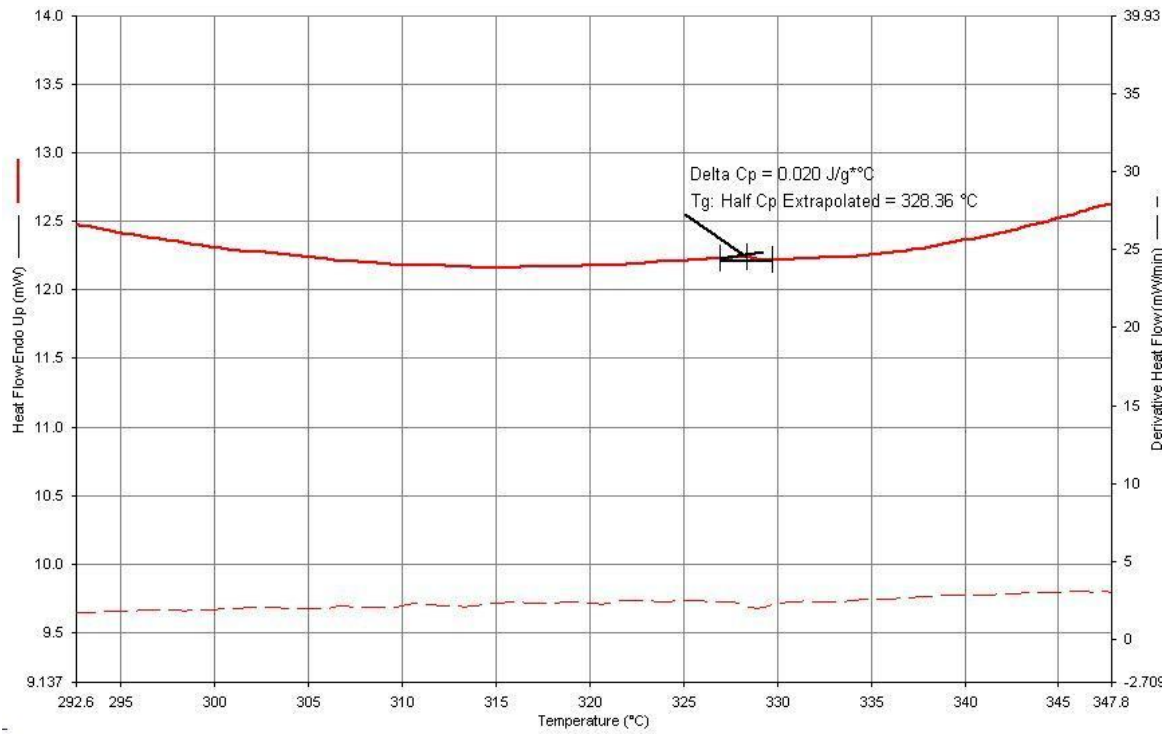
Şekil B.5 : NMP ile hazırlanarak 80°C’de kurutulan ve %4 TAP içeren 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



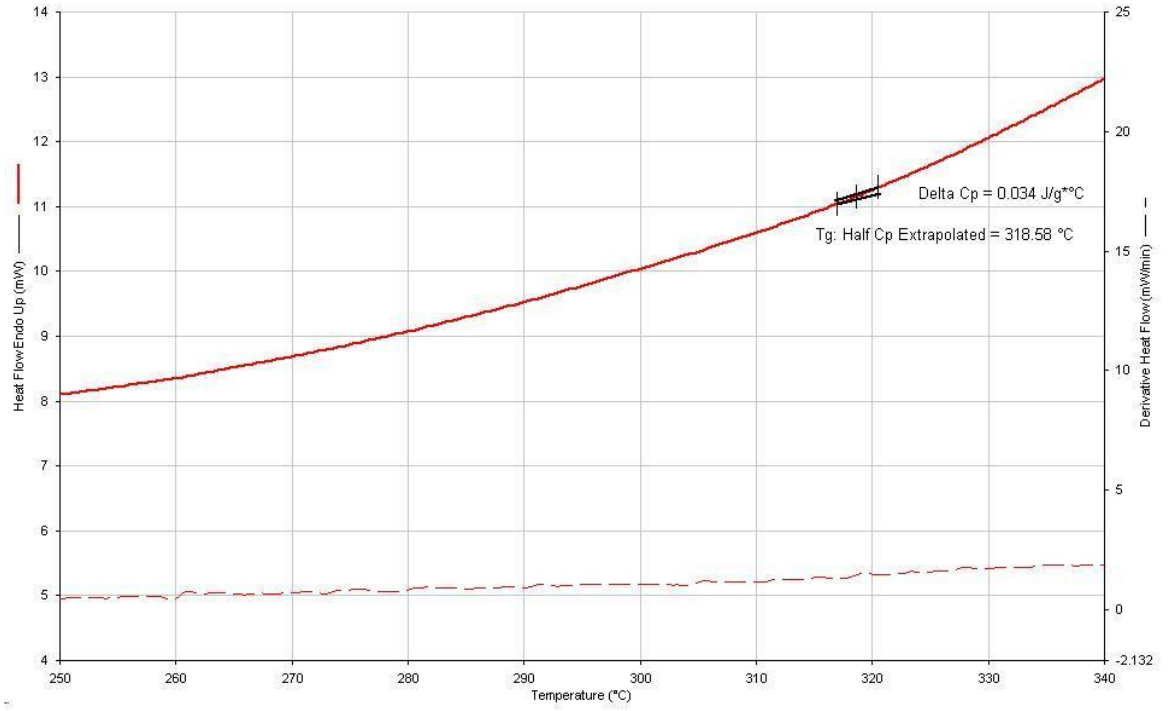
Şekil B.6 : NMP ile hazırlanarak 80°C’de kurutulan, %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



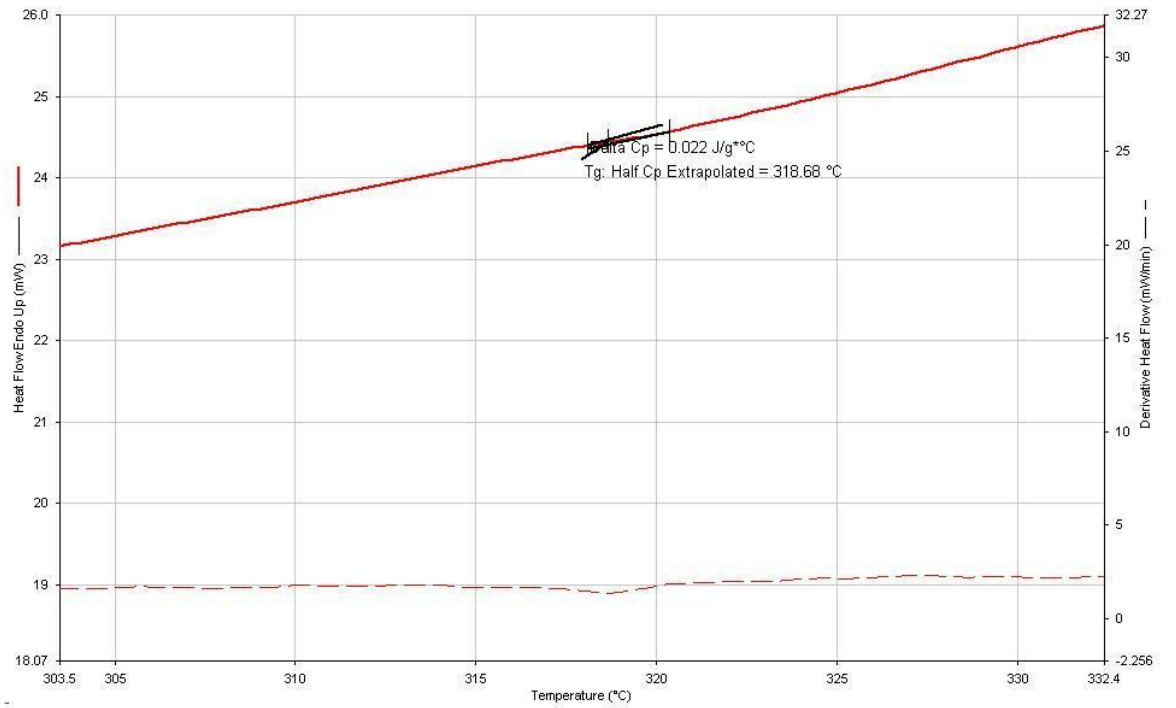
Şekil B.7 : NMP ile hazırlanarak 80°C’de kurutulan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



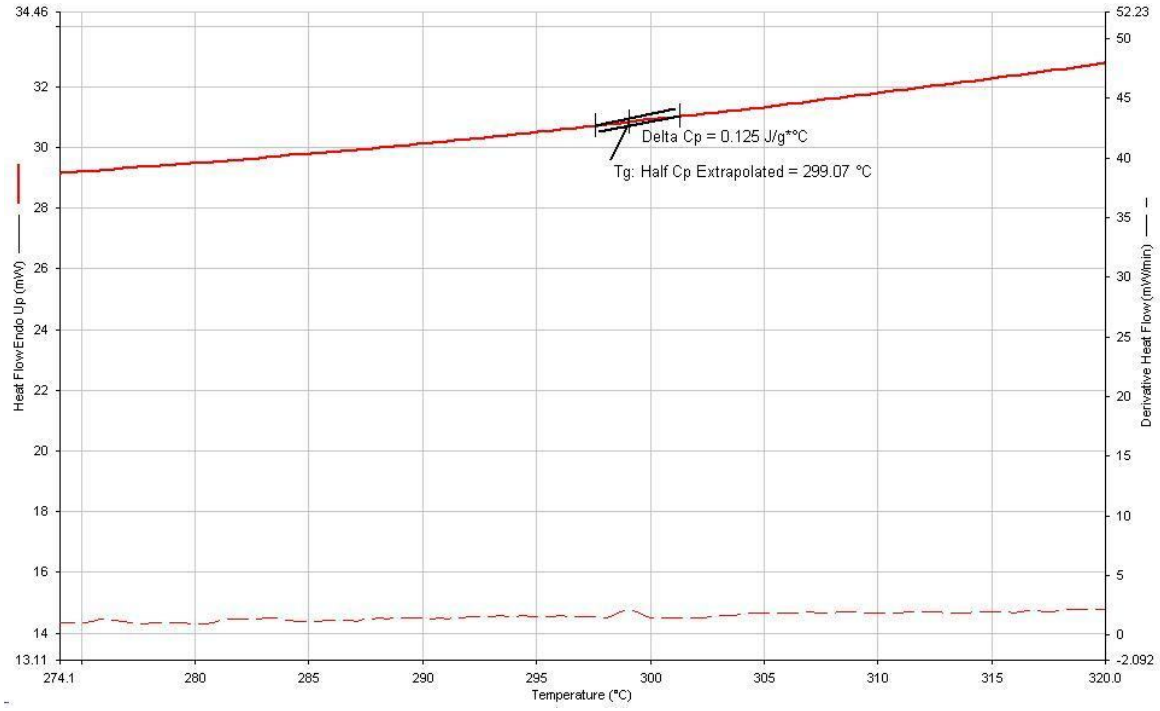
Şekil B.8 : NMP ile hazırlanarak 150°C’de kurutulan ve %2 TAP içeren 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



Şekil B.9 : NMP ile hazırlanarak 150°C’de kurutulan ve %4 TAP içeren 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



Şekil B.10 : NMP ile hazırlanarak 150°C’de kurutulan, %2 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.



Şekil B.11 : NMP ile hazırlanarak 150°C’de kurutulan, %4 TAP ve %20 SAPO-34 içeren 6FDA-DAM membranının DSC termogramı.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hazal İshakoğlu

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 18.04.1984

Adres: Şehit Fethi Sokak Dost Apt. No:21/12 Acıbadem/İst.

Lisans Üniversitesi: Yıldız Teknik Üniversitesi