**T.C.**
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# KARBONDİOKSİT AYRILMASINA YÖNELİK KARIŞIK MATRİS MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

**Emine KESKİN**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı

Danışman
Doç. Dr. Yavuz SALT

Eş Danışman
Doç. Dr. Önder YARGI

Şubat, 2021

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# KARBONDİOKSİT AYRILMASINA YÖNELİK KARIŞIK MATRİS MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

Emine KESKİN tarafından hazırlanan tez çalışması 08.02.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

| | |
|---|---|
| Doç. Dr. Yavuz SALT<br>Yıldız Teknik Üniversitesi<br>Danışman | Doç. Dr. Önder YARGI<br>Yıldız Teknik Üniversitesi<br>Eş-Danışman |

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Yavuz SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN
Çankırı Karatekin Üniversitesi _____

Danışmanım Doç. Dr. Yavuz SALT sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Karbondioksit Ayrılmasına Yönelik Karışık Matris Membran Geliştirilmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Emine KESKİN

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün FYL-2020-3838 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca engin bilgi birikimi ve deneyimi ile beni destekleyen, motive eden ve öneriyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yavuz SALT'a, çalışmalarım sırasında teknik konularda destek veren ve yardımcı olan değerli eş danışman hocam Sayın Doç. Dr. Önder YARGI'ya ve deneysel çalışmalarımda laboratuvarıyla bana destek veren ve çalışmalarımla ilgili sorularımı her zaman vaktini ayırıp cevaplayan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ali GELİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

FYL-2020-3838 numaralı yüksek lisans tezi projemi destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca verdiğim her kararda beni destekleyen, bana inanan ve güvenen, varlıklarında güç aldığım sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Emine KESKİN

# İÇİNDEKİLER

**SİMGE LİSTESİ** vii

**KISALTMA LİSTESİ** viii

**ŞEKİL LİSTESİ** x

**TABLO LİSTESİ** xii

**ÖZET** xiii

**ABSTRACT** xv

**1 GİRİŞ** 1

1.1 Literatür Özeti ..... 1

1.2 Tezin Amacı ..... 3

1.3 Hipotez ..... 4

**2 MEMBRANLAR** 5

2.1 Membran Tanımlamaları ..... 5

2.2 Membranların Sınıflandırılması ..... 9

2.3 Membranların Ayırma Proseslerine Göre Sınıflandırılması ..... 11

2.3.1 Basınç Sürücülü Membran Prosesleri ..... 13

2.3.2 Konsantrasyon Sürücülü Membran Prosesleri ..... 19

2.3.3 Sıcaklık Sürücülü Membran Prosesleri ..... 23

2.3.4 Elektriksel Kuvvetin İtici Kuvvet Olduğu Membran Prosesleri ..... 25

2.4 Polimerik Membranlar ..... 26

2.4.1 Polimerik Membranların Gaz Ayırma Uygulamaları ..... 33

**3 KARIŞIK MATRİS MEMBRANLAR** 39

3.1 Karışık Matris Membranların Hazırlanması ..... 41

3.2 Karışık Matris Membranların Gaz Ayırma Uygulamaları ..... 42

**4 ZEOLİTLER VE TİTANYUM DİOKSİT** 45

4.1 Zeolitler ..... 45

4.2 Titanyum Dioksit ..... 49

**5 KARBONDİOKSİTİN AYRILMASI** **53**

**6 DENEYSEL ÇALIŞMA** **58**

6.1 Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar ..... 58
6.2 Membranların Hazırlanması ..... 58
6.2.1 Katkısız PDMS Membranların Hazırlanması ..... 58
6.2.2 Dolgu Maddeleri ile Karışık Matris Memranların Hazırlanması ..... 59
6.3 Membranların Karakterizasyonu ..... 60
6.3.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ..... 60
6.3.2 Fourier transform infrared (FTIR) analizi ..... 63
6.3.3 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) ..... 65
6.4 Karışık Matris Membranların Karbondioksit Geçirgenliği ..... 68
6.5 Karışık Matris Membranların Oksijen Difüzyonu ..... 70

**7 SONUÇ VE ÖNERİLER** **80**

**KAYNAKÇA** **82**

**TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR** **88**

# SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| **J** | Akı |
| **Å** | Angstrom |
| **$T_g$** | Camsı geçiş sıcaklığı |
| **°C** | Celsius |
| **S** | Çözünürlük |
| ***M*** | Difüz olan madde miktarı |
| ***D*** | Difüzyon katsayısı |
| **$T_m$** | Erime sıcaklığı |
| ***I*** | Floresans şiddeti |
| **P** | Geçirgenlik |
| **p** | Kısmi basınç |
| **C** | Konsantrasyon |
| ***d*** | Membran kalınlığı |
| **α** | Seçicilik |
| **K** | Sorpsiyon katsayısı |
| **$k_q$** | Sönüm sabiti |

# KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| **Al** | Alüminyum |
| **CA** | Selüloz asetat |
| **CMS** | Karbon moleküler elekler |
| **$CO_2$** | Karbondioksit |
| **FTIR** | Fourier transform infrared |
| **GS** | Gaz Ayırma |
| **kDa** | Kilodalton |
| **kPa** | Kilopascal |
| **MD** | Membran distilasyonu |
| **MF** | Mikrofiltrasyon |
| **µm** | Mikrometre |
| **MMM** | Karışık Matris Membran |
| **$N_2$** | Azot |
| **NF** | Nanofiltrasyon |
| **nm** | Nanometre |
| **$O_2$** | Oksijen |
| **PAN** | Poliakrilonitril |
| **PDMS** | Polidimetilsiloksan |
| **PSF** | Polisülfon |
| **PV** | Pervaporasyon |
| **RO** | Ters Osmoz |
| **SEM** | Taramalı elektron mikroskobu |
| **TG/DTA** | Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz |

| | |
|---|---|
| **THF** | Tetrahydrofuran |
| **Ti** | Titanyum |
| **$TiO_2$** | Titanyum dioksit |
| **UF** | Ultrafiltrasyon |
| **Zr** | Zirkonyum |

# ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 2.1** Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi ..... 6
**Şekil 2.2** Simetrik membranların kesit görüntüsü a)gözenekli, silindirik yapı b)gözenekli yapı c)gözeneksiz, homejen yapı ..... 10
**Şekil 2.3** Asimetrik membranların kesit görüntüsü a)gözenekli üst tabaka b)gözeneksiz üst tabaka c) kompozit, gözeneksiz üst tabaka ..... 11
**Şekil 2.4** Membranların sınıflandırılması ..... 11
**Şekil 2.5** Basınç sürücülü membran proseslerinin şematik gösterimi ..... 15
**Şekil 2.6** Ultrafiltrasyon membran prosesinin şematik gösterimi ..... 16
**Şekil 2.7** Nanofiltrasyon membran prosesinin şematik gösterimi ..... 18
**Şekil 2.8** Endüstriyel ters osmoz uygulaması ..... 19
**Şekil 2.9** Pervaporasyon prosesi ..... 21
**Şekil 2.10** Ters akım konfigürasyonunda diyaliz membran prosesi ..... 21
**Şekil 2.11** Sıvı membranlarda kullanılan taşıyıcılar ..... 22
**Şekil 2.12** Membran destilasyonu prosesi ..... 24
**Şekil 2.13** Elektrodiyaliz prosesi ..... 26
**Şekil 2.14** Etilenin polietilen polimerizasyonu ..... 28
**Şekil 2.15** Amorf bir polimer için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gerilme modül E ..... 29
**Şekil 2.16** Bazı elastomerlerin kimyasal yapıları ..... 30
**Şekil 2.17** Siloksan bazlı polimerlerin şematik gösterimi ..... 32
**Şekil 2.18** Gözenekli membranlarda gaz ayırma mekanizması ..... 35
**Şekil 2.19** Yoğun membranlarda gaz ayırma mekanizması ..... 36
**Şekil 3.1** Karışık matris membranın şematik diyagramı ..... 39
**Şekil 4.1** Zeolitin mikro gözenekli moleküler yapısı ..... 46
**Şekil 4.2** Klinoptilolitin şematik gösterimi ve SEM görüntüsü ..... 47
**Şekil 4.3** Sentetik 13X zeolitin SEM görüntüsü ..... 48
**Şekil 4.4** $TiO_2$ bileşiğinin a) anataz b) rutil kristal yapıları ..... 50
**Şekil 4.5** PDMS-TiO2 karışık matris membran şematik gösterimi ..... 51
**Şekil 4.6** PDMS/$TiO_2$ karışık matris membranının FESEM kesit görüntüsü ..... 51
**Şekil 4.7** FESEM üst yüzey görüntüsü ..... 51
**Şekil 5.1** a) Düşük serbest hacimli membran yapısı b) Yüksek serbest hacimli

membran yapısı c) Yüksek serbest hacimli ve $CO_2$ seçici yüzeyi olan polimer ..... 55
**Şekil 5.2** Baca gazı akımlarından membran bazlı $CO_2$ ayırma prosesi ..... 56
**Şekil 6.1** Karışık matris membran hazırlama prosedürü ..... 59
**Şekil 6.2** Katkısız PDMS membranın SEM görüntüsü..... 61
**Şekil 6.3** PDMS/zeolit 4A karışık matris membranın SEM görüntüsü..... 61
**Şekil 6.4** PDMS/$TiO_2$ karışık matris membranın SEM görüntüsü..... 62
**Şekil 6.5** PDMS/ klinoptilolit karışık matris membranın SEM görüntüsü..... 62
**Şekil 6.6** Katkısız PDMS membranın FTIR spektrumu ..... 63
**Şekil 6.7** PDMS/zeolit 4A karışık matris membranın FTIR spektrumu..... 64
**Şekil 6.8** PDMS/ klinoptilolit karışık matris membranın FTIR spektrumu ..... 64
**Şekil 6.9** PDMS/$TiO_2$ karışık matris membranın FTIR spektrumu..... 65
**Şekil 6.10** Katkısız PDMS membranın TG/DTA analiz sonucu..... 66
**Şekil 6.11** PDMS/zeolit 4A karışık matris membranın TG/DTA analiz sonucu . 66
**Şekil 6.12** PDMS/klinoptilolit karışık matris membranın TG/DTA analiz sonucu..... 67
**Şekil 6.13** PDMS/$TiO_2$ karışık matris membranın TG/DTA analiz sonucu ..... 67
**Şekil 6.14** Difüzyon deneylerinde kullanılan kuvartz tüp ve membranın pozisyonu ..... 72
**Şekil 6.15** Oksijen difüzyonu çalışmalarında kullanılan Pyrene molekülünün değişik membran ortamlarında 280 nm ile uyarılması sonucu elde edilen floresans emisyon spektrumları..... 73
**Şekil 6.16** Katkısız PDMS membranın normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi..... 75
**Şekil 6.17** PDMS/zeolit 4A karışık matris membranın normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi ..... 76
**Şekil 6.18** PDMS/ klinoptilolit karışık matris membranın normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi ..... 76
**Şekil 6.19** PDMS/ TiO2 karışık matris membranın normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi ..... 77
**Şekil 6.20** (a)-katkısız PDMS, (b)-PDMS/ $TiO_2$, (c)-PDMS/klinoptilolit ve (d)-PDMS/zeolit 4A karışık matris membranların SEM görüntüsü .. 79

# TABLO LİSTESİ

**Tablo 2.1** Bazı membran prosesleri ..... 12
**Tablo 2.2** Basınç sürücülü membran prosesleri ..... 14
**Tablo 2.3** Bazı elastomerler için $T_g$ değerleri ..... 29
**Tablo 2.4** Bazı polimerik malzemelerin membran proseslerindeki uygulamaları ..... 31
**Tablo 2.5** Gaz ayırma uygulamalarında kullanılan bazı önemli polimer membranlar ..... 37
**Tablo 3.1** Oksijen ayrımında kullanılan bazı karışık matris membranlar ..... 43
**Tablo 3.2** $CO_2$ ayrımında kullanılan bazı zeolit dolgulu karışık matris membranlar ..... 44
**Tablo 4.1** Gaz ayırma uygulamalarında kullanılan zeolitler ..... 46
**Tablo 5.1** $CO_2$, $N_2$, $H_2$ ve $CH_4$'ün fiziksel özellikleri ..... 55
**Tablo 6.1** PDMS bazlı bazı membranlar için karbondioksit geçirgenlik ve seçicilik değerleri ..... 68
**Tablo 6.2** PDMS membranın ve karışık matris membranların karbondioksit geçirgenlik ve seçicilik sonuçları ..... 70
**Tablo 6.3** Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsayıları (D) ve membran kalınlıkları (d) ..... 77

# ÖZET

## Karbondioksit Ayrılmasına Yönelik Karışık Matris Membran Geliştirilmesi

Emine KESKİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yavuz SALT

Eş danışman: Doç. Dr. Önder YARGI

Membranlar, uzun yıllardır çeşitli endüstriyel ayırma uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran teknolojileri, kolay kapasite artışı, sürekli ayırma ve kullanımda diğer ayırmalara kolay adaptasyon gibi birçok avantajı nedeniyle diğer ayırma proseslerine önemli bir alternatiftir. Son yıllarda $CO_2$ emisyonlarının artmasıyla birlikte, gaz ayırma membranları $CO_2$ ayrımı için giderek daha önemli hale gelmektedir. Organik polimer matris içine inorganik dolgu maddeleri katılarak hazırlanan karışık matris membranlar (MMM'ler), polimerik membranların özelliklerini ve ayırma performansını geliştirme potansiyeline sahiptir. Polidimetilsiloksan (PDMS), yüksek gaz geçirgenliği, hidrofobikliği, dayanıklılığı, dielektrik özellikleri, termal kararlılığı, biyouyumluluğu ve uygulama kolaylığı nedeniyle ticari olarak kullanılan

polimerik maddeler arasında en etkin kullanılan membran malzemelerinden biridir. Moleküler boyutlu gözenekli yapıları nedeniyle moleküler elekler olarak bilinen zeolitler alüminosilikat mineraller olup, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılık, iyon değişim kapasitesi ve moleküler eleme gibi özelliklere sahiptir. Titanyum dioksit ($TiO_2$), toksik olmama ve kararlılık gibi fizikokimyasal özellikleri nedeniyle çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, $CO_2$ ayırımına yönelik olarak PDMS, PDMS/zeolit 4A, PDMS/klinoptilolit, PDMS/$TiO_2$ karışık matris membranlar çözelti döküm yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen karışık matris membranlar SEM, FTIR ve TG/DTA analizleriyle karakterize edilmiştir. Katkısız PDMS'in ve zeolit 4A, klinoptilolit, $TiO_2$ içeren karışık matris membranların gaz geçirgenlikleri ve seçicilikleri belirlenmiş ve membranların gaz ayırma performansları değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Gaz ayırma, karışık matris membranlar, polidimetilsiloksan, zeolit, titanyum dioksit.

# ABSTRACT

## Development of Mixed Matrix Membrane for $CO_2$ Separation

Emine KESKİN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Yavuz SALT

Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Önder YARGI

Membranes have been widely used in various industrial separation applications for many years. Membrane technologies are an attractive alternative to other separation processes due to their many advantages such as easy capacity increase, continuous separation, easy adaptation to other separations in uses. With increasing of $CO_2$ emissions in the recent years, gas separation membranes are becoming increasingly important for $CO_2$ separation. Mixed matrix membranes (MMMs) prepared by incorporating inorganic fillers into organic polymer matrix

have the potential to enhance the properties of polymeric membranes and to improve the separation performance. Polydimethylsiloxane (PDMS), is one of the most effectively used membrane materials among commercially applied polymeric substances due to high gas permeability, hydrophobicity, durability, dielectric properties, thermal stability, biocompatibility and ease in application. Zeolites known as molecular sieves due to their molecular size pore structure are aluminosilicate minerals and have properties such as high mechanical, thermal and chemical stability, ion exchange capacity and molecular sieving. Titanium dioxide ($TiO_2$) is used a wide range of applications due to their unique physicochemical properties, such as nontoxicity and stability.

In this study, PDMS, PDMS/zeolite 4A, PDMS/clinoptilolite, PDMS/$TiO_2$ mixed matrix membranes were prepared using the solution-casting method for $CO_2$ separation. The mixed matrix membranes produced were characterized using SEM, FTIR, TG/DTA. The gas permeability and selectivity of neat PDMS and the mixed matrix membranes incorporating zeolite 4A, clinoptilolite, $TiO_2$ were determined. The gas separation performance of the membranes was evaluated.

**Keywords:** Gas separation, mixed matrix membranes, polydimethylsiloxane, zeolite, titanium dioxide.

# 1
# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Membran ve membran proseslerinin teknik kullanımının geçmişi 50 yıl öncesine dayanmaktadır. Nollet tarafından 18.yüzyılın ortalarında yapılan bir çalışma, membran terimini ilk defa açıklamış ve osmozun keşfini ortaya koymuştur. Thomas Graham, 1829'da polimerik membranlar ile gazların ve buharların taşınması üzerine ilk çalışmayı ortaya koymuştur ve gazların düz elastomer membranlar ile difüzyonunu inceleyerek önemli sonuçlar elde etmiştir. Graham, 1866'da membran teknolojilerinde moleküler taşıma teorisi için önemli bir element olan çözünme-difüzyon mekanizmasının temelini atmıştır ve ilk kompozit membranı hazırlamıştır. 1960'ların başında membran proseslerinin endüstriyel uygulamaları için yüksek akıya dayanıklı anizotropik ters osmoz membranları geliştirilmiştir. 1980'lerde membran gaz ayırma prosesleri endüstriyel olarak kullanılmaya başlanmış ve petrol endüstrisinde sentez gazındaki $H_2$/CO oranını sabit tutmak gibi sınırlı alanda kullanılmıştır. Ancak sonraki yıllarda, membran prosesleri düşük sermaye gereksinimi, operasyon kolaylığı, küçük alan gereksinimi, düşük çevresel etki, kurma kolaylığı gibi sahip olduğu avantajları sebebiyle kullanım alanı hızlı bir şekilde gelişmeye başlamıştır [1, 2, 11].

Membran, genel olarak iki faz arasındaki seçici engeller olarak tanımlanabilirler. Membran katı, sıvı veya jel fazında olabilir ve aynı şekilde ayrılacak maddelerin fazları sıvı veya gaz olabilir. Membranlar yapılarına göre homojen ve simetrik iki ayrı şekilde sınıflandırılabilir. Homojen veya simetrik membranlar, membranın her noktasında aynı yapısal özelliğe sahip membranlardır. Faz dönüşüm prosesi ile elde edilebilen heterojen veya asimetrik membranlar diyaliz, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, ters osmoz ve gaz ayırma uygulamalarında kullanılabilmektedir. Membranlar çok çeşitli organik veya inorganik malzemelerden elde edilebilirler. Organik malzemeler polimerler, inorganik malzemeler ise karbon veya zeolitler olabilir. Ticari membranların çoğu polimerlerden elde edilir. Membranın

özelliklerini, seçilen membran malzemesi ve malzemenin yapısı belirler. Membranlar düz levha, içi boş lif, kapiler veya boru şeklinde yapılabilir. Membranlar ilk uygulamalarda basit düz plakalar halinde kullanılmıştır. Düz plaka halindeki membranların avantajları; membran tabakalarının çıkarılması, sterilize edilmesi ve değiştirilmesinin kolay olmasıdır. Diğer taraftan kapiler veya boru şeklindeki membranlar ters osmoz uygulamaları için en çok tercih edilen yapılardır [5, 56, 57].

Gaz karışımlarının ayrılması için kullanılan membranlar genel olarak mikro gözenekli ve gözeneksiz membranlar olmak üzere iki çeşittir. İlk çalışma mikro gözenekli membranlar ile yapılmıştır ve seçicilikleri Graham tarafından geliştirilen kanun ile belirlenmiştir. Mikro gözenekli membranlar ile gazların ayrılması, gözenek boyutunun ortalama serbest yola oranına bağlıdır. Gözeneksiz membranlar ile gaz ayırma mekanizması temel olarak mikro gözenekli membranlardan farklıdır. Gaz molekülleri yoğun membran matrisinde çözünür ve difüze olur. Membran içinden nüfuz eden gazlar, membran matrisindeki (genellikle organik bir polimer) difüziviteleri ve çözünürlüklerindeki farklılıklar nedeniyle ayrılır. Bu mekanizma ile gerçekleştirilen ayırma işleminde, moleküler boyut ile birlikte gazın kimyasal yapısı da ayırma için etkili olmaktadır. Polimer biliminin gelişmesiyle birlikte, birçok polimerin gaz geçirgenliği test edilmiş ve çok iyi seçicilik değerlerine sahip olan bazı polimerler ortaya konmuştur. Çoğu polimer polar gazlara ($H_2O$, $CO_2$, $H_2S$, $SO_2$) polar olmayan gazlardan ($O_2$, $N_2$, $CH_4$) daha geçirgendir. Çok küçük moleküler boyuta sahip gazlar (He, $H_2$), polimerlerden daha büyük moleküler boyuta sahip gazlardan daha kolay nüfuz eder [5].

Adsorpsiyon ve absorpsiyon gibi geleneksel gaz ayırma teknolojileri ile karşılaştırıldığında, membran bazlı gaz ayırma prosesleri gaz ayırma endüstrilerinde önemli bir yere sahiptir. Polidimetilsiloksan, selüloz asetat ve polisülfon gibi polimer malzemeler endüstriyel uygulamalarda gaz ayırma membranı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler, petrol proseslerinde hidrojenin geri kazanımı, uçucu organik bileşiklerin geri kazanımı, doğal gaz kaynakları ve endüstri uygulamalarında karbondioksitin ayrılması gibi

çok çeşitli gaz ayırma proseslerinde gaz ayırma membranları olarak kullanılmaktadır. Karbondioksit ayrımında kullanılacak membranlar; yüksek karbon dioksit geçirgenliği, yüksek karbondioksit/azot seçiciliği ve termal ve kimyasal direnç özelliklerine sahip olmalıdır [40, 58].

Membranların ayırma etkinliği, gazların geçirgenlik ve seçicilik değerlerine göre değerlendirilebilir. Mevcut polimer membranların geçirgenlik ve seçiciliklerini arttırmak amacıyla karışık matris membranlar geliştirilmiştir. Karışık matris membran (MMM), sürekli bir polimer fazı ve zeolit, nanopartiküller, karbon moleküler elekler gibi inorganik parçacıklardan meydana gelen dağılmış bir fazdan oluşur. Polimer matris özelliklerinin yanı sıra inorganik faz özelliklerinin de karışık matris membranların morfolojisini ve ayırma performansını etkilediği bilinmektedir. İstenilen geçirgenlik ve seçicilik için karışık matris membranların morfolojisi önemli rol oynamaktadır. Karışık matris membran geliştirirken iyi bir morfoloji, gaz ayırma özelliği ve mekanik/kimyasal kararlılık elde etmek için birkaç noktaya dikkat edilmesi gerekmektedir. Bunlar; seçiciliğin düşmesini önlemek için polimer matris içerisinde partiküllerin homojen bir dağılımının sağlanması, ayırma performansını arttırmak için iyi bir polimer/inorganik partikül ara yüzeyinin elde edilmesi ve polimer matris ve inorganik fazın uyumlu olması şeklinde sıralanabilir [2, 28, 31, 33, 36].

## 1.2 Tezin Amacı

Membranlar çeşitli avantajları sebebiyle son yıllarda gaz ayırma uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran malzemesi olarak genellikle polimer tercih edilirken, polimer membranların ayırma etkinliğini arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla geliştirilen karışık matris membranlar, polimer matrisi içerisine ilave edilen dolgu maddelerinden oluşmaktadır. Daha etkin ve yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerlerine sahip karışık matris elde edilmesi hedefine yönelik olarak hali hazırda çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada, polidimetilsiloksan matris içerisine ilave edilen 3 farklı dolgu maddesi (zeolit 4A, klinoptilolit veya titanyum dioksit) ile geliştirilen karışık

matris membranların $CO_2$ geçirgenlik ve seçiciliklerinin ve oksijen difüzyonlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

## 1.3 Hipotez

Karbondioksit ayrılmasına yönelik olarak polidimetilsiloksan'ın zeolit 4A, klinoptilolit ve titanyum dioksit ile dolgulanarak hazırlanan karışık matris membranların, sadece polidimetilsiloksan kullanılarak hazırlanan membranla karşılaştırıldığında iyi bir termal kararlılıkla daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin elde edilmesi ve floresans sönümleme yöntemiyle oksijen difüzyon katsayılarının belirlenmesi.

# 2
# MEMBRANLAR

## 2.1 Membran Tanımlamaları

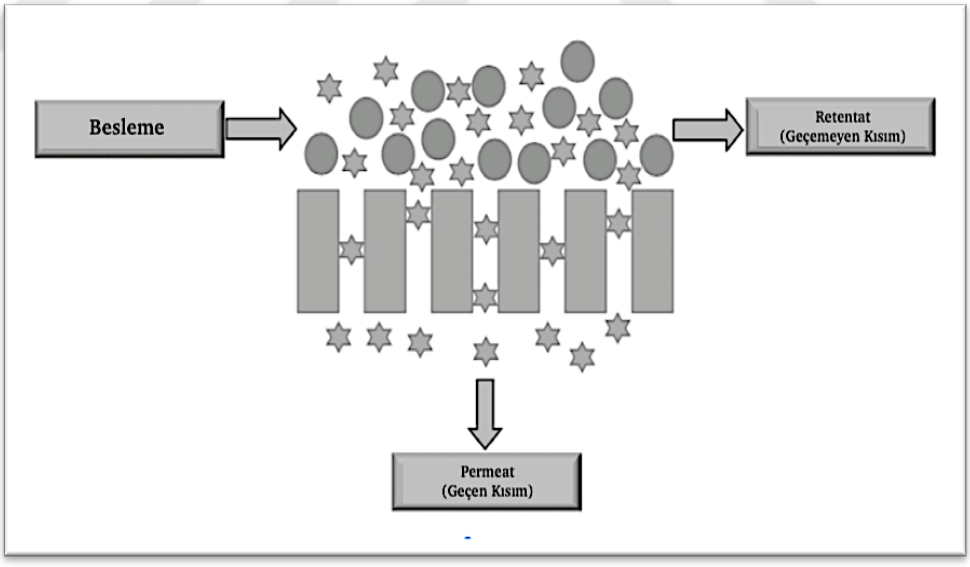
Günümüzde oldukça geniş alanlarda kullanılan membran proseslerinin gaz ayırma işlemlerinde kullanılması 1970'lere uzanmaktadır [1]. Membran kelimesi Latince "deri" anlamına gelen membrana kelimesinden türetilmiştir. Membran için birçok tanımlama mevcuttur. Genel bir tanım olarak membran, iki faz ya da ortam arasına yerleştirilen ince bir engeldir; görevi ise bir veya daha fazla bileşenin uygun bir itici güç varlığında bir ortamdan diğerine seçici olarak geçmesine izin verirken geri kalan bileşenlerin geçişini engelleyerek ortamda kalmalarını sağlamaktır. Membran prosesisinin kütle ve momentum geçişinin bir kombinasyonu olduğu söylenebilir. Bir membran homojen veya heterojen, simetrik veya asimetrik, katı veya sıvı olabilir; pozitif veya negatif bir yük taşıyabilir veya nötr veya bipolar olabilir. Bir membran ile geçişin sağlanması, her bir molekülün sahip olduğu bir elektrik alan veya konsantrasyon, basınç veya sıcaklık değişiminden etkilenir.

Membran bilimi adsorpsiyon, distilasyon, ekstraksiyon ve kristalizasyon gibi diğer ayırma işlemleriyle karşılaştırıldığında, düşük maliyetleri, düşük enerji gereksinimleri, yüksek ayırma verimliliği ve kompakt tasarım gibi avantajlara sahiptir. Bir membranın özellikleri uygulama alanına bağlı olarak gözeneklilik, gözenek çapı, gözenek boyutu dağılımı, çözünenlerin parçacık boyutu dağılımı, çözünürlük ve yayılma için besleme ile membran malzemesi arasındaki benzeşim gibi faktörlere bağlıdır. Farklı malzeme türleri kullanılarak farklı özelliklere sahip membranların hazırlanması için çeşitli yöntemler mevcuttur. Membranlar ve membran prosesleri ilk olarak kimyasal ve biyomedikal laboratuvarlarda analitik bir araç olarak kullanılmıştır. Membranların endüstriyel önemi, sahip oldukları teknik ve ticari etki nedeniyle hızlı bir şekilde artmıştır [2]. Günümüzde membranlar, tuzlu sudan içilebilir su üretmek, atık suları arıtmak, endüstriyel atık sulardan değerli bileşenleri geri kazanmak, gıda ve ilaç endüstrilerindeki makromoleküler karışımları konsantre etmek, saflaştırmak veya damıtmak ve

petrokimyasal proseslerinde oluşan gazları ve buharları ayırmak için büyük ölçekte kullanılmaktadır. Uygulama alanlarına bağlı olarak membranlar, yapıları, işlevleri ve çalışma şekilleri bakımından büyük farklılıklar gösterir [3].

Membranlar, farklı yapılara sahip olabilen çok ince yapılardır ve genel olarak gözenekli ve gözeneksiz olarak çözünme-difüzyon membranlar olarak sınıflandırılabilirler. Örneğin Mikro-, ultra- ve nanofiltrasyon, gözenekli membranlar kullanılırlar. Ayrılacak parçacıkların çapları 10 ila 1000 nanometre arasındadır ve bu parçacıkların tutulmaları membran gözeneklerinin parçacık boyutundan daha küçük olması nedeniyle gerçekleşmektedir.

Şekil 2.1'de membran bazlı bir ayırma prosesinin prensibi şematik olarak gösterilmektedir. Besleme karışımı membranın bir tarafı boyunca taşınır ve farklı besleme bileşenleri membrandan farklı oranlarda geçirgenlik gösterirler. Bir polimerik membrandan kütle taşınması için gerekli itici güç, besleme ve geçen akım arasındaki kimyasal potansiyel farktır ve bu fark sıcaklık, basınç veya konsantrasyon olabilir.




**Şekil 2.1** Membran ayırma prosesinin şematik gösterimi [2]

Farklı membranlar için farklı ayırma mekanizmaları söz konusudur ve membranlar mekanizmalara göre sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlar besleme akımının boyut bazında ayrılmasını sağlarlarken, gözeneksiz membranlar besleme bileşenleri ile membran malzemeleri arasındaki benzeşimler temelinde

ayrımı sağlarlar. Besleme bileşenleri ile membran malzemesi arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimler akıyı etkiler. Genel olarak, membran akısı şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\text{Akı} = \frac{\text{Membran geçirgenliği}}{\text{Membran kalınlığı}} \times \text{itici kuvvet} \qquad (2.1)$$

Eşitlik 2.1, membran akısının membran geçirgenliği ve itici kuvvet ile orantılı olduğunu göstermektedir [2].

İtici kuvvet farklı membran prosesleri için farklılık gösterebilir. Membran akısı, membran kalınlığı ile ters orantılıdır, yani membran kalınlığı ne kadar az olursa, membran akısı o kadar yüksek olur ve bunun tersi de geçerlidir. Membranlarda taşınma aktif, pasif ve kolaylaştırılmış taşınım olarak 3 farklı gruba ayrılabilir. Pasif sistemde, taşınım tamamen itici kuvvetin altında olacaktır ve enerji yoğun değildir. Taşınım genellikle daha yüksek bir potansiyel bölgeden daha düşük bir potansiyel bölgeye doğru gerçekleşecektir. Taşınma, besleme ve membranın diğer tarafı arasında denge oluşana kadar gerçekleşir. Aktif taşınım enerjinin yoğun olduğu bir proses olduğu için pasif taşınımın tersidir. Taşınım, daha düşük bir potansiyelden daha yüksek bir potansiyele doğru olmaktadır ve taşınımı gerçekleştirmek için enerji gerekmektedir. Kolaylaştırılmış taşınım da ise, besleme bileşenleri ile etkileşimde olan ve bunları membran boyunca taşıyan bir taşıyıcı yardımıyla işlem gerçekleştirilir. Taşıyıcı, bir su akışında bulunan yolcular için bir tekne olarak düşünülebilir [2].

Membranla bir ayırmanın gerçekleşmesi için, bir bileşeni diğerinden daha kolay taşıma kabiliyetine sahip bir membranın kullanılması gerekir. Başka bir ifadeyle, membran ile membran boyunca taşınan bileşenler arasındaki fiziksel ve kimyasal özelliklerin farklılıklarından dolayı membran bir bileşene karşı diğer bileşenlere oranla daha fazla geçirgen özellik gösterir.

***Boyut farkı:*** Birçok membran işleminde (örneğin, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon) belirli bir gözenek boyutu dağılımına sahip gözenekli membranlar kullanılmaktadır. Membranın gözenek boyutu nedeniyle, bazı bileşenler boyutları

gözeneklerden daha büyük olduğu için membranın besleme tarafında tutulurken, boyutu daha küçük olan diğer bileşenler ise membrandan geçebilmektedir.

***Yük farkı:*** Bazı membran işlemlerinde (örneğin, elektrodiyaliz) farklı yüklere sahip bileşenler ayrılır. Bu işlem, katyonların ve anyonların taşınmasına izin veren sırasıyla katyon ve anyon değişim membranları kullanılarak yapılabilir. Örneğin katyon değiştirme membranları, anyonları itecek ve katyonların taşınmasına izin verecek şekilde negatif yüklü gruplar içermektedir [4].

***Basınç farkı:*** Membranın hidrodinamik geçirgenliği farklı bileşenler için farklı olduğunda kimyasal türlerin ayrılması için iki faz arasında hidrostatik basınç farkı uygulanmaktadır.

***Konsatrasyon farkı:*** Çeşitli kimyasal türlerin yayılımı ve konsantrasyonu farklı olduğunda kimyasal türlerin ayrılmasını sağlar [5].

Akı-Membranın permeat akısı çok önemli bir parametredir. Birim membran alanı başına membrandan geçen hacim (veya kütle) olarak tanımlanabilir [2]. Akının itici güç ile bağlantısı Eşitlik 2.2'de verilmiştir.

$$J = -A.dX/dx \qquad (2.2)$$

A olarak adlandırılan katsayı akı ve itici güç ile orantılıdır. Gradyan akının x yönünde negatif olduğundan, denklemin sağ tarafına bir eksi işareti yerleştirilir. Basınç sürücülü membran proseslerinde, itici güç membran boyunca basınç farkıdır [4]. Belirli bir membranın performansı veya verimliliği iki parametre ile belirlenir ve bunlar seçicilik ve akıdır.

Membran teknolojisi gelişmekte olan bir teknolojidir ve çok sayıda ayırma işlemiyle birlikte kullanılabilmektedir. Membran teknolojisinin avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Ayırma işleminin sürekli olarak yapılabilmesi,
- Enerji tüketiminin genellikle düşük olması,
- Ayırmanın oda koşulları altında gerçekleştirilebilmesi,
- Membran özelliklerinin ayarlanabilmesi,
- Ayırmanın gerçekleşmesi için başka maddelerin ilavesine ihtiyaç olmaması,

- Düşük maliyet,
- Diğer ayırma işlemleriyle uyumlu olarak kullanılabilmesi.

Dezavantajları şöyle sıralanabilir:

- Konsantrasyon polarizasyonu / membran kirlenmesi,
- Düşük membran ömrü,
- Genellikle düşük seçicilik elde edilmesi.

Membran bilimi ve teknolojisi son yıllarda üzerinde yoğun çalışmalar yapılan ve araştırılan alanlardan birisidir. Günümüzde membran işlemleri çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır ve bu uygulamaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır [6].

## 2.2 Membranların Sınıflandırılması

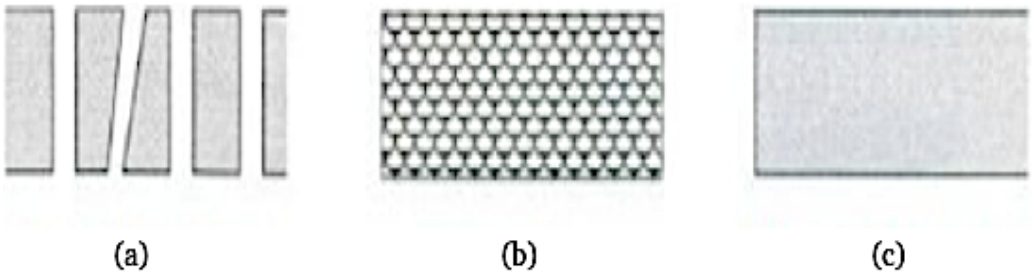
Genel olarak membranlar, iki fazı seçici olarak ayıran bariyerlerdir. Farklı membran türleri mevcuttur: Katı veya sıvı, elektrik yüklü veya nötr, homojen (bileşim ve yapıda uniform) veya heterojen (çoğunlukla yapısal olarak uniform olmayan) olabilirler. Ayrıca membranlar, özelliklerine, yapılarına veya ayırma mekanizmalarına göre de sınıflandırılabilirler. Membranlar özelliklerine göre biyolojik veya sentetik olabilir; biyolojik membranlar canlı ve cansız olarak alt sınıflara ayrılır, sentetik membranlar ise organik (polimerik) ve inorganik (seramik veya metal) olarak alt bölümlere ayrılır. Yapı veya morfolojileri baz alınarak, membranlar iki kategoriye ayrılır: simetrik (izotropik) ve asimetrik (izotropik olmayan) [5].

Simetrik membranlar gözenekli, gözeneksiz (yoğun) ve yüklü membranlara ayrılır. Simetrik membranlar, boşluklu yapıları ve birbirine bağlı gözenekleri ile sağlam bir yapıdadır. Simetrik membranların kesit görüntüsü Şekil 2.2'de verilmiştir. Gözenekli membranların ayırma mekanizması boyut eleme mekanizmasıyla açıklanabilmektedir. Bu, besleme bileşenlerinin boyutlarına göre ayrıldığı anlamına gelir; mikrofiltrasyon ve ultra filtrasyon en yaygın örneklerdir. Diğer taraftan, gözeneksiz membranlarla, basınç, konsantrasyon, termal veya elektriksel potansiyel gradyanıyla difüzyon temelinde bir ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. İki veya daha fazla besleme bileşeninin ayırma verimliliği,

membran boyunca taşınım hızına, ayrıca örneğin pervaporasyon da olduğu gibi, membran malzemesindeki difüzyon ve çözünürlüklerine, bağlıdır [2]. İyon değiştirici membranlar olarak adlandırılan membranlarda ise, membran malzemesi ile aynı yükü taşıyan iyonlar, membran fazı tarafından az ya da çok elenir ve bu nedenle membrana nüfuz edemez [5].

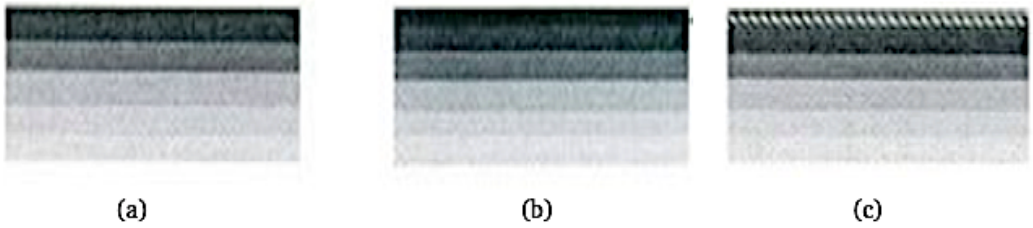
Asimetrik membranlar ise, farklı kalınlıklara, gözenek boyutlarına ve gözenekliliğe sahip iki membran tabakasına sahiptir. Simetrik membranların aksine, asimetrik membranlar genellikle membran seçiciliğini belirleyen çok ince bir üst tabakaya ve nispeten kalın gözenekli bir alt destek tabakasına sahiptir. Kalınlığı 50 ila 150 µm arasında olan gözenekli bir alt tabaka üzerinde 0,1 ila 0,5 µm kalınlığında yoğun bir üst tabaka mevcuttur. Üst ve alt katmanları ile asimetrik membranlar, faz ayırma yönteminde olduğu gibi tek bir adımda veya kaplama yönteminde olduğu gibi ayrı ayrı hazırlanabilir. Yoğun seçici üst tabaka filtrasyon özelliklerini sağlarken, gözenekli destek tabakası membrana mekanik mukavemet sağlar. Membran tabakaları farklı polimerlerle hazırlandığında kompozit membranlar olarak adlandırılmaktadır. Kompozit bir membranda, seçici tabaka farklı bir polimerden yapılır. Asimetrik ve kompozit membranlar, simetrik membranlardan daha iyi bir performansa sahip olabilir [2,7]. Asimetrik membranların kesit görüntüsü Şekil 2.3'de verilmiştir.

**Simetrik membranlar**



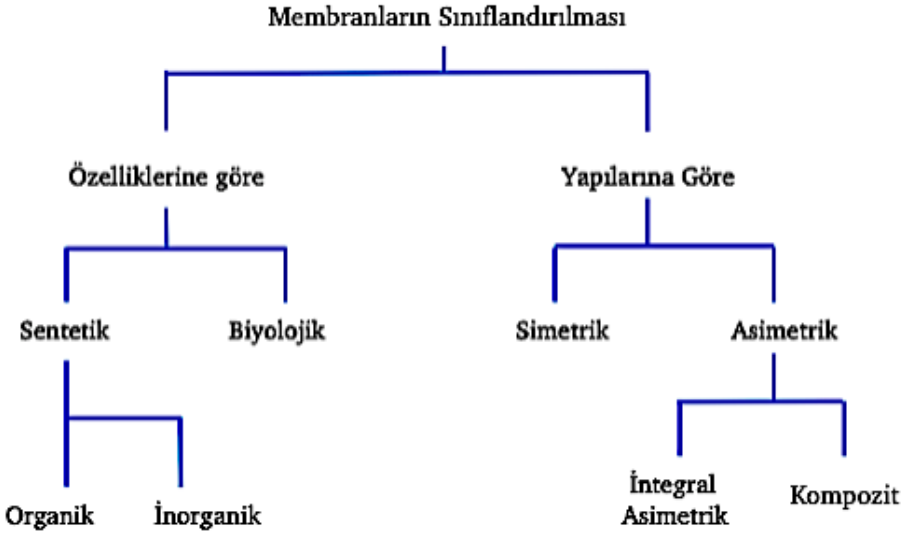

**Şekil 2.2** Simetrik membranların kesit görüntüsü a)gözenekli, silindirik yapı b)gözenekli yapı c)gözeneksiz, homejen yapı [6]

**Asimetrik membranlar**




**Şekil 2.3** Asimetrik membranların kesit görüntüsü a)gözenekli üst tabaka b)gözeneksiz üst tabaka c) kompozit, gözeneksiz üst tabaka [6]

Kompozit membranlar, optimum membran performansı elde etmek için farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla farklı malzemenin bir araya gelmesiyle elde edilebilmektedir. Kompozit membranların hazırlanması için genel olarak iki aşama mevcuttur: (i) genellikle bir faz inversiyonu ile yapılan gözenekli destek tabakasının hazırlanması ve (ii) bu gözenekli destek tabakası üzerine seçici bir engel tabakasının kaplanması olarak sıralanabilir. Asimetrik kompozit membranların üretiminde; laminasyon, bir polimer çözeltisi ile kaplama, plazma polimerizasyonu, ara yüzey polimerizasyonu gibi bir dizi yöntem kullanılmaktadır. Kompozit membranlarda (destek malzemeleri olarak PSF, PAN, PI veya PVDF ile), farklı çözücülerin geçirgenliği ve seçiciliği çoğunlukla bariyer polimerine yüksek oranda bağlıdır [8]. Membranların sınıflandırılması Şekil 2.4'de gösterilmiştir [9].




**Şekil 2.4** Membranların sınıflandırılması [9]

## 2.3 Membranların Ayırma Proseslerine Göre Sınıflandırılması

Membran prosesleri, tür ve konfigürasyon, ayırma veya taşınım mekanizması ve kullanılan itici güç temelinde birbirlerinden farklıdır. Membran proseslerinin çoğu, çeşitli besleme bileşenlerinin ayrılması, saflaştırılması veya konsantre edilmesi gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Membran prosesleri kimya, gıda, ilaç, biyoteknoloji, yağ ve atık su arıtma tesisleri gibi endüstri alanlarında giderek artan bir şekilde kullanılmaktadır. Bazı membran prosesleri günümüzde deneysel aşamadadır ve endüstriyel ölçekte kullanılmak üzere geliştirilmesine devam edilmektedir.

Membran ayırma prosesleri ayırma özellikleri ve kullanılan itici güç temelinde sınıflandırılabilir. Bazı önemli membran proseslerinde kullanılan membran tipi, ayırma mekanizması ve mevcut uygulama aralığını içeren bilgiler Tablo 2.1'de verilmektedir [2].

**Tablo 2.1** Bazı membran prosesleri [2]

| İtici Güç | Membran Prosesi | Membran Tipi | Ayırma Mekanizması | Uygulamalar | Gözenek Boyutu (nm) |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta P$ | Mikrofiltrasyon | Simetrik ve asimetrik mikro gözenekli membran | Süzme | Steril filtrasyon temizleme | 100–10000 |
| | Ultrafiltrasyon | Asimetrik mikro gözenekli membran | Süzme | Makromoleküler çözeltilerin ayrılması | 10–100 |
| | Nanofiltrasyon | Asimetrik "yüzey tipi" membran | Çözünme difüzyonu | İki değerlikli iyonların çözeltilerden ayrılması | 0.5–5 |
| | Ters osmoz | Asimetrik "yüzey tipi" membran | Çözünme difüzyonu | Tuzların ve mikro çözünenlerin çözeltilerden ayrılması | <1 |

**Tablo 2.1** Bazı membran prosesleri (devamı) [2]

| İtici Güç | Membran Prosesi | Membran Tipi | Ayırma Mekanizması | Uygulamalar | Gözenek Boyutu (nm) |
|---|---|---|---|---|---|
| ΔC | Diyaliz | Simetrik mikro gözenekli | Difüzyon | Tuzların ve mikro çözünenlerin makromoleküler çözeltilerden ayrılması | <1 |
| | Destekli sıvı membran | Adsorbe edilmiş organik sıvıyı destekleyen mikro gözenekli membranlar | Çözünme difüzyonu | Metal iyonlarının ve biyolojik türlerin ayrılması ve konsantrasyonu | <1 |
| | Pervaporasyon | Asimetrik membran | Çözünme difüzyonu | Organiklerin ayrılması | <1 |
| ΔE | Elektrodiyaliz | Katyon ve anyon değişim membranı | Elektrik potansiyel gradyanı | İyonik çözeltilerin tuzdan arındırılması | <1 |
| ΔT | Membran distilasyonu | Mikro gözenekli membran | Sıcaklık gradyanı | Çözeltilerin ultra saf su konsantrasyonu | 1-10 |

Basınç sürücülü membran prosesleri esas olarak membran gözenek büyüklüklerine göre sınıflandırılabilirler. Bu kategori altındaki membran prosesleri arasında yaygın biçimde kullanılmakta olanlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur. Günümüzde endüstriyel olarak kullanılan diğer membran prosesleri; diyaliz, elektrodiyaliz, membran distilasyonu, gaz ayırma ve pervaporasyondur [2].

### 2.3.1 Basınç Sürücülü Membran Prosesleri

İtici kuvvetin basınç olduğu membran prosesleri kimya, ilaç, biyoteknoloji, gıda ve süt ürünleri gibi farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu membran işleminde basınç, besleme bileşenlerinin permeat (geçen kısım) ve retentata (süzüntü, geçemeyen kısım) ayrılması için gerekli itici gücün kaynağıdır. Kullanılmakta olan membranlar genellikle polimerik, seramik, metalik veya organometaliktir. Bu tip membran prosesleri, gözenek boyutu, yük veya

membranlara uygulanan basınç temelinde sınıflandırılabilir. Basınç sürücülü membran prosesleri, uzun zamandır kullanılan ve gelişmiş membran teknolojileri arasındadır. Sıvı besleme karışımları için kullanılırlar ve genellikle dört kategoriye ayrılırlar. Bunlar, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) olarak sıralanabilir. Basınç sürücülü membran prosesleri Tablo 2.2'de ve Şekil 2.5'de gösterilmiştir [2].

**Tablo 2.2** Basınç sürücülü membran prosesleri [2]

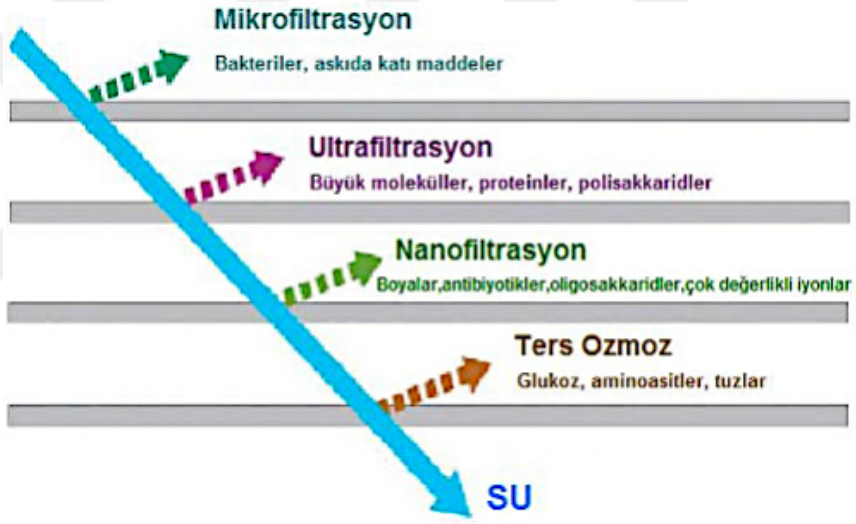
| **Membran Prosesi** | **Basınç (kPa)** | **Gözenek Boyutu (nm)** | **Uzaklaştırılabilir Bileşenler** |
|---|---|---|---|
| Mikrofiltrasyon | 100-200 | 100-10000 | Askıda kalan katı madde, bakteri |
| Ultrafiltrasyon | 200-1000 | 1-100 | Makromoleküller, virüsler, proteinler |
| Nanofiltrasyon | 1000-3000 | 0,5-5 | Mikro boyutlu kirleticiler |
| Ters osmoz | 3500-10000 | <1 | Tek değerli iyonlar |

Gözenekler veya gözeneklilik küçüldükçe, membranların kütle transferine direnci artar; bu nedenle uygulanan basınç (itici güç) arttırılmalıdır. Günümüzde basınç sürücülü membran prosesleri, sürekli olarak geliştirilmektedir ve yüksek bir endüstriyel etkiye sahiptir. Çeşitli ayırma işlemlerinde kullanılmakta olan bu tip membran prosesleri diğer ayırma işlemlerine göre şu avantajlara sahiptir:

- Daha fazla seçicilik ve istenmeyen yan ürünlerin daha az olması,
- Faz değişikliği gerekmediği için daha düşük enerji tüketimi,
- Genellikle alternatif proseslerden daha basit olması,
- Sürekli olarak çalışmaya imkân vermesi,
- Zorlu çalışma koşulları gerektirmemesi,
- Belirli ayırmaların gerçekleşmesi için membran özelliklerinin ayarlanabilmesi,
- Diğer ayırma işlemleriyle kolayca birleştirilebilir olması (hibrit işlemlerde),
- Daha az maliyetli olması.

### 2.3.1.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon, çapları 100 ila 10000 nm arasında olan asılı parçacıkları ayırmak için gözenekli membranların kullanıldığı filtreleme işlemleridir. Mikrofiltrasyon prosesinde, parçacıkların şekil ve boyutlarına bağlı olarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Ayrıca, geleneksel kaba filtrasyona en çok benzeyen membran işlemidir. Mikrofiltrasyon membranların gözenek boyut aralığı, ultrafiltrasyon membranlar ve geleneksel filtreler arasında yer alır. Bu membranların çoğu polimerik malzemelerden hazırlanmaktadır, ancak alüminyum (Al) oksit, zirkonyum (Zr) oksit, titanyum (Ti) oksit, karbon, silika karbür ve çeşitli metaller (çelik, kalay, nikel vb.) gibi inorganik malzemeler de yaygın olarak kullanılmaktadır [10,11].

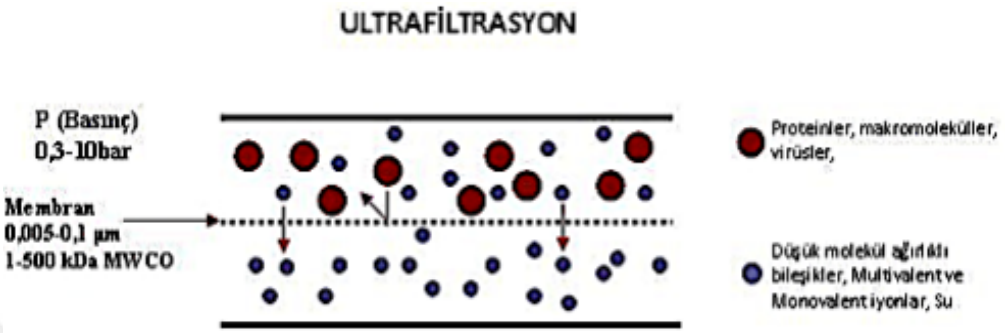



**Şekil 2.5** Basınç sürücülü membran proseslerinin şematik gösterimi [21]

### 2.3.1.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon membranları, mikro gözenekli alt katman üzerinde ince gözenekli bir yüzey tabakasıyla desteklenen genellikle anizotropik yapılardır. İnce gözenekli yüzey tabakası ayrımı gerçekleştirirken mikro gözenekli alt katman ise mekanik mukavemet sağlar. Ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon benzer prosesler olmasına rağmen iki proses arasındaki fark membranın gözenek boyutunun farklı olmasıdır. Mikrofiltrasyon membranları daha büyük gözeneklere sahiptir [11]. Ticari ultrafiltrasyon membranları, genellikle düz tabakalar veya içi boş lifler şeklinde gözenekli, yarı geçirgen malzemelerdir. Ultrafiltrasyon membranları, su,

kimyasallar ve ilaçlar da dâhil olmak üzere, yüksek saflıktaki sıvıların üretiminde son aşama olarak sıklıkla kullanılır. Her bir membranın performansı, belirlenen boyuttaki parçacıkların güvenilir bir şekilde tutunabildiğini gösteren bir uzaklaştırma derecesiyle değerlendirilir [12]. Şekil 2.6'da ultrafiltrasyon membran prosesi için ayırma işlemi şematik olarak gösterilmiştir.




**Şekil 2.6** Ultrafiltrasyon membran prosesinin şematik gösterimi [20]

Ultrafiltrasyon membranları, farklı uygulama alanlarındaki yüksek seçiciliği, geçirgenlik oranı, kimyasal ve termal kararlılığı sebebiyle günümüzde çok ilgi görmektedir. Son yıllarda iyi derecede yapısal bütünlüğe, kirlenme direncine ve yüksek seçiciliğe sahip çeşitli UF membranları sentezlenmiştir. Kompozit UF membranlar, polisülfon, stiren akrilonitril, selüloz asetat, polivinil asetat, polidimetilsiloksan gibi farklı türlerdeki ince polimerik tabakalardan oluşur [13]. Ultrafiltrasyon prosesinin, endüstriyel ve tıbbi alanlarda kullanılan ayırma teknolojilerinin ayrılmaz bir bölümü olarak geniş bir şekilde kabul görmesi, aşağıdaki unsurların ardışık gelişmelerinin bir sonucudur.

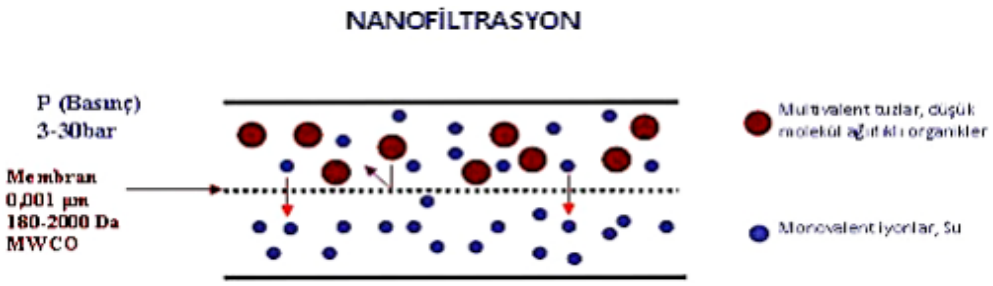
1) Polimerik membranlar (malzemeler ve morfoloji)
2) Çeşitli membran konfigürasyonları (düz levha, borusal ve içi boş lifler)
3) Membran modülleri

Ultrafiltrasyon membranları, yapılarına göre özellikleri şu kriterlere göre belirlenmelidir: a) yüzey özellikleri- gözenek yoğunluğu, boyutlar, uyum sağlama özelliği ve şekil ve yüzey topografisi (örn. pürüzlülük), b) ara yüzey- gözeneklilik, kanal kıvrımlılığı ve makro boşluklar (miktar, geometri ve gözeneklilik) ve c) alt yüzey- açıklık (ağ benzeri yapıda veya alt gözenekli bir yüzeyde). Bir ultrafiltrasyon membranının kimyasal yapısı, çözücü ve kimyasal direnci (pH,

oksitleyici ajanlar, vb.), yüzey aktivitesi (Lewis bazları veya asitleri için afinite) ve ıslanabilirliği (hidrofilik/hidrofobik denge) ile ilgili olarak tanımlanmalıdır [14]. Ultrafiltrasyon; süt endüstrisinde yüksek fonksiyonel, biyolojik ve besinsel özelliklere sahip süt proteinlerini konsantre etmek, ayırmak ve saflaştırmak için büyük ölçüde kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon su arıtma sektöründe de büyük ölçüde kullanılmaktadır. Bu iki endüstriyel sektörde organik membranlar daha çok tercih edilmektedir [15].

#### 2.3.1.3 Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon, gözenek boyut aralığı bakımından ultrafiltrasyon ve ters osmoz arasında yer alan, moleküler veya iyonik türleri ayırma kapasitesine sahip basınç sürücülü bir membran işlemidir. Nanofiltrasyon membranları genellikle polimerik membranlardır. Nanofiltrasyon membranları, özellikle çok değerlikli iyonlar söz konusu olduğunda, küçük organik moleküllerin ve inorganik tuzların iyi bir şekilde tutulmasını sağlar. Tutma karakteristikleri göz önünde bulundurularak, moleküler ağırlığı 1 kDa'dan düşük olan biyoaktif moleküllerin kompleks ortamdan geri kazanılması ve fraksiyonlanması için nanofiltrasyon kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar [16], nanofiltrasyon ve beta-galaktosidaz ile yağsız sütün enzimatik işleminin kombinasyonu kullanılarak, biyolojik olarak aktif oligosakkaritlerin sütten geri kazanımı için nanofiltrasyonun başarılı biçimde kullanılabileceğini göstermektedir. Doğal ürünlerden veya doğal ürünlerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan ürünlerden nanofiltrasyon ile değerli biyoaktif bileşiklerin geri kazanılması da giderek ilgi gören bir konu haline gelmiştir. Örnek olarak, bir dizi yüksek değerli bileşik bakımından zengin olan ve şimdiye kadar tanımlanan en güçlü doğal antioksidan bileşik (hidroksitirosol) bakımından zengin olan zeytinyağı alt ürünlerinden doğal ekstrelerin üretilmesi verilebilir [8]. Nanofiltrasyon membran prosesinin şematik gösterimi Şekil 2.7'de verilmiştir. Yüksek basınca dayalı nanofiltrasyon membranları, yüksek kapasitede yüksek kaliteli su üretme yeteneğine sahiptir. Kirleticileri mükemmel bir şekilde giderebilme kapasitesi, daha düşük enerji tüketimi ve ters osmoz ile karşılaştırıldığında daha yüksek membran ömrüne sahip olması nedeniyle dünya çapında nanofiltrasyon membranlarının geniş kabul görmesini sağlamıştır.




**Şekil 2.7** Nanofiltrasyon membran prosesinin şematik gösterimi [22]

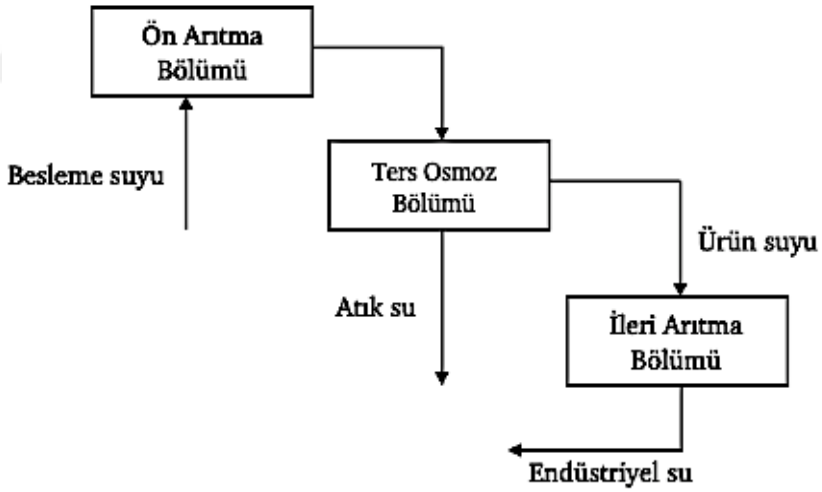
Nanofiltrasyon membranları, yeraltı suyu, yüzey suyu ve atık su geri kazanımı gibi çevresel uygulamalarda birçok araştırmacı tarafından tercih edilmektedir. İki değerlikli tuzların ve küçük organik maddelerin uzaklaştırması gibi genel kullanım amacının yanı sıra, son çalışmalar nanofiltrasyon membranlarının arsenik (As), kalıcı organik kirleticiler, farmasötik aktif bileşikler ve hormanların uzaklaştırılması gibi birçok yeni uygulama için giderek daha fazla kullanıldığını göstermiştir. Uygulama alanlarına bağlı olarak, en ideal ayrımı sağlamak için uygun seçiciliğe sahip membran seçilmedir. [17].

### 2.3.1.4 Ters Osmoz Prosesi

Suyun ters osmoz yöntemiyle saflaştırılması, büyük ölçekli ve ticari olarak uygulanan ilk membran ayırma işlemi olmuştur. Ters osmoz, suyun geçişine imkan veren ancak tuz iyonlarının geçişine izin vermeyen membranlar kullanılarak suyun tuzdan arındırılması işlemidir. Çözünmüş tuzlar içeren basınçlı su, membranın besleme tarafına temas eder; tuzdan arınan su, düşük basınçlı permeat olarak çıkar. Ters osmoz membranlarının hazırlanması için birçok membran malzemesi ve membran hazırlama teknikleri kullanılmıştır. Selüloz asetat, ortaya çıkan ilk yüksek performanslı ters osmoz membran malzemesi olarak bilinir. Bu malzemenin akısı ve ayırma kapasitesini, günümüzde kompozit membranlar geçmiştir. Bununla birlikte, selüloz asetat membranlar kolay hazırlanabilmeleri, mekanik olarak dayanaıklı olmaları ve mevcut kompozit membranlar için bir problem olan klor ve diğer oksidanlara karşı dirençli olmaları nedeniyle halen sınırlı da olsa kullanılmaktadırlar. Selüloz asetat membranlar, 1 ppm düzeyine kadar klora karşı direnç gösterebildiğinden önemli bakteri yüküne sahip besleme akışları için besleme suyunu sterilize etmek için

kullanılabilmektedir. Selüloz asetat membranlarının su ve tuz geçirgenliği, membran üretiminde kullanılan polimerin asetilasyon derecesine son derece duyarlıdır. Tamamen değiştirilmiş selüloz triasetat (ağırlıkça %44,2 asetat) bazı membranların son derece yüksek su-tuz geçirgenlik oranına sahip olduğu ve çok yüksek bir seçicilik gösterdiği görülmüştür [8,11].

Endüstriyel bir ters osmoz uygulaması genellikle Şekil 2.8'de gösterilen üç ayrı bölümden oluşur. İlk bölüm, besleme suyunun arıtıldığı ön arıtma bölümüdür. Ön arıtmanın ardından, besleme suyu, ters osmoz bölümüne gönderilir ve burada besleme suyu basınçlı hale getirilerek basınçlı kanallardaki su ters osmozun uygulandığı kısıma yönledirilir. Besleme suyunun, membran yüzeyi boyunca akışı sağlanır; burada elde edilecek ürün membrandan geçirilir ve önceden belirlenen belirli bir miktar atık olarak ayrılır. Ürün suyu (permeat), arıtma sonrası bölümüne yönlendirilirken, reddedilen (retentat) kısım atık bölümüne boşaltılır. Üçüncü bölüm veya ileri arıtma bölümünde, ürün suyunun karbondioksiti giderilir ve endüstriyel kullanımı için gereken kimyasallar eklenir.




**Şekil 2.8** Endüstriyel ters osmoz uygulaması [5]

### 2.3.2 Konsantrasyon Sürücülü Membran Prosesleri

İtici kuvvetin basınç veya konsantrasyon olduğu membran prosesleri arasında fazla bir fark yoktur. Her iki proses için işlem, membranın iki tarafı arasındaki konsantrasyon veya basınç farkına dayanır. Bu nedenle, konsantrasyon sürücülü membran prosesleriyle ele alınan işlemlerin birçoğu, basınç sürücülü membran prosesleri ile de incelenebilir. Dikkat edilmesi gereken bir nokta, konsantrasyon

ve uygulanan basıncın membran ile gerçekleşen gaz ayırma prosesleri için birbiriyle neredeyse orantılı olmasıdır. Basınç ve konsantrasyon sürücülü membran prosesleri arasındaki fark, basınç sürücülü membran proseslerinde uygulanan basıncın, membranın besleme tarafındaki permeatın kimyasal aktivitesini arttırmasıdır. Buna karşılık, konsantrasyon sürücülü membran proseslerinde kimyasal aktivite besleme tarafında aynı kalır, ancak permeat tarafında önemli ölçüde azalır.

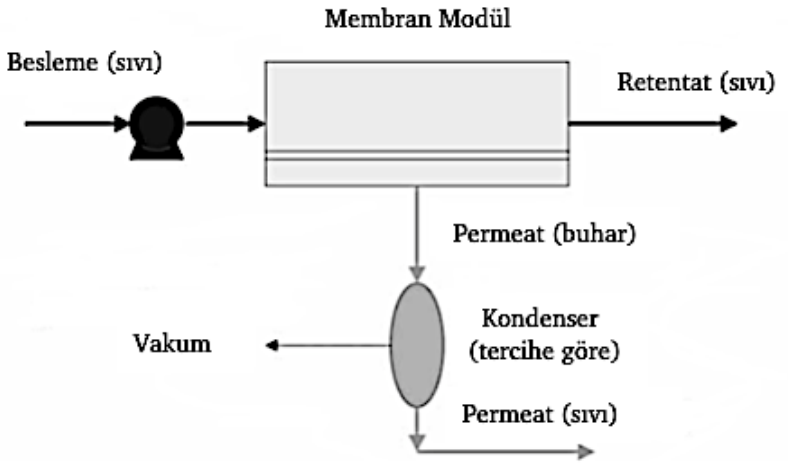
#### 2.3.2.1 Membran ile Gaz Ayırma Uygulamaları

Gaz ayırma prosesleri, membran teknolojisinin önemli bir uygulamasıdır. Genel olarak, gaz ayırma uygulamaları için polimerik membranlar tercih edilir. Ayırma işleminde kullanılan gaz genellikle, gaz ve polimerin türüne bağlı olarak, polimerik bir membranda çözünürlük eğilimi gösterir. Membranın besleme tarafındaki daha yüksek kısmi basınca sahip olan bir gaz, konsantrasyonun yanı sıra kısmi basınç gradyanından dolayı membrandan permeat(geçirgen) tarafına yayılacaktır. Membran kullanılarak gaz karışımlarının ayrılması işlemi çözünme-difüzyon mekanizması olarak bilinen üç adımda gerçekleşir. İlk adım sorpsiyon olarak bilinen polimer (membran malzemesi) içinde gazın dağılması; ikinci adım, difüzyon olarak bilinen gazın membranın besleme tarafından permeat tarafına nüfuz etmesi; üçüncü adım ise gazın permeat tarafında bulunması olan desorpsiyon olarak görülür. Bu proses için itici güç, gazın membran boyunca konsantrasyonu ve kısmi basıncı arasındaki farktır [2].

#### 2.3.2.2 Pervaporasyon

Pervaporasyon, organik bileşiklerin dehidrasyonu, organik bileşiklerin sudan geri kazanılması ve organik karışımların ayrılması gibi çok çeşitli sıvı karışımların ayrılmasında kullanılan etkili bir membran ayırma prosesidir. Pervaporasyon, kolay proses tasarımı, yüksek seçicilik, düşük enerji tüketimi, uygun maliyet-performans oranı gibi avantajlara sahiptir [18]. Şekil 2.9'da gösterildiği gibi pervaporasyon sisteminde besleme akımı sıvı bir karışım olarak sisteme girer ve işlem sonunda buhar halinde bir permeat ve sıvı retentat elde edilir. Uygulamaya bağlı olarak elde edilen ürünler istenilen faza dönüştürülebilir. Ayırmanın gerçekleşmesi için, membran malzemesi türü ile ayrılacak karışımın uyumlu

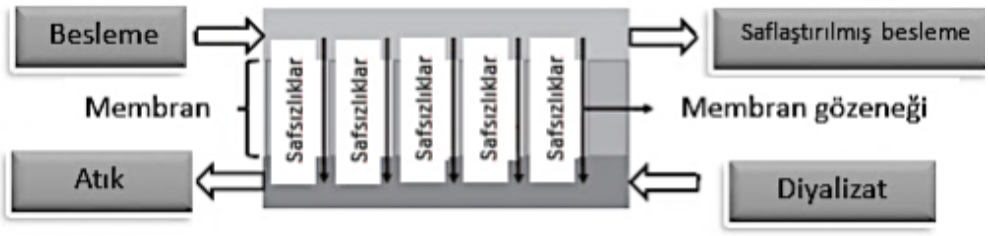
olması gerekir. Sistemde membranın besleme tarafı ve permeat tarafı arasındaki kimyasal potansiyel farkı itici güç olarak kullanılır. Pervaporasyon, özel kimyasallardan petrokimyasallara kadar birçok endüstiride çözücülerin ayrılması ve saflaştırılmasında aşamasında büyük fayda sağlar. Bu uygulamada, pervaporasyon, çözücü atığını ve yan ürün akımlarını saflaştırmak için diğer işlemlerle birlikte hibrit proses şeklinde kullanılabilir.




**Şekil 2.9** Pervaporasyon prosesi [19]

### 2.3.2.3 Diyaliz

Diyaliz, çözünen maddelerin konsantrasyon gradyanlarına göre difüzyonunun gerçekleştiği bir prosestir. Çözünen maddeler, çözünürlüklerindeki ve moleküler boyutlarındaki farka bağlı olan difüzyon hızlarına göre ayrılır. Şekil 2.10'da diyaliz prosesi gösterilmektedir.



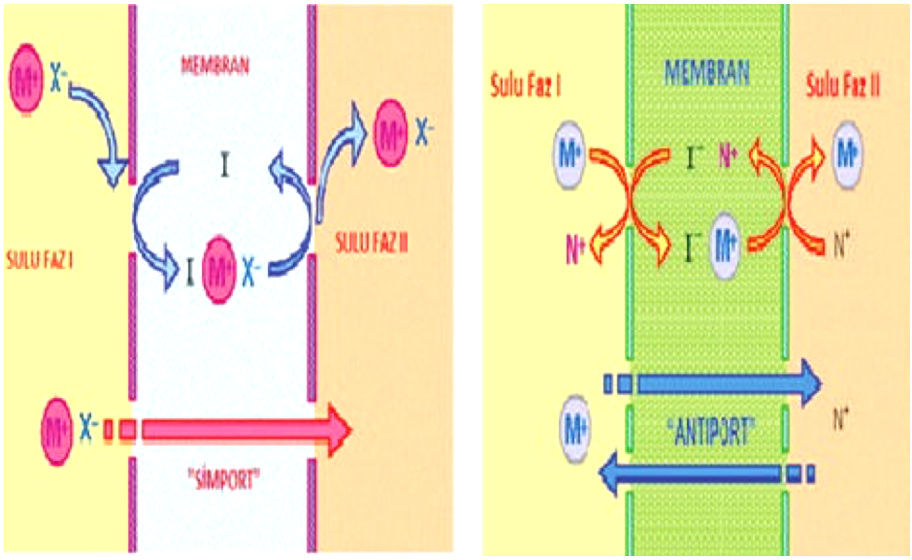

**Şekil 2.10** Ters akım konfigürasyonunda diyaliz membran prosesi [2]

Diyalizin, küçük moleküllerin kolloidlerden ayrılması üzerinde çalışan Thomas Graham tarafından keşfedildiği kabul edilmektedir. Selülozdan reyon üretimi prosesinde sodyum hidroksitin hemiselülozdan ayrılmasında kullanılmıştır.

Günümüzde diyaliz en çok yapay böbrek olarak kullanılmaktadır. Bu uygulama dışında, difüzyon bazlı ayırma gerçekleştirmesi nedeniyle çok fazla tercih edilmemektedir. Çok yavaş bir proses olması sebebiyle, potansiyel diyaliz ayrım işlemlerinin çoğu ultrafiltrasyon veya elektrodiyaliz ile gerçekleştirilir [2].

#### 2.3.2.4 Sıvı Membranlar

Sıvı membran ile ayırma işlemi, çözücü ekstraksiyonu ve sıyırma proseslerinin birleşiminden oluşmaktadır. Burada ayırma işlemi, kimyasal potansiyel gradyanı nedeniyle gerçekleşir. Sıvı membran çeşitleri kullanılan materyale göre değil fonksiyona göre tanımlanmıştır. Bu membranları ayrıcalıklı kılan avantajları, düşük enerji tüketimi ve düşük işletme maliyetleridir. Geçirgenlik, konsantrasyona bağlı membran bazlı kütle taşınım prosesleri için genel bir terimdir. Geçirgenlikteki farklılıklar, sabit itici güçte çözünenler arasında bir ayrım oluşturmaktadır. Sıvılardaki difüzyon katsayıları, genel olarak polimerlerden daha yüksek bir büyüklüğe sahip olduğundan, sıvı membranlarla daha büyük bir akı elde edilebilmektedir [2,23]. Sıvı membranlarda belirli moleküler bölgelerin taşınmasını sağlamak için geçiş mekanizmalarında taşıyıcılar kullanılır. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi, katyonik simport ve antiportlar genel taşıyıcı olarak kullanılır.




**Şekil 2.11** Sıvı membranlarda kullanılan taşıyıcılar [24]

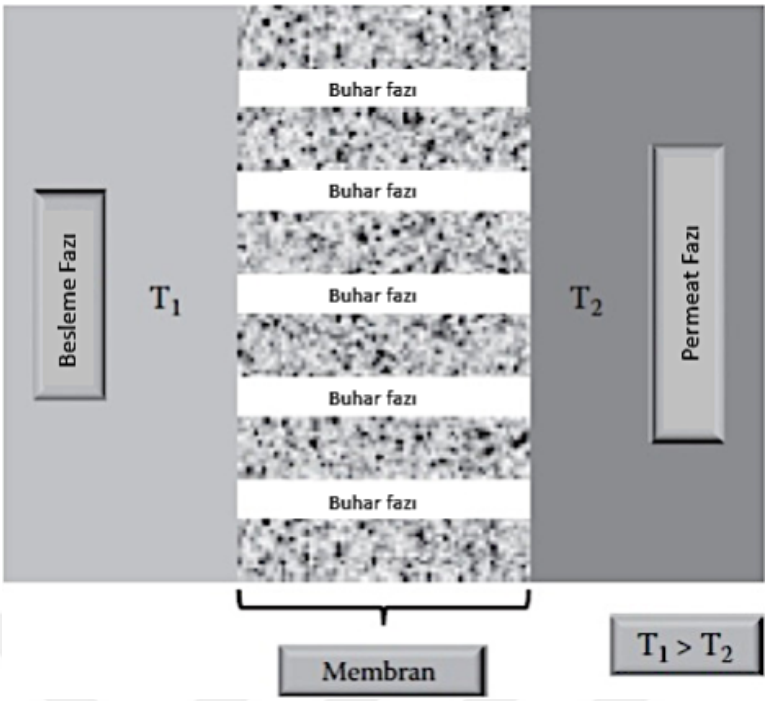
Sıvı membranlar, Emülsiyon Sıvı Membranlar (EML) ve destekli sıvı membran olarak da bilinen Immobilize Sıvı Membranlar (ILM) olmak üzere iki temel çeşide sahiptir. Genellikle destekli sıvı membranlar, iki sulu çözeltiyi ayıran polimerik bir membran içinde sabit haldeki hidrofobik organik çözücüye dayanır. Bazı durumlarda, bu durumun tersi görülür ve iki sulu olmayan fazı ayıran destek içindeki gözenekler su ile kaplanır. Destekli sıvı bir membran, taşınan maddelere geçirgen olan ve genellikle seçici olmayan iki gözeneksiz film arasındaki membran fazı sabit tutularak da oluşturulabilir [23, 24].

### 2.3.3 Sıcaklık Sürücülü Membran Prosesleri

Bu membran proseslerinde sıcaklık farkı, ayırma için itici gücün kaynağıdır. Ayrılmak istenen karışımı oluşturan bileşenlerin büyüklüğünün, konsantrasyonunun ve bileşim farklılıklarının etkili bir ayırma için yeterli olmadığı durumlarda önemlidir. Bileşenlerin buhar basınçlarındaki fark, etkili ve verimli bir ayırma için sıcaklık farkı etkisiyle kullanılır. Bu nedenle, bu membran işlemlerinin ayırma verimliliği, türlerin iki fazdaki (sıvı-sıvı veya sıvı-gaz) dağılım katsayısına göre belirlenir ve membran sadece iki faz arasında bir arayüzey görevi görür.

#### 2.3.3.1 Membran Destilasyonu

Membran destilasyonu, iki farklı sıcaklıkta iki sıvının Şekil 2.12'de gösterildiği gibi bir membran ile ayrıldığı bir işlemdir. Bu proses için önemli bir koşul, iki sıvının membran ile temas etmemesi ve dolayısıyla bu işlemde bir hidrofobik gözenekli membranın kullanılmasıdır. Sıvıların buhar basıncı farkı, membran geçişine izin verir. Bu, sıvıların sıcaklık farkından kaynaklanır ve dolayısıyla farklı buhar basınçlarına neden olur. Sıcaklık farkı arttıkça daha fazla akı elde edilmektedir. Bu teknikte, ayırma işlemi veya seçicilik büyük ölçüde buhar-sıvı dengesine bağlıdır, yani en yüksek buhar basıncına sahip olan tür en yüksek akıya sahip olacaktır.




**Şekil 2.12** Membran destilasyonu prosesi [2]

Fenomenolojik denklemler, bu prosesteki buharlaşan bileşenlerin taşınma mekanizmasını tanımlamak için kullanılabilir. Bu denklemler, akının membran boyunca sıcaklık farkı ile orantılı olduğunu belirtir. Akı Eşitlik 2.3'de olduğu gibi ifade edilebilir.

$$F_x = \beta \, \Delta P_x \qquad (2.3)$$

Akı iki parametreye bağlıdır. β ile ifade edilen katsayı; membran malzemesi (hidrofobik / hidrofilik olması), gözenek yapısı, gözeneklilik ve membran kalınlığı gibi membran parametrelerine bağlıdır. Membran gözenekliliği ve kalınlığı, membranın iki ana yapısal parametresidir. Sistem parametresi (Δp), yalnızca sistemin sıcaklık gradyanına (ΔT) bağlıdır. Proses için diğer önemli faktörler hidrodinamik koşullar ve modül tasarımıdır.

#### 2.3.3.2 Termo-Osmoz

Termo-osmoz, gözeneksiz (yoğun) bir membranın kullanıldığı bir prosestir. Prosesin itici gücü, membran destilasyonunda olduğu gibi sıcaklık gradyanıdır. Ancak, iki proses kullanılan membran türüne, işlevine ve faz geçişlerine göre farklılık gösterir. Termo-osmozda gözeneksiz bir membran kullanılırken,

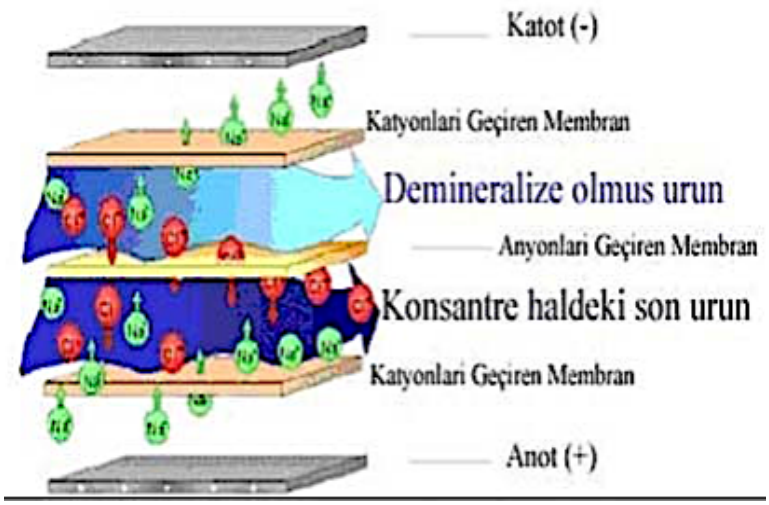
membran destilasyonunda gözenekli bir membran kullanılmaktadır. Membran destilasyonunda faz geçişleri gerçekleşir, ancak termo-osmozda gerçekleşmez. Termo-osmozda, membran ayırma işlemini gerçekleştirir; membran destilasyonunda ise membran sadece farklı sıcaklıklarda olan fazlar arasında bir bariyer görevi görür. Bu nedenle, iki prosesin ayırma özellikleri ve mekanizmaları tamamen farklıdır.

### 2.3.4 Elektriksel Kuvvetin İtici Kuvvet Olduğu Membran Prosesleri

Elektriksel kuvvetin itici kuvvet olduğu membran prosesleri için, elektriksel potansiyel farkı, besleme bileşenlerinin başarılı bir şekilde ayrılması için itici güçtür. Bu membran prosesleri yüklü iyonların ve moleküllerin akım iletme potansiyelini kullanır. Elektrik yüklü membranlar, belirli bir yük taşıyan bileşenin içinden geçmesini ve diğerini tutmasını sağlar. Ayrıca, yüksüz bileşenler yüklü bileşenlerden ayrılabilir çünkü bu membran işlemleri için itici kuvvet (elektriksel potansiyel gradyanı) yüksüz türler üzerinde hiçbir etki göstermemektedir. İki çeşit membran olabilir: (1) pozitif yüklü anyon değiştirme membranları (veya anyonik membranlar); negatif yüklü bileşenlerin veya anyonların geçmesini sağlarlar ve (2) negatif yüklü katyon değiştirme membranları (veya katyonik membranlar); pozitif yüklü bileşenlerin veya katyonların geçmesini sağlarlar [2].

#### 2.3.4.1 Elektrodiyaliz

Elektrodiyaliz prosesi, elektrolit çözeltilerindeki elektrotlar ile doğru akım kullanılarak diyaliz hızını arttırmak amacıyla geliştirilmiş iyon seçici membranların kullanıldığı bir ayırma prosesidir. Elektrodiyalizde iyonlar elektriksel itici kuvvetin etkisiyle yönlenerek ve membran yardımıyla birbirlerinden ayrılırlar. Günümüzde elektrodiyaliz, en genel kullanımı ile, elektriksel alan ve iyon değiştirici membranlar vasıtasıyla sisteme beslenen sulu elektrolit çözeltisinin, yüksek oranda tuzlu sudan tuzu gidermek için kullanılan elektrolit bir proses olarak nitelendirilebilir.




**Şekil 2.13** Elektrodiyaliz prosesi [25]

Elektrodiyaliz prosesi Şekil 2.13'de gösterilmiştir. İyon değiştirici membranlar bir plaka-çerçeve yapısında hazırlanmıştır. Anyonik ve katyonik membranlar, anot ve katot arasında dönüşümlü olarak sıralanmıştır. Bir anyonik ve katyonik membran çifti hücre olarak adlandırılır. Bir elektrodiyaliz dizisinde 100'den fazla hücre vardır. Elektrotlar arasında elektrik potansiyel uygulanırken, tuz çözeltisi bu hücrelerden tek tek geçer. Bu geçişlerde, anyonlar anoda doğru, katyonlar katoda doğru hareket edecektir. Anyonlar sadece anyonik membrandan geçerler, fakat katyonik membranlar tarafından tutulurlar; benzer şekilde katyonlar katyonik membrandan geçebilir fakat anyonik membrandan geçemezler. Böylece sırasıyla iyonlar besleme bileşenlerinden ayrılır [2,24].

## 2.4 Polimerik Membranlar

Membran teknolojileri, yapılan araştırmalarla birlikte endüstriyel alanda uygulamaların sayısı, hacmi ve çeşitliliği bakımından çok hızlı bir şekilde gelişmektedir. Membran kullanımının birçok küresel problem için mühendislik çözümlerine katkıda bulunabileceği görülmüştür. En belirgin örnekler olarak su arıtma için etkili prosesler (özellikle ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) veya ters osmoz (RO)), enerji dönüşüm sistemleri (örneğin, yakıt hücreleri, aküler veya ozmotik güç jeneratörleri), tıbbi tedaviler (en önemlisi hemodiyaliz) ve bunun yanı sıra sürdürülebilir endüstriyel prosesler ve iklim değişikliklerini önlemek ile

çevreyi korumak için çeşitli teknolojiler (örneğin yenilenebilir kaynaklardan yakıt üretimi veya karbondioksit tutulması ve kullanımı) verilebilir.

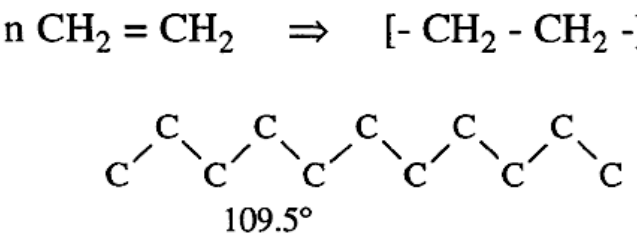
Membranlar çok sayıda farklı malzemeden üretilebilirler. Öncelikle üretildikleri malzemeye bağlı olarak biyolojik ve sentetik membranlar şeklinde iki gruba ayrılabilirler. Sentetik membranlar organik (polimerik) ve inorganik (seramik, metalik) olarak ikiye ayrılabilirler. Polimerik membranlar 10-300 °C aralığında kullanılabilmektedir. Membran üretimi için polimer seçiminde bazı özellikler dikkate alınmalıdır. Bu özellikler şöyle sıralanabilir;

- Yüksek dayanıklılık,
- Homojen ve dar gözenek dağılımı,
- Polimerin esnekliği,
- Yüksek porozite,
- Kalıcı hidrofilik özellikler,
- Geniş pH ve sıcaklık aralıklarında verimli çalıştırılabilme,
- Yüksek basınç uygulamalarına dayanıklılık,
- Aşındırıcı kimyasal ve asitlere dayanıklılık,
- Yüksek klor toleransı,
- Düşük maliyet,
- Üretim kolaylığı

Bir membran malzemesi olarak kullanılabilen polimerlerin seçimi yapısal faktörlerden kaynaklanan spesifik özelliklere dayanır. Polimerik bir malzemenin özelliklerini anlamak için bazı temel polimer kimyası bilgisi gereklidir [6,24,26].

Polimerler, monomerlerden oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. 'Uzun zincirli molekülü' oluşturmak için birbirine bağlanan yapısal birimlerin sayısı, polimerizasyon derecesi olarak tanımlanır. Uzun zincirli bir molekülün molekül ağırlığı, polimerizasyon derecesine ve monomerin moleküler ağırlığına bağlıdır. En basit polimer, etilen ($CH_2=CH_2$)'den elde edilen polietilendir. Polimerizasyonda, etilenin çift bağı kırılır ve çok sayıda $C_2H_4$ molekülü iki ucu doğrusal olarak bir zincir oluşturmak üzere birbirine bağlanır. Bir karbon atomunun dört valansı bir tetrahedron oluşturur ve C-C bağları arasındaki açı 109,5°'dir. Bir polimer zinciri, sonsuz sayıda farklı konformasyona sahiptir. En

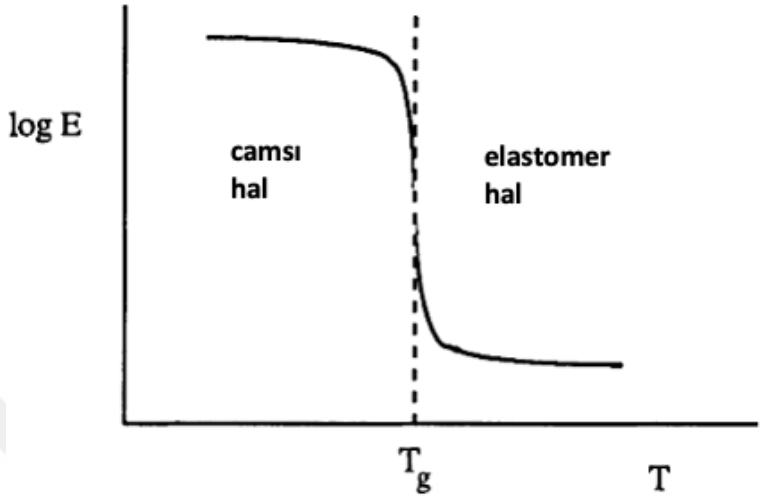
geniş konformasyonunun şematik bir çizimi de Şekil 2.14'de verilmiştir. -$CH_2$-$CH_2$- birimi segment olarak adlandırılır. Artan segment sayısı ile polimerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri de değişir.




**Şekil 2.14** Etilenin polietilen polimerizasyonu [6]

Polimerin bulunduğu faz mekanik, kimyasal ve termal özellikler ve geçirgenlik açısından çok önemlidir. Düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerle karşılaştırıldığında polimerler, daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Örneğin katı faz durumunda elastomer veya camsı olabilir, ancak özellikler büyük ölçüde farklılık göstermektedir. Belirli bir uygulama için malzeme seçimi farklı ölçütler içerir. Gözenekli membranlar (mikro/ultrafiltrasyon) ile ayırma uygulamaları dikkate alındığında polimer seçimi kimyasal ve termal kararlılığı ve adsorpsiyon ve ıslanabilirlik gibi yüzey özelliklerini etkiler. Buna ek olarak, temizleyici madde seçimi, polimer seçimi ile belirlenir; örneğin, klor içeren temizleyici maddeler poliamidleri güçlü bir şekilde aşınmaya uğratır. Yoğun gözeneksiz membranlar göz önüne alındığında ise, polimerik malzeme seçimi membran performansını ve özellikle çok önemli parametreler olan camsı geçiş sıcaklığını $T_g$ ve kristaliniteyi doğrudan etkiler. Bu parametreler, zincir elastikiyeti, zincir etkileşimi ve moleküler ağırlık gibi yapısal faktörlerle belirlenir. Gazların ve buharların gözeneksiz polimerik membranlar yoluyla geçirgenliği, büyük ölçüde polimerin fazına bağlıdır. Dolayısıyla geçirgenlik genellikle camsı halde elastomer halinden çok daha düşüktür. Camsı geçiş sıcaklığına ($T_g$) göre mevcut sıcaklık bağıl değeri, bir polimerin camsı mı elastomerik mi olduğunu belirler. Kristalinite de çok önemlidir çünkü kristalitler fiziksel çapraz bağ olarak işlev görebilir ve bundan dolayı penetrantların çözünürlüğünü azaltarak akının düşmesine neden olabilmektedir. Ayrıca, taşınım kristalin bölgelerden ziyade sadece amorf yollarla gerçekleşebilir.

Kristalimsi olmayan (amorf) bir polimere ısı uygulandığında, polimerin camsı halden elastomer hale dönüştüğü bir sıcaklık vardır. Şekil 2.15, tamamen amorf bir polimer için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gerilme modülü E'deki değişimi göstermektedir.




**Şekil 2.15** Amorf bir polimer için sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gerilme modül E [6]

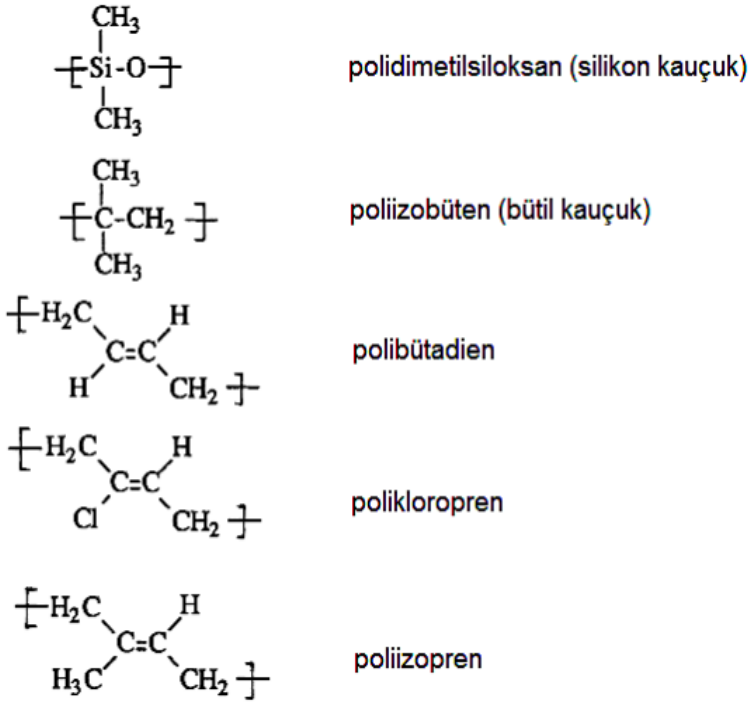
Camsı geçiş sıcaklığı $T_g$, bir polimerin çalışma koşulları altında elastomer veya camsı halde olup olmadığını belirler. Sıcaklık $T_g$'nin altında polimer camsı haldeyken, $T_g$'nin üzerinde polimer elastomer halde bulunur.

**Tablo 2.3** Bazı elastomerler için $T_g$ değerleri [2]

| **Polimer** | **$T_g$(°C)** |
|---|---|
| Polidimetilsiloksan | -123 |
| Polibütadien | -85 |
| Poliizopren | -73 |
| Doğal Elastomer | -72 |
| Poliizobütilen | -70 |
| Bütil Elastomer | -65 |
| Polikloropren | -50 |

Birçok membran uygulamasında çalışma sıcaklığı oda sıcaklığı (veya biraz daha düşük) civarında olduğundan, membran malzemeleri 20 °C'nin altındaki $T_g$ değerleri nedeniyle elastomer halde kalır. Bu tür elastomerler çok önemli bir malzeme sınıfıdır; bazı iyi bilinen elastomerlere karşılık gelen camsı geçiş

sıcaklıkları Tablo 2.3'de listelenmiştir. Bu elastomerlerden bazılarının kimyasal yapısı Şekil 2.16'da verilmektedir.




**Şekil 2.16** Bazı elastomerlerin kimyasal yapıları [6]

Bazı polimerler tamamen kristal özelliği göstermezler, kristallik derecesi %100'ün çok altındadır. Bu polimerlere yarı kristal denir; şekilsiz ve kristal bir fraksiyondan oluşur. Polietilen, polipropilen, çeşitli poliamidler ve polyesterler gibi çok sayıda yarı kristal polimer mevcuttur. Kristallik derecesi, kristalitlerin boyutu ve şekli hakkında bilgi vermez. Kristalitler bir polimerin mekanik özellikleri dışında aynı zamanda taşınım özellikleri üzerinde de büyük bir etkiye sahiptir.

Camsı halde bulunan polimerlerin mekanik özellikleri kristalitlerin varlığından çok az etkilenir. Camsı geçiş sıcaklığından geçerken, amorf camsı hal elastomer hale dönüşür, ancak kristal faz değişmeden kalır, yani zincirler, erime sıcaklığına ulaşılana kadar sertliğini koruyan kristal kafes içinde kalır. Bu nedenle, mükemmel bir kristal polimer için (%100 kristallik) modüllerdeki değişiklikler büyük olasılıkla camsı geçiş sıcaklığı ($T_g$) yerine erime sıcaklığında ($T_m$) gerçekleşmektedir. Çok sayıda polimer yarı kristaldir. Bu tür polimerlerde, camsı faz, tamamen amorf bir polimer ile aynı mekanik özellikleri sergiler. Bununla

birlikte, elastomer fazda mekanik özellikler polimerin kristalin içeriğine bağlı olarak değişmektedir.

Polimerik membranlar aşağıda belirtilen avantajlardan dolayı çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir.

(i) Ticari olarak birçok farklı tipte polimerik malzemenin mevcut olması,
(ii) Membranların gözenekli, gözeneksiz, yüklü ve dayanıklı olarak çeşitli yöntemlerle hazırlanabilmesi,
(iii) Endüstriyel ölçekte güvenilir üretim proseslerine dayalı olarak makul maliyetle uygun kalitede geniş membran alanının elde edilebilmesi,
(iv) Çeşitli membran şekillerine (düz levha, içi boş lif, kapiler veya borusal) ve yüksek dolgu yoğunluğuna sahip membran modülleri içeren birimlerin tasarlanabilmesi [26].

Membran malzemesi olarak değerlendirilen bir polimerin seçimi, yapısal faktörlerden kaynaklanan spesifik özelliklere dayanır. Polimerik malzemelerin farklı membran proseslerindeki uygulamaları Tablo 2.4'te verilmiştir.

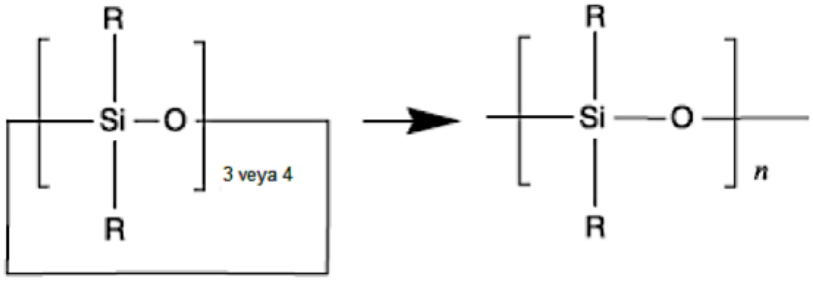
**Tablo 2.4** Bazı polimerik malzemelerin membran proseslerindeki uygulamaları [24]

| **Materyal** | **Proses Tipi** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **MF** | **UF** | **UF/RO** | **GS** | **PV** | **MD** |
| Selüloz asetat | **X** | **X** | **X** | **X** | **X** | |
| Selüloz ester | **X** | | | | | |
| Selüloz nitrat | **X** | | | | | |
| Polivinil klorür | **X** | | | | | |
| Polivinil alkol | **X** | | | | | |
| Poliakrilonitril | | **X** | | | **X** | |
| PVC kopolimer | **X** | | | | | |
| Arotmatik poliamit | **X** | **X** | **X** | | | |
| Alifatik poliamit | **X** | **X** | | | | |
| Poliamit | **X** | **X** | **X** | **X** | | |
| Polisülfon | **X** | **X** | | | | |
| Polietereterketon | **X** | **X** | | **X** | | |
| Polikarbonat | **X** | **X** | | | | |
| Polyester | **X** | | | | | |

**Tablo 2.4** Bazı polimerik malzemelerin membran proseslerindeki uygulamaları (devamı) [24]

| Materyal | Proses Tipi | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **MF** | **UF** | **UF/RO** | **GS** | **PV** | **MD** |
| Polipropilen | **X** | | | | **X** | **X** |
| Polietilen | **X** | | | | **X** | **X** |
| Polietrafloroetilen | **X** | **X** | | | **X** | |
| Polivinilidin diflorür(PVDF) | **X** | **X** | | | **X** | **X** |
| Polidimetil siloksan (PDMS) | | | | **X** | **X** | |

Silisyum bazlı polimerler, çok yönlü özellikleri nedeniyle en çok araştırılan polimer membranlardan biridir. Siloksan bulunan elastomerler mükemmel oksidatif ve termal kararlılık, biyouyumluluk ve yüksek gaz ve buhar geçirgenliğine sahip yüksek performanslı malzemelerdir. Siloksan bulunan polimerler genellikle Şekil 2.17'de gösterildiği gibi bir trimer veya tetramerin halka açıcı polimerizasyonu ile hazırlanır.




**Şekil 2.17** Siloksan bazlı polimerlerin şematik gösterimi [27]

Polidimetilsiloksan (PDMS) en önemli siloksan polimeridir. Özellikle, gaz ve buhar ayrılması için etkin bir membran malzemesidir. Zincir esnekliği, dönme hareketliliği ve yüksek serbest hacim ile, PDMS'nin düşük camsı geçiş sıcaklığı (-123°C) yüksek gaz geçirgenlik değerleri elde edilmesini sağlayabilmektedir. Siloksan polimerleri diğer birçok elastomer polimerinden daha yüksek gaz geçirgenliği gösterse de gaz seçiciliği polisülfonlar ve poliimidler gibi camsı polimerlerden daha düşüktür. Örneğin, PDMS'nin oksijen/azot seçiciliği yaklaşık 2.1'dir. Bu nedenle, temel siloksan yapısını değiştirerek geçirgenliği azaltmadan seçiciliği arttırmak için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Modifiye siloksan polimerleri

üzerine yapılan araştırmalar, bu yapısal değişikliklerin gaz ayırma performansını büyük ölçüde iyileştirmediğini göstermiştir [27].

### 2.4.1 Polimerik Membranların Gaz Ayırma Uygulamaları

Endüstriyel proseslerde membran kullanılması birçok önemli avantaj getirmektedir. Membran hazırlanmasında kullanılacak malzeme ile ayrılması istenen karışım bileşenlerinin ve proses türü ve şartlarının birbiriyle uyumlu olması gerektiğinden gaz ayırma uygulamaları için membran malzemesi seçimi belirli fiziksel ve kimyasal özelliklere dayanmaktadır. Membran malzemesi gaz ayırma prosesi için sağlam olmalıdır. Membranların gaz ayırma özellikleri aşağıdaki kriterlere bağlıdır:

1. Malzeme (geçirgenlik, ayırma faktörleri)
2. Membran yapısı ve kalınlığı (geçirgenlik)
3. Membran konfigürasyonu (örn. düz levha, içi boş fiber)
4. Modül ve sistem tasarımı

Membran malzemelerinin seçimi, membran ayırma teknolojisindeki en önemli konulardan biridir. Membran malzemeleri ve nüfuz eden gaz karışımı bileşenleri arasındaki kimyasal etkileşimler ayırma verimliliğini belirler. Polimerik membranlar, belirli kimyasal türleri diğer ortama seçici olarak aktarabilen polimerik interfazlar şeklini alır. Knudsen difüzyonu ve çözünme difüzyonu önemli mekanizmalardır.

Polimerik membran malzemeleri genellikle geçirgenlik ve seçicilik gibi taşınım özellikleri ile karakterize edilir. Gaz ayırma uygulamaları için genellikle gözeneksiz polimerik membranlar kullanılır. Ayırma işlemi bileşenlerin farklı çözünürlük ve yayılım özelliklerine sahip olmasıyla sağlanmaktadır. Membran geçirgenliği (P), membran boyunca gazın çözünürlüğü (S) ile gazın difüzyonunun (D) çarpımı şeklinde, yani $P = D \cdot S$ olarak ifade edilebilir.

Membran gaz ayırma proseslerinin temel prensiplerinin anlaşılmasında aşağıda belirtilen bazı kanun ve kavramlar önemli bir yer tutmaktadır:

*Graham kanunu:* Bir gazın yayılma oranının, moleküler ağırlığının karekökü ile ters orantılı olduğunu belirtmektedir.

*1.Fick kanunu:* Difüzif akıyı kararlı halde olduğu varsayılan konsantrasyonla ilişkilendirmektedir. Akının, yüksek konsantrasyonlu bölgelerden düşük konsantrasyonlu bölgelere doğru meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

*Henry kanunu:* Sabit bir sıcaklıkta, belirli bir tür ve hacimdeki sıvı içinde çözünen belirli bir gaz miktarının, bu gazın o sıvı ile dengede olan kısmi basıncı ile doğru orantılı olduğunu belirtmektedir.

*Difüzyon:* Moleküllerin yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru yayılma işlemidir. Bir membranda üç ana difüzyon türü ortaya konabilir: Knudsen difüzyonu, moleküler eleme/moleküler difüzyon ve çözünme difüzyonu (Şekil 2.18), (Şekil 2.19).

*Knudsen difüzyonu:* Dar bir çapa sahip uzun bir gözenekte meydana gelen bir difüzyon şeklidir; moleküller sıklıkla gözenek duvarı ile çarpışır.

*Moleküler difüzyon:* Gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu gözenek boyutundan daha küçüktür ve difüzyon esas olarak molekül-molekül çarpışmaları yoluyla gerçekleşir.

*Seçicilik:* Bu kavram, membranın bazı bileşiklerin geçişine izin verirken diğer bileşiklerin geçişine izin vermemesini ifade etmektedir. Membranın bir gaz karışımındaki A ve B bileşenlerini ayırma yeteneğinin ölçüsü olan seçicilik, geçirgenliklerin oranıdır ve $a_{A/B}$ şeklinde gösterilir.

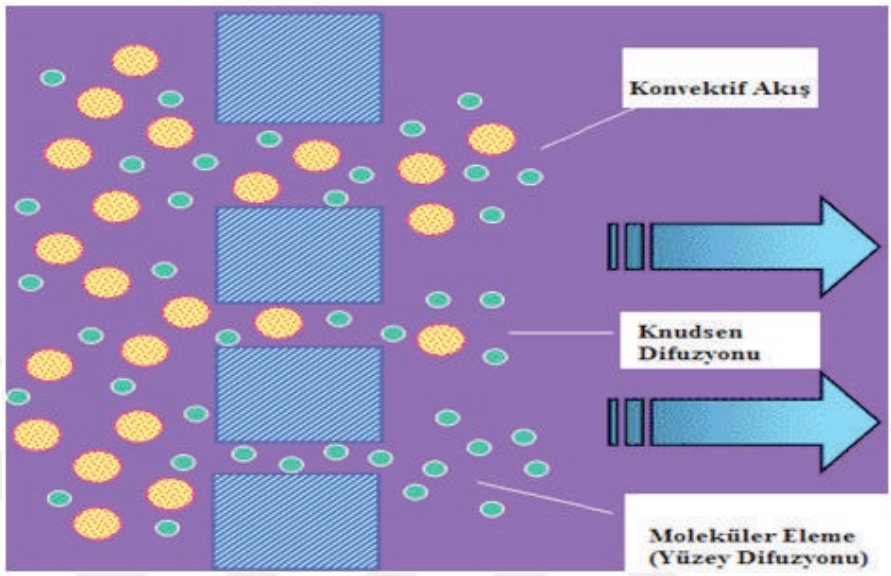
*Kinetik çap:* Bir gaz molekülünün kinetik çapı, ideal gaz yasalarına dayanan Eşitlik 2.4'te gösterilen denklemle hesaplanabilir.

$$l = 1/\pi d^2 n \tag{2.4}$$

Burada $l$, molekülün ortalama serbest yolu uzunluğu, $d$ molekülün kinetik çapı ve $n$ birim hacim başına molekül sayısıdır.

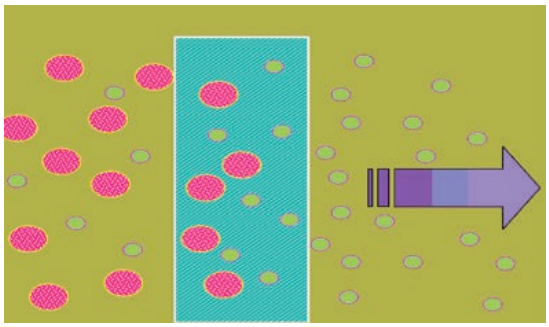
*Camsı geçiş sıcaklığı:* Camsı geçiş sıcaklığı, zincir esnekliğinin bir fonksiyonudur. Maddenin camsı özelliklerini kaybedip viskoz özellikler kazanmaya başladığı sıcaklık sınırıdır. Erime sıcaklığından her zaman daha düşüktür. Aslında, cam geçiş sıcaklığı plastik uygulamalarında erime noktasından daha önemlidir ve polimerin ortam koşulları altında nasıl davrandığı hakkında bilgi verir [28].

Gaz karışımlarının ayrılması özellikle son 20 yılda önemli bir endüstriyel uygulama haline gelmiştir. Hem gözenekli hem de yoğun membranlar gaz ayırma işlemleri için kullanılabilmektedir. Gözenekli ve gözeneksiz membranlardaki ayırma mekanizmaları sırasıyla Şekil 2.18 ve Şekil 2.19'da gösterilmektedir.




**Şekil 2.18** Gözenekli membranlarda gaz ayırma mekanizması [24]

Gözenek boyutları farklı olan üç tip gözenekli membran gösterilmiştir. Gözenekler nispeten büyükse (0,1 ila 10 µm), gazlar membrana konvektif akışla nüfuz eder ve ayırma gerçekleşmez. Gözenekler 0,1 µm'den küçükse, o zaman gözenek çapı gaz molekülllerinin ortalama serbest geçiş yoluyla aynı veya daha küçük olur. Bu gözeneklerden difüzyon Knudsen difüzyonu ile gerçekleşir ve herhangi bir gazın taşınma oranı, moleküler ağırlığının karekökü ile ters orantılıdır. Son olarak, membran gözenekleri 5-20 Å derecesinde son derece küçükse, gazlar moleküler eleme ile ayrılmaktadır. Bu tür bir membrandan taşınım karmaşıktır, çünkü hem gaz fazındaki difüzyon hem de gözeneklerin yüzeyinde absorbe olan türlerin difüzyonu şeklinde gerçekleşir (yüzey difüzyonu). Gözenekli membranlar önemli bir araştırma konusu olsa da mevcut ticari gaz ayırma uygulamaları yoğun polimer membranlara dayanmaktadır.



**Şekil 2.19** Yoğun membranlarda gaz ayırma mekanizması [24]

Yoğun polimer membranlardaki gaz ayırma mekanizması çözünme-difüzyon mekanizması ile ifade edilebilmektedir. Yoğun polimer membranlar boyunca gaz taşınımı aşağıda gösterilen Eşitlik 2.5 ile ifade edilmektedir:

$$J_i = \frac{D_i K_i^G (p_{i_0} - p_{i_\ell})}{\ell} \tag{2.5}$$

Burada $J_i$, i bileşeninin akısı (g/cm$^2$.s), $p_{i_0}$ ve $p_{i\ell}$ membranın her iki tarafındaki i bileşeninin kısmi basıncı, $\ell$ membran kalınlığı, $D_i$ difüzyon katsayısı, ve $K^G_i$ Henry kanunu sorpsiyon katsayısıdır (g/cm$^3$.basınç). Gaz geçirgenliğinde, membrandaki hacim akısını ölçmek kütle akısının ölçülmesinden çok daha kolay olduğundan Eşitlik 2.6 aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

$$j_i = \frac{D_i K_i (p_{i_0} - p_{i_\ell})}{\ell} \tag{2.6}$$

Burada $j_i$, i bileşeninin hacim (molar) akısı, $K_i$ bir sorpsiyon katsayısıdır. $D_i$ ve $K_i$ katsayılarının çarpımı, membran geçirgenliği olarak adlandırılan $P_i$ değerini verir.

Bir membranın i ve j bileşenlerinden oluşan gaz karışımını ayırma yeteneğinin bir ölçüsü olarak adlandırılan membran seçiciliği ($\alpha_{ij}$), bileşenlerin geçirgenliklerinin oranıdır ve Eşitlik 2.7'de verilmiştir.

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \tag{2.7}$$

Geçirgenlik iki terimin ($D_i$ ve $K_i$) çarpımı olarak ifade edilebilir. Difüzyon katsayısı $D_i$, her bir molekülün ayrı ayrı olmak üzere membran malzemesindeki hareketliliğini ifade ederken, gaz sorpsiyon katsayısı $K_i$, membran malzemesindeki çözünmüş moleküllerin sayısını ifade eder. Böylece, yukarıda verilen ifade Eşitlik 2.8 gibi yazılabilir [11],[27].

$$\alpha_{ij} = \left[\frac{D_i}{D_j}\right]\left[\frac{K_i}{K_j}\right] \quad (2.8)$$

Ticari olarak gaz ayırma işlemleri için yaygın olarak kullanılabilen iki tür polimerik membran mevcuttur: camsı ve elastomerik polimerler. Camsı ve elastomerik polimerlerde gaz çiftlerinin seçiciliği farklıdır. Camsı polimerler sert ve cam benzeri bir yapıya sahiptir ve camsı geçiş sıcaklıklarının ($T_g$) altında kullanılmaktadır. Diğer taraftan, elastomerik polimerler esnek ve yumuşaktır ve camsı geçiş sıcaklıklarının ($T_g$) üzerinde kullanılmaktadır. Elastomerler, gerildikten veya deforme olduktan sonra orijinal şekline dönme özelliğine sahip polimerlerdir. Elastik özellikler, zincirlerin gerilme yeteneğinden kaynaklanır, ancak gerginlik serbest bırakıldığında zincirler orijinal pozisyonuna geri döner. Elastomer polimerlerin sahip olduğu zincirlerin uzun mesafeli hareketleri camsı polimerlerde mümkün değildir [11, 24, 30].

Birçok polimer, gaz ayırma membranı malzemesi olarak araştırılmıştır, ancak şimdiye kadar az sayıda polimer membran malzemesi ticari olarak kullanılmıştır. Bunlar arasında polidimetilsiloksan (PDMS) gibi elastomerik polimerler ve polisülfon, polifenilen oksit, selüloz asetat ve poliimidler gibi camsı polimerler yer alır. Gaz ayırma membranları için, malzemelerin yüksek geçirgenlik ve ayrıca istenen bir ayırma için iyi seçiciliğe sahip olmaları beklenmektedir. Gaz ayırma uygulamalarında kullanılan bazı önemli polimer membranlar Tablo 2.5'te verilmiştir.

**Tablo 2.5** Gaz ayırma uygulamalarında kullanılan bazı önemli polimer membranlar [28, 2]

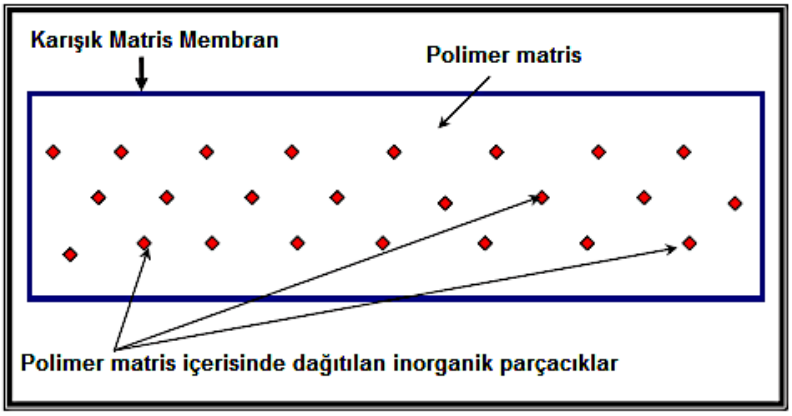
| **Elastomer polimerler** | **Camsı polimerler** |
|---|---|
| Poli (dimetilsiloksan) | Selüloz asetat |
| Etilen oksit/pirolin oksit-amid kopolimerleri | Polikarbonat |
| Poliizopren | Poliperflorodioksolan |
| Polikloropren | Poliimid |
| | Poli (fenilen oksit) |
| | Polisülfon |

Uygulamada çoğunlukla silikon elastomerden (polidimetilsiloksan, PDMS) hazırlanmış membranlar kullanılmaktadır. Elastomer membranlar aşağıda verilen nedenlerden dolayı tercih edilmektedir:

1. Elastomerik polimerler, camsı polimerlerden çok daha yüksek geçirgenliğe sahiptir. Geçirgenlik ne kadar yüksek olursa, verilen gaz hacminin nüfuz etmesi için gereken membran alanı o kadar küçük olmaktadır.
2. Çok düşük bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. PDMS'nin camsı geçiş sıcaklığı ve ayrıca denge sertliği parametresi değerleri, yüksek molekül ağırlıklı ve esnek zincir yapısına sahip polimerler içinde minimuma yakın bir seviyededir.
3. PDMS'nin dönme hareketliliği de diğer elastomerlere göre çok daha fazladır.
4. Elastomerik membranlar kullanılarak daha seçici bir şekilde ayırma gerçekleştirilebilir [27, 29].

# 3
# KARIŞIK MATRİS MEMBRANLAR

Polimerik membranlar kullanılarak seçici taşıma ile gaz karışımlarının ayrılması, membran teknolojisinin en hızlı büyüyen dallarından biridir. Bununla birlikte, mevcut polimerik membran malzemelerinden endüstriyel ölçekte tam olarak yararlanılabilmesi için daha iyi bir geçirgenlik ve seçicilik değerlerine sahip olmalıdır. Polimerik membranların endüstriyel uygulamalarını genişletmek amacıyla, yeni membran üretim teknolojileri ile ortaya konabilecek yüksek performanslı membran malzemeleri birleştirilerek, membranın gaz geçirgenliğinin ve seçiciliğinin artırılması gerekmektedir. Karışık matris membranlar, bir polimer matris ve içerisine eklenen inorganik dağılmış fazdan oluşan bir sisteme dayanmaktadır. Bu tür membranlar, inorganik parçacıkların kattığı üstün özelliklerden dolayı mevcut polimerik membranlara göre daha yüksek seçicilik, geçirgenlik veya her ikisini de elde etme potansiyeline sahiptir. Karışık matris membranın şematik diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.




**Şekil 3.1** Karışık matris membranın şematik diyagramı [31]

İnorganik dolgu maddelerinin karışık matris membran özellikleri üzerindeki etkisi, kimyasal yapısı, yüzey kimyası ve parçacıkların türü ile ilgilidir. Gözenekli ve gözeneksiz dolgu maddeleri, karışık matris membran üretimi için kullanılan iki ana inorganik faz malzemesidir. İnorganik dolgu gözenekli ise, gazları boyutlarına veya şekline göre ayıran moleküler elek etkisine sahiptir. Bu nedenle, seçici

gözenekli dolgu maddeleri polimer matrisine eklendiğinde, istenen bileşenin gözeneklerden geçmesine izin verdiğinden katkısız polimerik membrana kıyasla daha yüksek geçirgenlik değerleri elde edilebilmektedir [28-30].

Gözenek büyüklüğünün molekülün büyüklüğünden önemli ölçüde büyük olması durumunda, adsorpsiyon ve seçici yüzey akış mekanizması da dikkate alınmalıdır. Gözenekli malzemeler arasında zeolitler ve karbon moleküler elekler (CMS), karışık matris membranların geliştirilmesinde en yaygın kullanılan inorganik dolgu maddeleridir. Gözeneksiz inorganik dolgu maddeleri, daha büyük moleküllerin difüzyonunun azalmasına ve kıvrımlı matris dağılımının artmasına neden olur. Küçük boyutlu (nm) inorganik malzemelerin varlığı, polimer zincirleri arasındaki boşluk hacmini artırabilmekte ve daha yüksek gaz difüzyonunu sağlayabilmektedir.

Karışık matris membranın geliştirilmesinde hem matris hem de inorganik faz için uygun malzeme seçimi oldukça önemlidir. Genellikle yüksek oranda seçici polimerler ile daha iyi ayırma performansına sahip karışık matris membranlar elde edilebilmektedir. Polimer malzemenin özelliklerinin yanı sıra inorganik faz özelliklerinin de karışık matris membranların morfolojisini ve ayırma performansını etkileyebildiği görülmüştür. [30]. Karışık matris membranlar üzerinde bugüne kadar yapılan araştırmaların çoğu, polimer matrislerine gözenekli inorganik dolgu maddesi eklenmesi ile oluşan membranlar üzerine yoğunlaşmıştır. İki malzemenin aynı gaz çiftleri için seçici olması gerekir ve çoğu durumda inorganik dolgu maddeleri katkısız polimere göre çok daha üstün seçiciliğe sahiptir. İdeal olarak, küçük hacimli inorganik dolgu maddelerinin polimer matrisine dahil edilmesi, Maxwell modeli ile tahmin edildiği gibi, genel ayırma verimliliğinde önemli bir artışla sonuçlanabilmektedir. Bu model başlangıçta kompozit malzemelerin dielektrik özelliklerinin tahmini için türetilmiştir, ancak MMM (Karışık Matris Membran) özelliklerinin kestirimi için basit ve etkili bir araç olarak geniş çapta kabul görmüştür. Küresel parçacıkların seyreltik süspansiyonu olan MMM'ler için Maxwell modeli Eşitlik 3.1 gibi ifade edilebilir:

$$P_{eff} = P_c \left[ \frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d(P_c - P_d)} \right] \quad (3.1)$$

Burada $P_{eff}$ etkin kompozit membran geçirgenliği, $\phi$ polimer matris içerisinde dağılmış zeolit fazın hacim oranı, $P_c$ sürekli polimer fazının geçirgenliği, $P_d$ dağılmış zeolit fazının geçirgenliğini ifade etmektedir. Dağılmış ve sürekli fazları uygun bir şekilde seçmek için, taşıma mekanizmaları ve membrandan geçen gaz bileşeni dikkate alınmalıdır. Bazı durumlarda, küçük boyuttaki bileşenin membrandan geçişine izin verilmesi daha makul olabilir [32].

## 3.1 Karışık Matris Membranların Hazırlanması

Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, karışık matris membranlar, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, bir polimer matris içerinde dağılmış inorganik parçacıklardan oluşur. Bu nedenle, karışık matris membranların hazırlanma yöntemi normal polimer membranın hazırlanmasına çok benzemektedir. Karışık matris membran hazırlama yönteminin ilk adımı, homojen bir polimer ve parçacık çözeltisi hazırlamaktır. Bu amaçla, aşağıdaki yöntemler kullanılabilir:

1. Parçacıklar çözücü içine dağıtılır ve önceden belirlenmiş bir süre karıştırılır ve daha sonra polimer eklenir.
2. Polimer çözücü içinde çözülür ve karıştırılır; daha sonra polimer çözeltisine önceden belirlenmiş bir inorganik parçacıkları eklenir.
3. Parçacıklar çözücü içine dağıtılır ve önceden belirlenmiş bir süre karıştırılır ve polimer ayrı bir çözücü içinde çözülür. Parçacık çözeltisi daha sonra polimerik çözeltiye ilave edilir.

Bu yöntemler arasında birinci ve üçüncü yöntem, seyreltik bir çözeltide parçacıkların karıştırma sırasında topaklaşması önlenebileceğinden inorganik parçacıkların polimer matris içinde daha iyi dağılımının sağlanabilmesi için kullanılır. İkinci yöntem, polimer matrisinde nanopartikül dağılımı için yaygın olarak kullanılmaktadır [31]. Karışık matris membranın iyi gaz ayırma özellikleri ve mekanik / kimyasal kararlılığa sahip olabilmesi için bazı sorunların çözülmesi gerekmektedir. Bu sorunlar şu şekilde ifade edilebilir: (i) aglomerasyon sonucu seçicilik kaybını engellemek için polimer matris içerisinde partiküllerin homojen

dağılımını sağlamak, (ii) kusursuz bir polimer / inorganik partikül ara yüzeyinin sağlanması, böylece membranın bir bütünlük oluşturarak ayırma performansının iyileştirilmesi, (iii) polimer ve inorganik malzemeleri sadece iyi ayırma özelliklerine göre değil, aynı zamanda aralarındaki uyumluluğa da göz önüne alarak seçilmesi [33].

Genellikle, benzer özelliklere sahip olmadıklarından dolgu maddesi/polimer uyumluluğu zayıftır. İdeal ara yüzey morfolojisi, ara yüzey boşluklarına izin vermemelidir. Polimer tabakası, gaz geçirgenliğini ve seçiciliğini arttırmak için dolgu maddesi partiküllerinin gözeneklerini engellemeden dolgu maddesini kaplamalı ve yapışmalıdır. Membran özellikleri, aşırı miktarda inorganik dolgu maddesinin bir araya gelmesinden olumsuz etkilenebilir. İnorganik dolgu maddelerinin zayıf dağılımı, polimer matrisindeki partiküllerin kümelenmesine ve birikmesine yol açar. Dolgu maddesi ile polimer arasındaki yoğunluk ve polarite gibi fiziko-kimyasal özelliklerin farklılığından dolayı partiküllerin toplanması, dolgu maddelerinin sedimantasyonuna veya membran yüzeyine migrasyonuna neden olabilir. Bu durumun önlenmesi MMM geliştirilmesinin en zor aşamasıdır, çünkü aksi takdirde dolgu ve polimer fazları düzgün dağılmayacaktır. MMM üretimi sırasında partiküllerin birleşmesini, birikmesini ve aglomerasyon oluşturmasını engellemek için farklı teknikler uygulanmıştır. Ultrasonikasyon, polimer matrisindeki inorganik dolguların homojen dağılımını sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [34].

## 3.2 Karışık Matris Membranların Gaz Ayırma Uygulamaları

Günümüzde, havadan oksijeni ayırmak için üç teknoloji mevcuttur: (1) destilasyon, (2) adsorpsiyon ve (3) membranlar. Bu teknolojiler arasında en yenisi membran teknolojisidir [28]. Bugüne kadar, bir membran sistemi ile oksijen elde edilmesi kısmen gelişmiştir, çünkü: (i) $O_2$ (3.46 Å) ve $N_2$ (3.64 Å) arasındaki kinetik yarıçaplarında görülen küçük fark, sadece boyut bazlı proseslerde gerçekleşen ayırmayı yetersiz kılmaktadır, (ii) yüksek oksijen saflığı (örneğin destilasyon %99,999) sunabilen geleneksel tekniklerle karşılaştırıldığında, mevcut membranlar, benzer bir saflık sağlayamaz. Bununla birlikte, son yıllarda oksijen ayrılması için membran performansını artırmak amacıyla önemli araştırmalar

yapılmıştır. Tablo 3.1'de oksijen ayırımı için iyi ayırma performansına sahip bazı karışık matris membranlar gösterilmiştir.

**Tablo 3.1** Oksijen ayrımında kullanılan bazı karışık matris membranlar [33]

| Malzeme | $P_{O_2}$ (Barrer) | $P_{N_2}$ (Barrer) | $\alpha_{O_2/N_2}$ |
|---|---|---|---|
| Katkısız poliakrilonitril (PAN) | 4,00 | 1,14 | 3,50 |
| Poliakrilonitril+silika | 25,00 | 1,67 | 15,00 |
| Katkısız Matrimid | 1,32 | 0,18 | 7,20 |
| Matrimid+zeolit 4A | 4,00 | 0,56 | 7,20 |
| Katkısız PEBAX | 5,84 | 1,71 | 3,42 |
| PEBAX+silika | 11,30 | 3,52 | 3,21 |

Doğal gazdan $CO_2$ ayrılması boru hattı spesifikasyonlarının karşılamasında zorunlu bir işlemdir. Genel olarak, bu işlem amine adsorpsiyonu ile yapılır. Son yıllarda membran prosesi, doğal gazın ayrılması için elverişli bir teknoloji olarak kabul edilmiştir, çünkü su ve asit gazları $H_2S$ ve $CO_2$'nin uzaklaştırılması yoluyla doğal gazın iyileştirilmesinde membran bazlı ayırmada yüksek verimlilik gözlenmiştir. Toksisiteyi azaltmak, boru hattı korozyonunu en aza indirmek ve kalorifik değeri artırmak için bu kirlilikler, doğal gazın boru hattına girişi sağlanmadan önce doğal gaz akımından uzaklaştırılmalıdır. Diğer taraftan kömür yakıtlı santral baca gazından membran gaz ayırma sistemleri ile $CO_2$'in ayrılmasında çeşitli zorluklarla karşılaşılmaktadır. Bunlar: (i) besleme akışındaki düşük $CO_2$ konsantrasyonu (<%15), (ii) düşük besleme gazı atmosferik basıncı ve (iii) işlenmesi gereken oldukça düşük gaz oranı (600 Megawatt enerji santrali için günde 10.000 tona kadar). Tüm bu zorluklar göz önüne alındığında, membran ayırma prosesini uygulanabilir kılmak için geniş membran alanları veya üstün geçirgenliğe sahip bir membran gerekmektedir. Baca gazından $CO_2$ ayrılmasında membran sistemlerinin kullanılabilmesi için yukarıda belirtilen özelliklere sahip membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Karışık matris membranın geliştirilmesi, membran gaz ayırma teknolojilerinin baca gazından $CO_2$ ayrılmasını mümkün kılmaktadır. Tablo 3.2'de zeolit dolgulu bazı karışık matris membranların $CO_2$ ayırma performansı gösterilmiştir [33, 35].

**Tablo 3.2** $CO_2$ ayrımında kullanılan bazı zeolit dolgulu karışık matris membranlar [36]

| Polimer Matris | Dolgu çeşidi | Dolgu maddesi (%ağırlıkça) | PF ($P_{co_2}$) | SF ($\alpha_{CO_2/CH_4}$) |
|---|---|---|---|---|
| PEBAX | ZSM-5 | 5 | 1,78 | 1,16 |
| Matrimid | ZSM-5 | 6 | 1,29 | 1,04 |
| Matrimid | ZSM-5 | 20 | 1,19 | 1,90 |
| PDMS | ZSM-5 | 15 | 0,20 | 1,48 |
| PEBAX | 4A | 10 | 1,74 | 1,47 |
| Polisülfon | 4A | 35 | 1,00 | 1,69 |
| Matrimid | 5A | 20 | 2,20 | 1,08 |

Hidrojen ayırma, membran gaz ayırma teknolojisi için ilk geniş ölçekli ticari uygulamalar arasındadır. Yapılan uygulamalarda karşılaşılan en büyük zorluklardan biri, geleneksel polimerik membranların çoğunun, hidrojenin membrandan nüfuz etmesine izin verirken, büyük gaz moleküllerini besleme akışında tutmasıdır. Sonuç olarak, hidrojen ürünü çok daha düşük bir basınçta membran sisteminden çıkmakta ve böylece hidrojenin daha fazla kullanımı için yeniden sıkıştırma işlemi gerekmektedir. Geleneksel polimerik membranların bu dezavantajı göz önüne alındığında, ters-seçici membranlar (PMP, PTMSP), daha küçük gaz moleküllerini (hidrojen gibi) tutarken daha yoğunlaşabilir gazların nüfuz etmesine izin vermeleri nedeniyle araştırma konusu olmuştur. Gözeneksiz parçacıklar ile ters-seçici polimerler birleştirilerek, serbest hacmi daha da arttırabilmektedir. Ayrıca, parçacık yüzeyinde bulunan hidroksil grupları, $CO_2$ ve $SO_2$ gibi polar gazlarla daha iyi etkileşime girerek, yoğunlaşabilir gazların membrandan tercih edilen şekilde taşınması yönünde olumlu bir etki sağlamaktadır [33].

# 4
# ZEOLİTLER VE TİTANYUM DİOKSİT

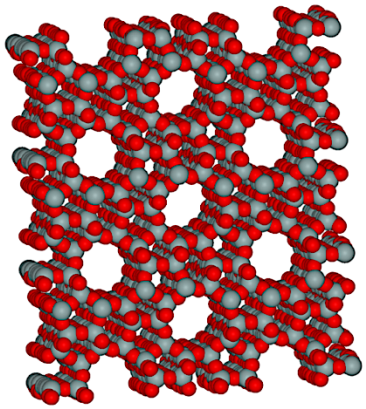
## 4.1 Zeolitler

Zeolitler, $SiO_4$ ve $AlO_4$ tetrahedranlarının üç boyutta bağlanmaları ile oluşan, gözenekli bir yapıya sahip alkali ve alkali toprak metallerinin sulu alüminyum silikatlarıdır. İyon değişimi, moleküler eleme, katalitik aktivite ve sorpsiyon gibi özelliklere sahiptirler. Zeolitler, gözenek yapıları nedeniyle yaygın olarak moleküler elekler olarak bilinir. Geniş aralıklı bir alüminyum/silisyum oranına sahip zeolitin kimyasal formülü;

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\ \omega H_2O$$

olarak gösterilmektedir. Burada M katyon (alkali veya alkali toprak katyonu), n katyon değerliği, w zeolit içinde bulunan su molekülü miktarı, x/y ise 1-5 arasında değere sahip Al/Si oranıdır [41].

Bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi $SiO_4$ ve $AlO_4$ tetrahedranlarıdır. Bu düzgün tetrahedran yapıların birleşmeleri ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri meydana gelir. Bu ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile zeolitin mikro gözeneklere sahip kanalları içeren, bir bal peteğine benzeyen kristal yapısı oluşur. İkincil yapı ünitelerinin farklılığı ya da aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerini ortaya çıkarır. Bu şekilde kristal yapısının değişmesi ise, benzer kristal yapısına sahip zeolit minerallerinin fizikolimyasal özelliklerinin değişmesine neden olur. Şekil 4.1'de bir zeolitin mikro gözenekli moleküler yapısı gösterilmiştir [42].



**Şekil 4.1** Zeolitin mikro gözenekli moleküler yapısı [43]

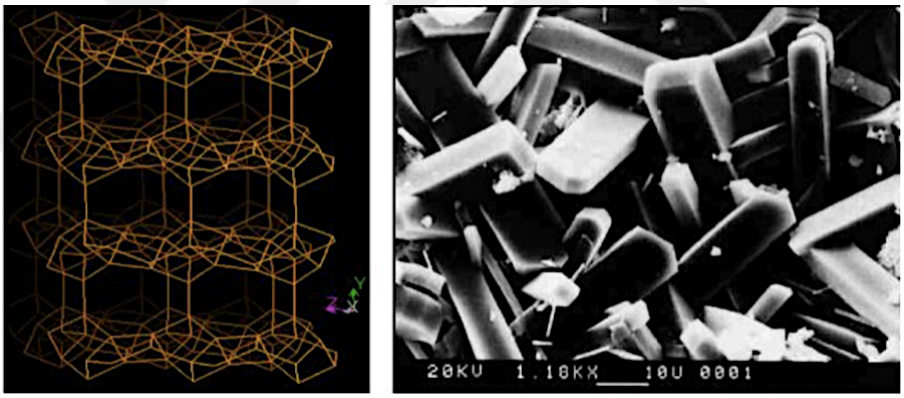
Zeolit yapısındaki Si/Al oranı, hidrofilik olma derecesini ve dolayısıyla zeolitin adsorpsiyon ve ayırma özelliklerini belirler. Aslında, gözenek boyutu ve yapılarında bulunan katyon türleri ($Na^{+}$, $K^{+}$, $Ca^{+2}$, ve $Mg^{+2}$) gibi parametreler, zeolitlerin özellikleri üzerinde bir etkiye sahiptir. Böylece, zeolitler çeşitli fizikokimyasal özelliklere ve farklı kimyasal bileşimlere sahiptirler ve yüzey modifikasyonu elde etme esnekliğine sahiptirler. Gaz ayırma uygulamalarında membranlarda dolgu maddesi olarak kullanılan bazı Zeolitler Tablo 4.1'de verilmiştir.

**Tablo 4.1** Gaz ayırma uygulamalarında kullanılan zeolitler [44]

| Zeolit | Gözenek Boyutu (Å) | Si/Al Oranı | Katyon |
|---|---|---|---|
| 3A | 0,29 | 1 | $K^{+}$ |
| 4A | 3,8 | 1 | $Na^{+}$ |
| 5A | 4,3 | 1 | $Ca^{+2}$ |
| 13X | 7,4 | 1,2 | $Na^{+}$ |

İnorganik dolgu maddesinin gözenek boyutu gaz moleküllerinin taşınmasında önemli bir rol oynamakta ve bu nedenle membranların difüzyon modeline göre gaz seçiciliğini belirlemektedir. Zeolitin gözenek boyutu dolgu seçiminde bir kriter olarak kullanılmaktadır. Genel olarak, zeolitin gözenek boyutu hedef gazın kinetik çapından daha büyük, fakat diğer gazların kinetik çapından daha küçük olmalıdır [44].

Dünyada birçok doğal zeolit tanımlanmıştır. Doğal zeolitler arasında Heulandite grubunun bir mineral zeoliti olan klinoptilolit, en çok bulunan doğal zeolittir ve dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır. Genel formülü $(Na,K)_6Al_6Si_{30}O_{72}•20H_2O$ olan ve Si/Al oranı 4 ila 5,3 arasında değişen klinoptilolit zeolitler arasında, yüksek gözenekli ve sağlam yapısının yanında seçici difüzyon ve moleküler elek özellikleri ile ayırma işlemlerinde büyük avantajlara sahiptir. Dünyadaki zeolit türleri arasında yüksek oranda silis içeren klinoptilolitin şematik gösterimi ve SEM görüntüsü Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Düşük maliyetli olması, önceki çalışmalarda elde edilen başarılı sonuçları, ölçeklenebilir ve özelliklerinin ayarlanabilir olması doğal zeolit içerikli membranların geliştirilmesini sağlamıştır. Diğer taraftan, sentetik zeolitler çeşitli yollarla elde edilebilmektedir ve genellikle çeşitli silika ve alüminadan hazırlanan sodyum alüminosilikat jelden sentezlenmektedir [41, 45, 46]. Yapılan çalışmalarla yaklaşık 50 çeşit doğal zeolit ve 150'den fazla sentetik zeolit olduğu bilinmektedir [47].



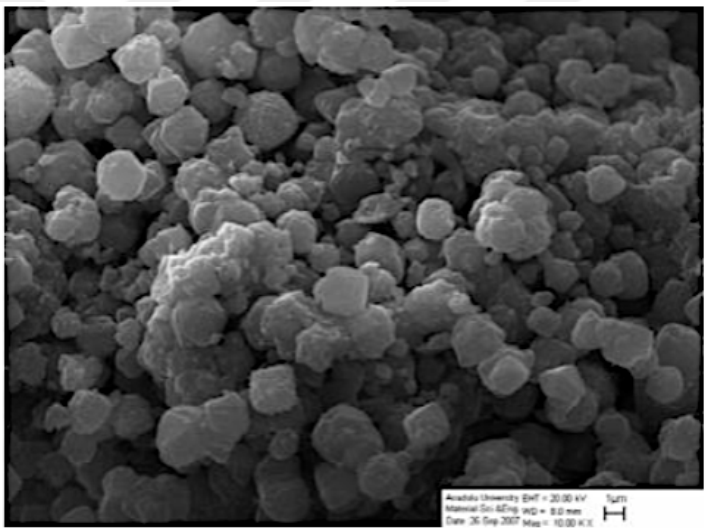

**Şekil 4.2** Klinoptilolitin şematik gösterimi ve SEM görüntüsü [48]

Sentetik zeolitler doğal zeolite göre maksimum değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptir. Sentetik zeolitler arasında zeolit X yer almaktadır. Zeolit X'in yoğunluğu 1,31 $g/cm^3$, boşluk yüzdesi %50, ana kanallardaki serbest açıklık 7,4 Å ve birim hücre formülü $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{12}]_{100}.264H_2O$ dur. Her bir birim hücre 192 adet $(Si, Al)O_4$ tetrahedran içermektedir. Her bir birim hücredeki alüminyum iyonlarının sayısı 77'den 96'ya kadar bir aralıkta değişirse (Si/Al=1 ile 1,5 arası) zeolit X, her bir birim hücredeki alüminyum iyonlarının sayısı 48'den 78'e kadar olan aralıkta ise (Si/Al=1,5 ile 3 arası) zeolit Y adını alır.

Zeolit 4A alkali alümina silikat kristallerinden oluşur. Molekül ölçüsü 4 Angstromdur. A tipi yapısıyla sodyum formundan oluşmaktadır ve geniş gözenekli kristal yapıya sahiptir. $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2.4,5H_2O$ genel formülüne sahiptir.

Zeolit 5A alkali alümina silikat kristallerinden oluşur. Molekül ölçüsü 5 Angstromdur. A tipi yapısıyla kalsiyum formundan oluşur. Bu gözenekler kafes olarak da adlandırılır. $0,7CaO.\ 0,3Na_2O.\ Al_2O_32SiO_2.4,5H_2O$ kimyasal formülü ile ifade edilir.

Zeolit 13X alkali alümina silikat kristallerinden oluşur. X tipi yapısıyla sodyum formundan oluşur. En geniş gözenekli kristal yapıya sahiptir. $Na_2O.\ Al_2O_3.2,45SiO_2.6H_2O$ kimyasal formülü ile ifade edilir. Şekil 4.3'de sentetik 13 X zeolitinin SEM görüntüsü verilmektedir.



**Şekil 4.3** Sentetik 13X zeolitin SEM görüntüsü [48]

Elastomerik polimerlerin yüksek geçirgenlik özellikleri, zeolitlerin yüksek seçicilikleri, bu tip polimerlerin zeolit dolgu maddeleri ile iyi uyumlu olması, kolay işlenebilirlik özellikleri zeolit-elastomer karışık matris membranların geliştirilmesini sağlamıştır [49]. Karışık matris membranlarda gaz ayırma uygulamaları için dolgu maddesi olarak zeolitin kullanılması, termal kararlılıkları ve umut verici ayırma ve taşınım özellikleri nedeniyle oldukça ilgi görmüştür. Birçok araştırma, farklı gazların ayrılması için çeşitli polimerlerin geçirgenliğini ve seçiciliğini arttırmak amacıyla zeolitin dağıtılmış faz olarak kullanılmasının

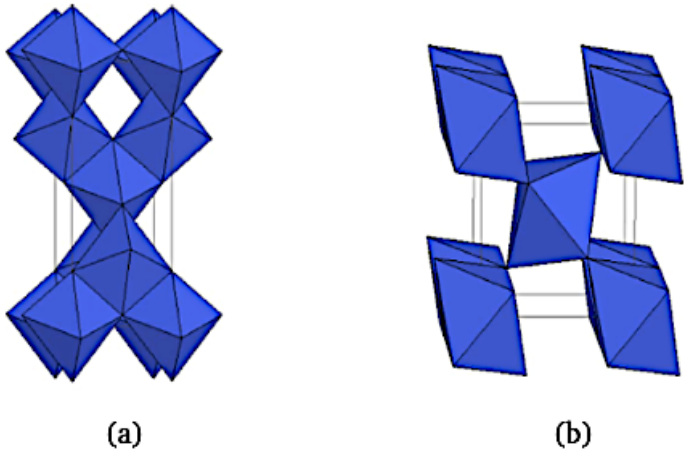
olumlu etkilerini göstermiştir. Zeolit dolgulu bir karışık matris membranın gaz taşınım özellikleri, zeolit parçacıklarının ve yoğun polimer fazının özelliklerine dayanmaktadır. İlk geliştirilen karışık matris membranlarda, genellikle zeolit-A gibi yaygın zeolitler kullanılmıştır. Yüksek performanslı karışık matris membran elde etmek için uygun zeolit tipinin seçilmesi çok önemlidir. Önceki araştırmalar, karışık matris membranların taşıma özelliklerinin, 4 ila 10 Å arasında değişen gözenek boyutuna sahip zeolit tipinin önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir [50].

Gaz ayırma uygulamalarına yönelik olarak karışık matris membranlarda dolgu maddesi olarak genellikle NaA, NaX, NaY, ZSM-5, MFI gibi farklı zeolit formları kullanılmaktadır. Bryan ve arkadaşları sentetik zeolit 13X/PEBAX membranlarını kullanarak $CO_2$ ayırma performanslarını incelemiştir. Ağırlıkça %15 zeolit 13X dolgu maddesi içeren PEBAX membranlarının gaz geçirgenlik özellikleri incelendiğinde, katkısız PEBAX membranlarına kıyasla geçirgenlik ve seçiciliğin sırasıyla yaklaşık %40 ve %14,6 oranında artış gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Diğer taraftan, ağırlıkça %10 zeolit 4A/PEBAX içeren membran, çözünme difüzyonu ve moleküler elek özellikleri sebebiyle $CO_2$ / $CH_4$ ve $CO_2/N_2$ ile yapılan testlerde geçirgenlik ve seçiciliğinin katkısız PEBAX membrana ile karşılaştırıldığında sırasıyla %73,8, %47,2 ve %34,3 daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Kullanılan dolgu maddelerinin boyut, şekil, gözenekli yapısı ve yüzey özellikleri gibi nitelikleri polimer ve dolgu maddeleri arasındaki arayüzey etkileşimini iyileştirmektedir ve MMM'lerde meydana gelen boşluk kusurlarının oluşumunu etkili bir şekilde azaltmaktadır [36].

## 4.2 Titanyum Dioksit

Titanyum (Ti), yerkabuğunda en çok bulunan dokuzuncu elementtir ve geniş bir alana yayılmıştır. Yerkabuğundaki ortalama Ti konsantrasyonu 4400 mg/kg'dır. Oksijen ve diğer elementler ile olan yüksek benzeşimi nedeniyle, Ti doğada metalik formda mevcut değildir. Metalik Ti, $TiO_2$ ve $TiCl_4$, endüstride en yaygın olarak kullanılan bileşiklerdir. Titanyum (IV) oksit, titanik asit anhidrit, titanya, titanik anhidrit olarak da bilinen $TiO_2$ (CAS-No. 13463-67-7), Ti'nin doğal olarak oluşan oksitidir. $TiO_2$, 79,9 g/mol moleküler ağırlığı, 2972 °C kaynama noktası, 1843 °C erime noktası olan, beyaz, alev almayan ve kokusuz bir tozdur. $TiO_2$,

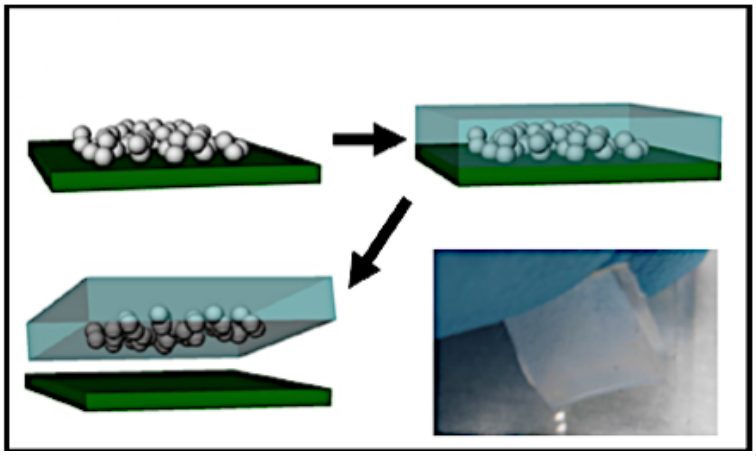
beyaz pigment olarak yaygın şekilde kullanılan, zayıf çözünür bir partiküldür. Anataz ve rutil, $TiO_2$'nin iki kristal yapısıdır ve anatazın kimyasal reaktif özelliği daha fazladır. Şekil 4.4'de $TiO_2$'nin anataz ve rutil kristal yapıları gösterilmiştir [51].



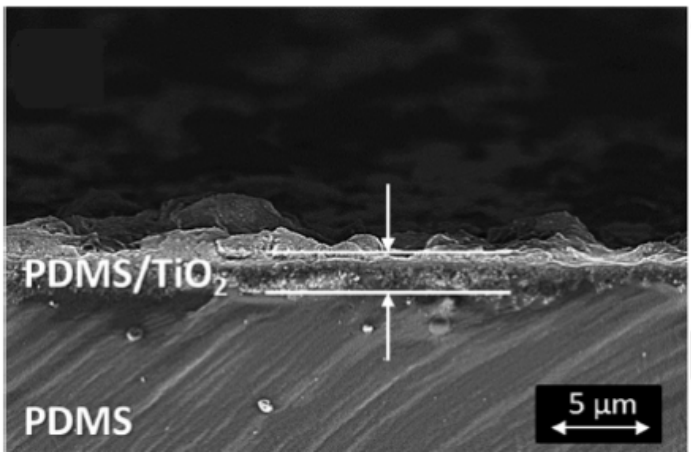

**Şekil 4.4** $TiO_2$ bileşiğinin a) anataz b) rutil kristal yapıları [52]

Nanokristal $TiO_2$, foto-katalitik aktiviteleri olan iyi bilinen bir yarı iletken malzemedir ve saflaştırma prosesleri, karbonik asit gazının ayrışması, katalizör malzemesi, dolgu maddeleri, pigmentler, gaz sensörleri, biyomalzeme üretim uygulamaları için büyük bir potansiyele sahiptir [53].

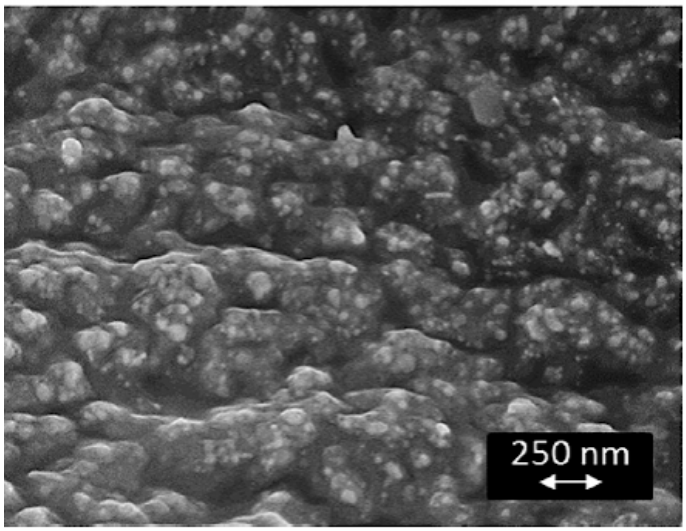
$TiO_2$ nanoparçacıkları reaksiyon hızının artmasını sağlayan yüksek bir spesifik yüzey alanı özelliği gösterir. Nam ve Quyang ve arkadaşları, PDMS ile metal oksit nanoyapılardan (ZnO veya $TiO_2$ nanopartikülleri) oluşan membranlar üzerinde çalışmışlardır. Lamberti yaptığı çalışmada, PDMS-$TiO_2$ karışık matris membranlarının fonksiyonelliğini ve fotokatalitik özelliğini incelemiştir. Polimer yüzeyine yüksek özellikli yarı iletken $TiO_2$ nanoparçacıkların dahil edilmesiyle elde edilen nanokompozit malzemelerin, polimerik yüzey içinde nanoparçacıkların homojen dağılmasıyla fonksiyonel bir yapı kazandığı görülmüştür. Şekil 4.5'te PDMS ve $TiO_2$ ile elde edilen karışık matris membranlar şematik olarak gösterilmiştir. Nanokompozit malzemenin morfolojisi FESEM ile incelenmiştir. Şekil 4.6'da PDMS/$TiO_2$ karışık matris membranının FESEM kesit görüntüsü ve Şekil 4.7'de FESEM üst yüzey görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 4.5** PDMS-TiO2 karışık matris membran şematik gösterimi [54]




**Şekil 4.6** PDMS/$TiO_2$ karışık matris membranının FESEM kesit görüntüsü [54]




**Şekil 4.7** FESEM üst yüzey görüntüsü [54]

Nanodolgu olarak $TiO_2$'nin kullanıldığı membranların gaz geçirgenlik özelliklerinin iyileştiği belirlenmiştir. Hu ve arkadaşları tarafından hazırlanan poliamidimid/$TiO_2$ nanokompozit membranların, çok düşük $TiO_2$ konsantrasyonlarında dahi, katkısız poliamidimid membranlar ile karşılaştırıldığında $CO_2$ ve $H_2$ gazları için daha yüksek geçirgenlik gösterdiği görülmüştür.

Kong ve arkadaşları, nanopartikül konsantrasyonunun membran performansı üzerindeki etkisini incelemiştir. PI/$TiO_2$ nanokompozit membranlarda, %25 $TiO_2$ içerine sahip membranların gaz geçirgenliği ve $H_2/N_2$ seçiciliği arttığı görülürken, $H_2/CH_4$ seçiciliğinin ise katkısız PI membranlar ile karşılaştırıldığında azaldığı görülmüştür. Moghadam ve arkadaşları, Matrimid 5218 bazlı karışık matris membranlarda $TiO_2$ nanopartüküllerinin gaz taşıma özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, $TiO_2$ ilave edilmesinin membranların gaz geçirgenliğini artırdığını göstermiştir [55].

# 5
# KARBONDİOKSİTİN AYRILMASI

Karbondioksit ($CO_2$) fosil yakıtın ana yanma ürünü olan bir sera gazıdır. Aynı zamanda doğal gaz, biyogaz ve çöp depolama gazının bir bileşenidir. Genellikle atmosfere yayılan baca gazındaki $CO_2$, küresel ısınma ve iklim değişikliğine neden olan ana etkenlerden biridir; doğal gaz veya biyogazda $CO_2$ bulunması ise kalorifik değeri azaltır ve gaz akışlarında asidik ve korozif bir etki meydana getirir. Doğal gaz ve biyogazdan karbondioksitin ayrılması, sentez gazı ve baca gazından karbondioksitin yakalanması konusundaki gereklilik, $CO_2$ ayırma proses teknolojilerinin geliştirilmesini sağlamıştır.

Son yıllarda, kimyasal ve fiziksel absorpsiyon, adsorpsiyon, membran, kimyasal döngü, kriyojenik ve gaz hidratlar gibi çok sayıda yöntem çeşitli gaz karışımlarından $CO_2$ yakalama için araştırılmış ve geliştirilmiştir. Bu teknolojiler arasında membran ayırma prosesi, daha küçük birim boyutu, daha basit çalışma şekli, daha basit ölçeklendirme, daha iyi enerji verimliliği ve çok daha düşük çevresel etki gibi birçok avantaja sahiptir. Membran teknolojisi ile $CO_2$ ayrılmasında, son zamanlarda önemli büyüme ve ilerlemeler kaydedilmiştir. Birçok yeni membran malzemesi ve membran prosesi 1970'lerin sonlarından beri hem akademi hem de endüstride $CO_2$ ayırma uygulamaları için geliştirilmiş ve uygulanmıştır [9]. Emisyon akımlarından hızlı bir şekilde $CO_2$ ayrılmasını sağlamak için birçok yeni membran malzemesi geliştirilmeye devam edilmektedir. Genel olarak polimerik membranlar, endüstriyel işlemede dayanıklı, enerji tasarruflu ve diğer mevcut $CO_2$ ayırma proseslerine kıyasla esnek olmaları nedeniyle tercih edilmektedir.

Membranların ayırma etkinliği, gazların geçirgenlik ve seçicilik değerleri belirlenerek değerlendirilmektedir. Membran ile gaz ayırma, membran üzerindeki moleküllerin absorpsiyonu, difüzyonu ve desorpsiyonu ile gerçekleşmektedir ve basınç ($\Delta P$), sıcaklık ($\Delta T$), konsantrasyon ($\Delta C$), ve elektrik potansiyeli gibi itici kuvvetlere bağlıdır. Geçirgenlik SI birim sistemine göre GPU (gaz geçirgenlik

birimi) olarak, SI birim sistemi haricinde Barrer olarak ifade edilir. Geçirgenlik (P),

P = (gaz akış hızı x membran kalınlığı)/(membran alanı x basınç farkı)

kullanılarak hesaplanabilir. GPU, nüfuz eden gazın molar akışının, besleme ve nüfuz eden gaz arasındaki basınç farkına oranı olarak tanımlanır. GPU ve Barrer ifadeleri sırasıyla Eşitlik (5.1) ve (5.2)'de verilmiştir [36].

$$1\ \text{GPU} = 10^{-6}[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}]/[\text{cm}^2\text{s cm}Hg] \quad (5.1)$$

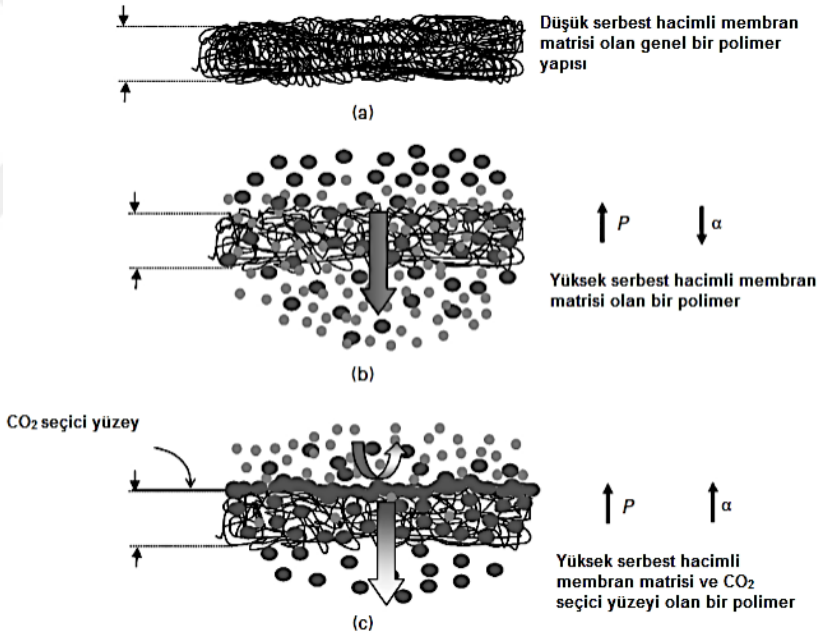
$$P\ (1\ \text{Barrer}) = 10^{-10}[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}]/[\text{cm}^2\text{s cm}Hg] \quad (5.2)$$

Gazlarda ayırma etkinliği, çözünürlük ve/veya difüzyon farkı ile sağlanabilir. Hafif gazların polimer içindeki çözünürlüğü büyük ölçüde yoğunlaşabilirliği ve membran malzemesine olan benzeşimi ile belirlenir. Kritik sıcaklık artışıyla birlikte penetrant yoğunlaşması artar. Bir gaz molekülünün polimer matris içindeki difüzyonu, polimerin serbest hacim özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Zincir-zincir aralığı ve zincir segmenti rastgele hareketi, küçük kinetik çaplı moleküllerin dağılmasına izin verir. Genel olarak polimerlerde, penetrant difüzivite azalan kinetik çap ve ayrıca serbest hacmi ile birlikte artar. Tablo 5.1'de, $CO_2$, $N_2$, $H_2$ ve $CH_4$'ün fiziksel özellikleri özetlenmiştir. $CO_2$, yüksek kritik sıcaklığı nedeniyle diğer gazlardan daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. $CO_2$ ayrıca $N_2$ ve $CH_4$'ten daha küçük bir kinetik çapa sahiptir, bu da uygun bir difüzivite seçiciliği sağlar. Bu iki faktör, çoğu $CO_2/N_2$ ve $CO_2/CH_4$ ayırma membranı için $CO_2$ seçici bir özellik oluşturur. Bununla birlikte, $CO_2/H_2$ için, difüzivite seçiciliği çok daha küçük bir molekül olan $H_2$ yönündedir. Bu nedenle, nihai $CO_2/H_2$ seçiciliği uygun membran özelliklerine bağlıdır [37]. Polimerik malzemede serbest hacmin artması, daha az kristalin bir yapı anlamına geldiği ve gaz moleküllerinin polimer ile etkileşimini geliştirdiği için gaz çözünürlüğünü de arttırır. Gaz çözünürlük katsayısı, spesifik bir monomerik birim tasarlayarak veya polimeri kimyasal olarak modifiye ederek arttırılabilir. Diğer taraftan hem difüzivite hem de çözünürlük seçiciliğinin yüksek olması membran tasarımı açısında önemlidir.

**Tablo 5.1** $CO_2$, $N_2$, $H_2$ ve $CH_4$'ün fiziksel özellikleri [37]

| Gaz | Kinetik çap/nm | Kritik sıcaklık/K |
|---|---|---|
| $CO_2$ | 0,330 | 304,1 |
| $N_2$ | 0,364 | 126,2 |
| $H_2$ | 0,289 | 33,2 |
| $CH_4$ | 0,380 | 190,6 |

$CO_2$ ayrılmasına yönelik olarak kullanılacak polimerin, yüksek $CO_2$ geçirgenliğine ve seçiciliğine sahip olması, su buharına karşı dayanıklı olması ve membran geliştirilirken işlenmesinin kolay olması gerekmektedir. Şekil 5.1'de düşük serbest hacimli membran yapısı, yüksek serbest hacimli membran yapısı ve $CO_2$ seçici yüzeyi olan bir polimer şematik olarak gösterilmiştir.




**Şekil 5.1** a) Düşük serbest hacimli membran yapısı b) Yüksek serbest hacimli membran yapısı c) Yüksek serbest hacimli ve $CO_2$ seçici yüzeyi olan polimer [38]

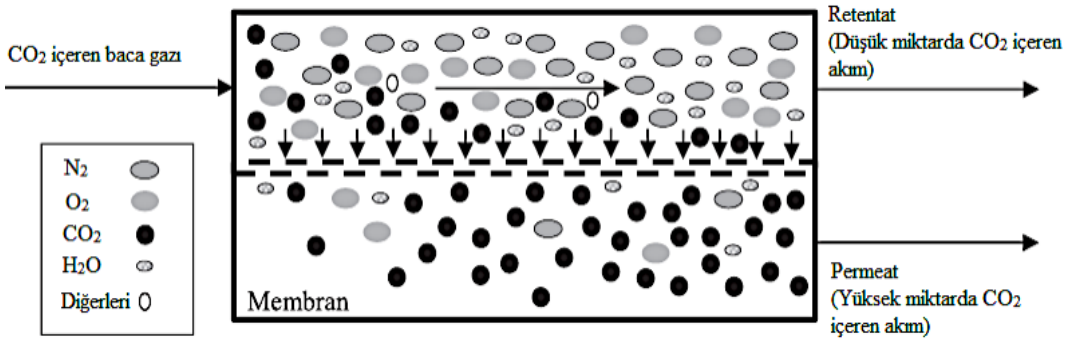
Polimer bir malzeme, amorf ve kristal yapı (yarı kristal malzemeler) özelliği göstermektedir. Polimer matris, özellikle amorf faz, polimer zincirleri arasında gazın nüfuz edebileceği serbest hacim adı verilen küçük boşluklar içermektedir ve bu boşlukların miktarı fraksiyonel serbest hacimdir ve polimerin kristalinitesine bağlıdır. Serbest hacmin ve fraksiyonel serbest hacmin yapılandırılması, seçiciliği

ve geçirgenliği aynı anda geliştirilmesinde oldukça önemli bir noktadır. Membran malzemesini geliştirdikten sonra, karışık matris membran olarak büyük ölçekte üretip farklı çalışma koşullarında (yüksek ve düşük basınç, yüksek sıcaklık, nemli ortamlar, gaz karışımları, vb.) çalışmaya uyumlu olması endüstriyel uygulamalar için büyük önem taşımaktadır. Büyük miktarda gazın düşük basınçta işlenmesi söz konusu olduğundan baca gazı işlemleri için membranın çok geçirgen olması gerekmektedir. Bu nedenle, bir membranın çok yüksek akıya sahip olması için, gaz geçirgenliğinin yüksek olması, itici kuvvetin artması ve membran kalınlığının en aza indirilmesi gerekmektedir [38].

Şekil 5.2'de baca gazı akımlarından $CO_2$ ayırma işlemi şematik olarak gösterilmiştir. Çözünme-difüzyon taşınım mekanizmasına göre öncelikle permeat membran içerisinde çözünür ve daha sonra membran boyunca difüze olur. Permeatın çözünürlüğü Henry kanunu temelinde değerlendirilebilir. Eşitlik 5.3'te belirtildiği gibi, belirli bir sıcaklık için, birim hacim başına çözünen gaz miktarı, gazın dengedeki kısmi basıncı ile orantılıdır.

$$C_i = P_i / K_{Hi} = P_i K_i \tag{5.3}$$

Burada $C_i$ çözünen konsantrasyonu, $P_i$ kısmi basınç, $K_{Hi}$ Henry kanunu sabiti ve $K_i$ ise i bileşeninin çözünürlüğüdür [39].




**Şekil 5.2** Baca gazı akımlarından membran bazlı $CO_2$ ayırma prosesi [39]

Bir membranın karbondioksitin ayrılmasında iyi bir sonuç vermesi için sahip olması gereken özellikler şu şekilde sıralanmaktadır:

- Yüksek karbondioksit geçirgenliği,
- Yüksek karbondioksit/azot seçiciliği,

- Termal ve kimyasal dayanıklılık,
- Plastikleşmeye karşı dayanıklılık,
- Makul kullanım ömrü,
- Uygun maliyetli,
- Farklı membran modülleriyle uyumlu çalışması [40].

Karışık matris membranların geçirgenliği ve seçiciliği, inorganik dolguların daha iyi yapısal özelliklere sahip olmaları sebebiyle katkısız polimerik membranlardan daha yüksektir. Karışık matris membranların geliştirilmesi, gaz ayırma uygulamalarında etkinliği arttırmak için kullanılabilecek uygun yollardan biridir. Ancak buradaki engel, bu yeniden yapılandırılmış ve işlevselleştirilmiş malzemelerin büyük ölçekli uygulanamamasıdır. Gelişmiş karışık matris membranlar, başarılı $CO_2$ seçici membranların oluşturulmasında önemli gelişmeler sağlamasına rağmen, büyük ölçekli endüstriyel/ticari uygulamalarda geniş çapta kullanılmamaktadır [34].

# 6
# DENEYSEL ÇALIŞMA

## 6.1 Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

- Polidimetilsiloksan, Ravago Petrokimya A.Ş.
- Zeolit 4A, Alfa Aesar
- Klinoptilolit (Manisa Gördes-İncal Zeolit)
- Titanyum dioksit, Nanografi
- Tetrahydrofuran, Merck.

## 6.2 Membranların Hazırlanması

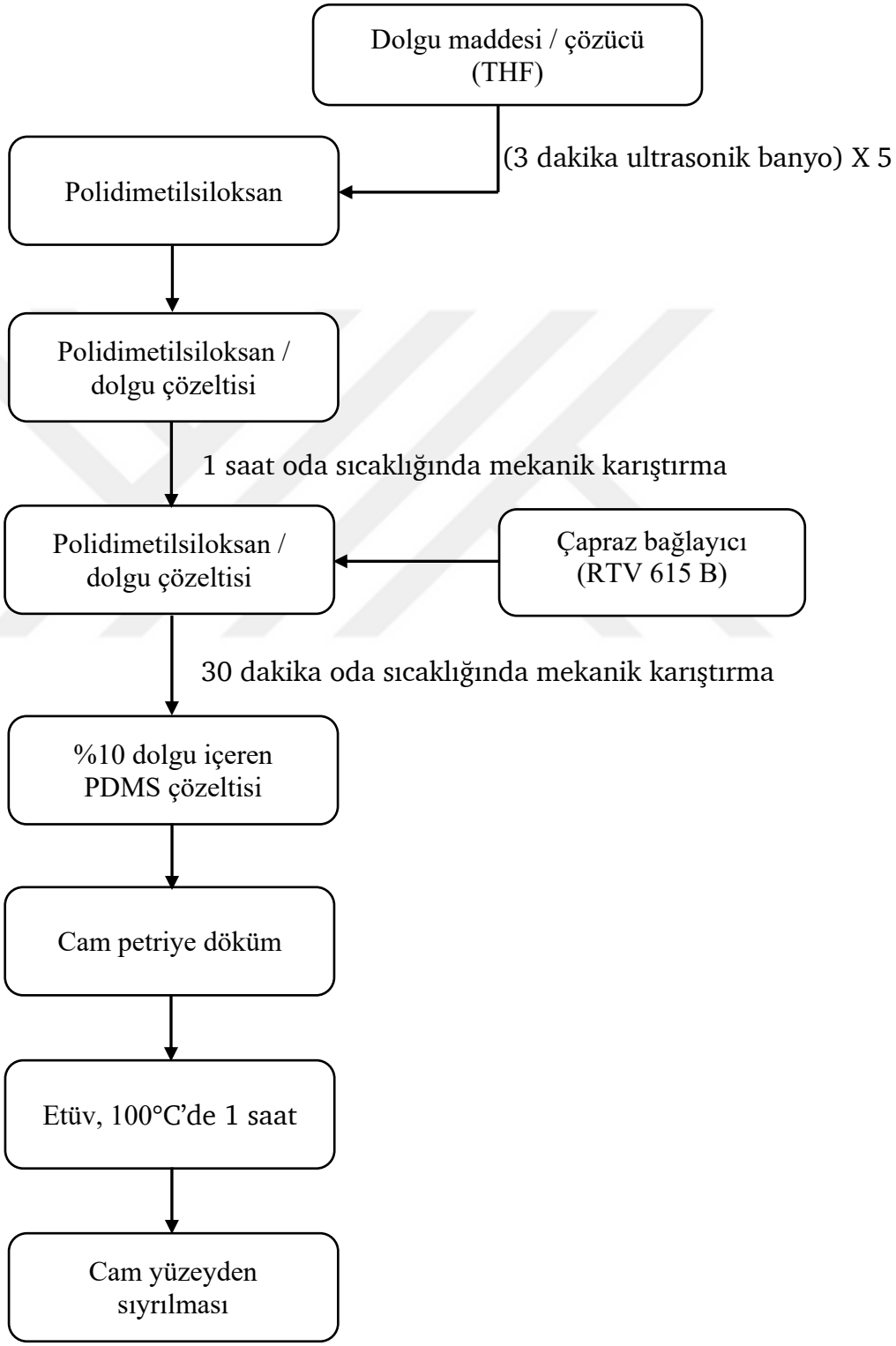
Bu çalışmada karbondioksit ayrılmasına yönelik katkısız PDMS, zeolit 4A katkılı PDMS, klinoptilolit katkılı PDMS ve nano boyutlu titanyum dioksit katkılı PDMS membranlar hazırlanmış ve membranların hazırlanmasında çözücü olarak tetrahydrofuran (THF) kullanılmıştır. Ön denemeler ile uygun çözücü miktarı belirlenerek PDMS ile dolgu maddelerinin homojen bir karışım oluşturması sağlanmıştır. Çapraz bağlama sıcaklık ve süreleri ile ilgili olarak 4 saat 65 °C ve 1 saat 100 °C'de denemeler yapılmış ve 1 saat 100 °C'de uygun sonuçlar gözlemlenmiştir. Zeolit 4A ve klinoptilolit kullanılmadan önce 300 °C'de 4 saat boyunca aktive edilmiştir.

### 6.2.1 Katkısız PDMS Membranların Hazırlanması

Katkısız PDMS membranları elde etmek amacıyla PDMS ve çapraz bağlayıcı 10:1 oranında hazırlanarak oda sıcaklığında düşük hızda 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Yüksek viskoziteli karışımda karıştırma işlemi sonrasında oluşan hava kabarcıklarını gidermek amacıyla karışım vakumda 1 saat bekletilmiştir. Döküm için hazır hale gelen karışım, cam petri kaplarına ince film halinde dökülmüştür. Etüvde 1 saat 100 °C'de bekletildikten sonra sıyırma işlemi gerçekleştirilerek membranlar hazır hale getirilmiştir.

### 6.2.2 Dolgu Maddeleri ile Karışık Matris Memranların Hazırlanması

Dolgu maddesi olarak zeolit 4A, klinoptilolit ve nano boyutlu titanyum dioksit kullanılmıştır. Hazırlanan karışık matris membranlardaki dolgu maddesi oranı her membran için ağırlıkça %10 olarak belirlenmiştir.




**Şekil 6.1** Karışık matris membran hazırlama prosedürü

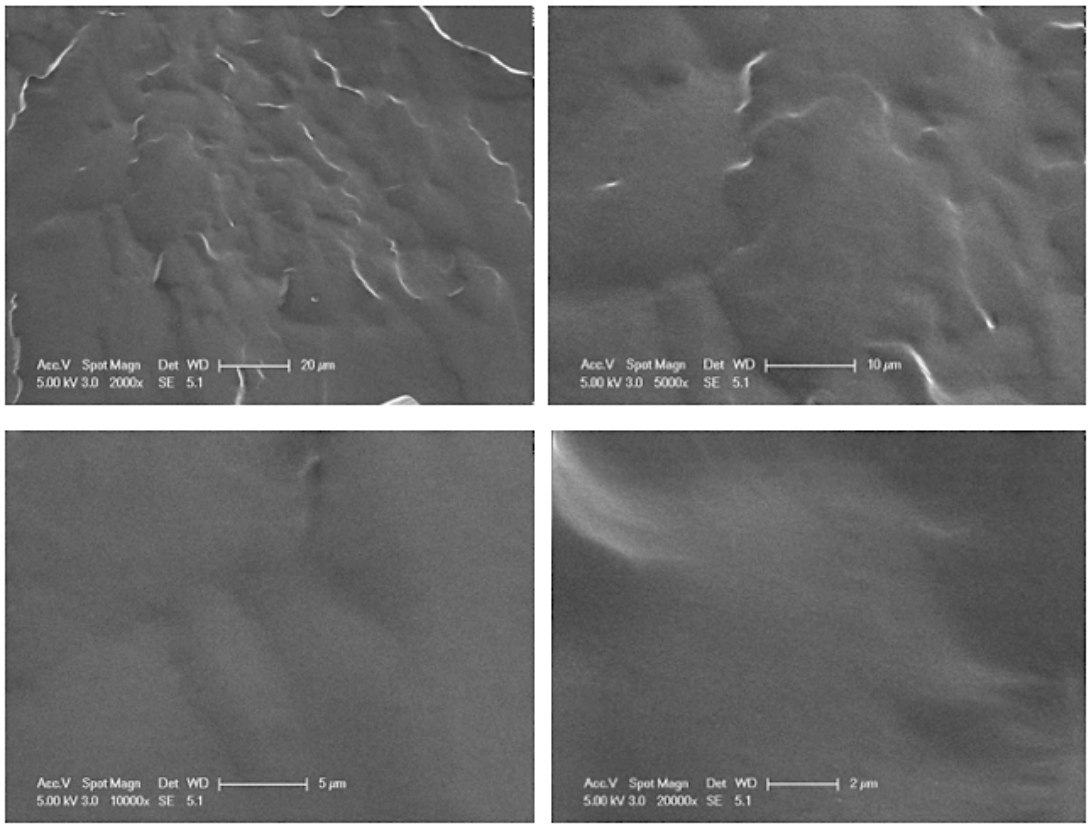
Şekil 6.1 karışık matris membran hazırlama prosedürü gösterilmiştir. Belirlenen miktarda alınan dolgu maddesi (zeolit 4A, klinoptilolit veya nano $TiO_2$) ve çözücü (Tetrahydrofuran) karışımı için topaklanma oluşmaması ve iyi bir dağılım sağlanması için ultrasonik banyoda bekletme işlemi uygulanmıştır. PDMS mekanik karıştırıcıya alınmış ve dolgu çözeltisi üçer dakika aralıklarla 5 parça şeklinde PDMS malzemesine eklenmiştir. Homojen bir karışım elde etmek ve aglomerasyonu önlemek için polimer/dolgu çözeltisi 1 saat boyunca oda sıcaklığında mekanik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda, PDMS ve çapraz bağlayıcı ağırlıkça 10:1 oranında olacak şekilde, polimer/dolgu çözeltisine çapraz bağlayıcı eklenerek 30 dakika daha mekanik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra döküm için hazır hale gelen çözelti cam petri kapları üzerine ince filmler şeklinde dökülmüştür. Etüvde 1 saat 100 °C'de ısıl işleme tabi tutulduktan sonra kalıptan sıyrılarak alınmıştır.

## 6.3 Membranların Karakterizasyonu

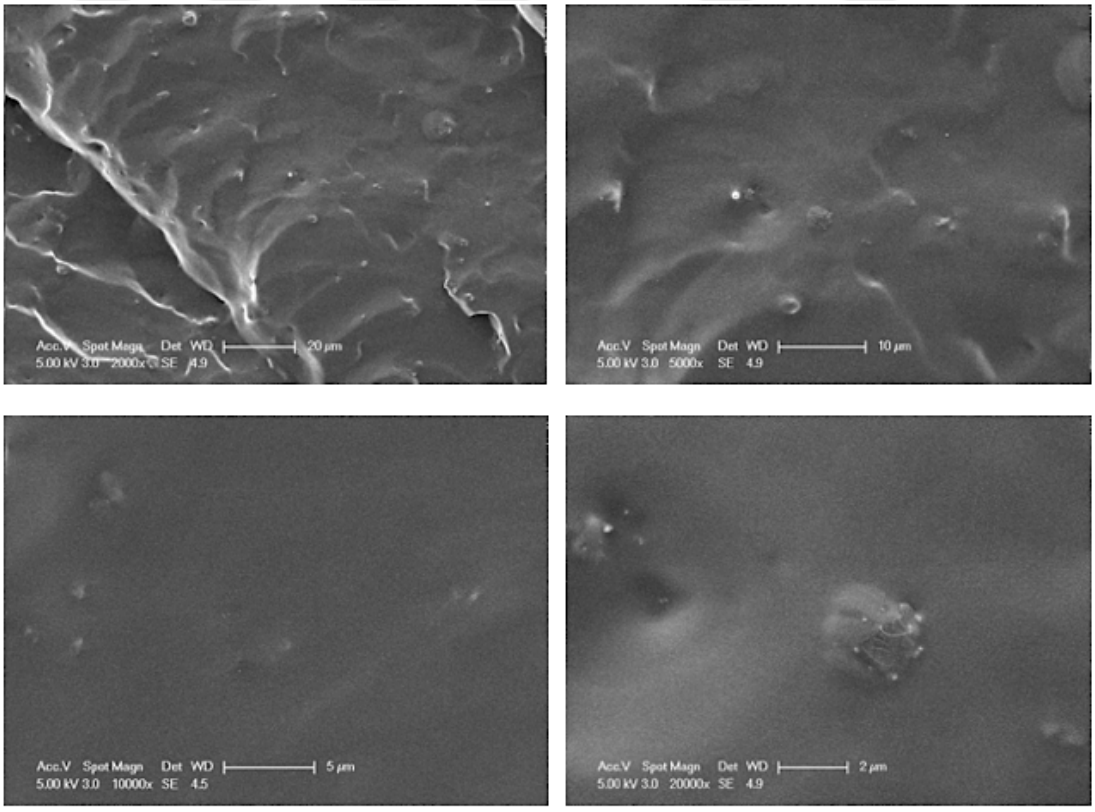
### 6.3.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron tabancasından çıkan odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde edilmesini sağlayan bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek farklı sinyaller üretir. Bu sinyaller numune yüzeyinin kompozisyonu ve topografisi hakkında bilgiler içerir. Elde edilen sinyaller dedektörler tarafından toplanarak bilgisayar ekranına aktarılır ve görüntü elde edilir.

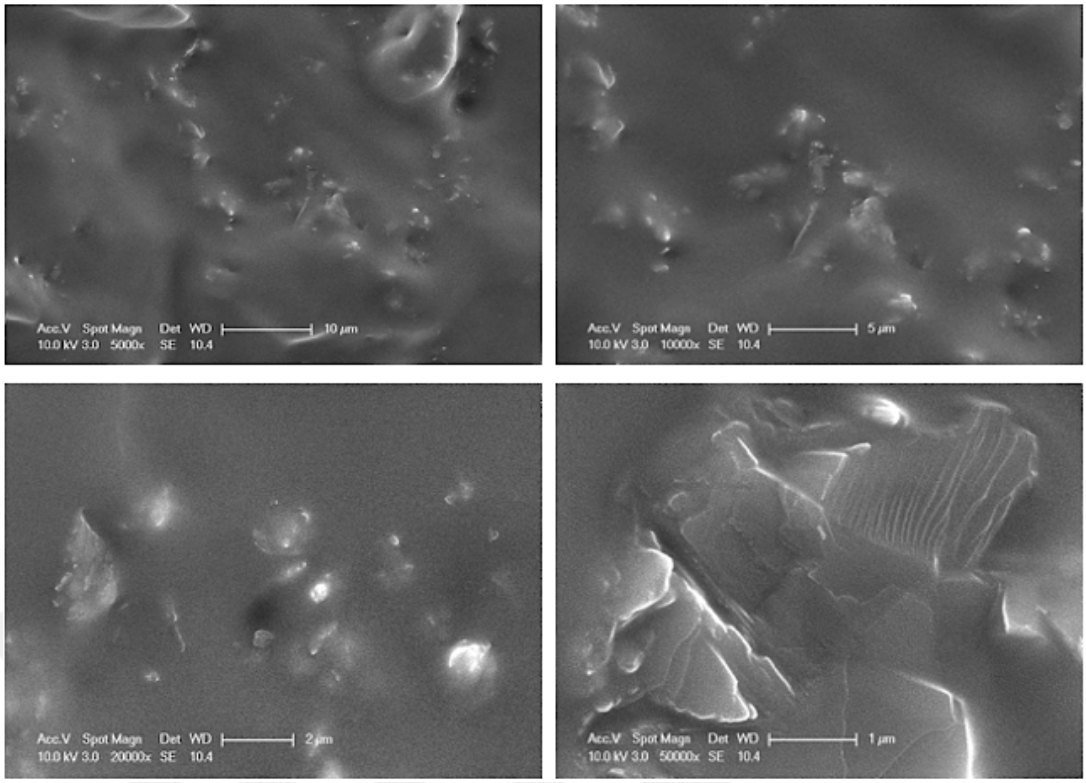
Membranların morfolojisini incelemek ve karışık matris membranların içerisinde bulunan dolgu maddelerinin dağılımını görmek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Katkısız PDMS, PDMS/zeolit 4A, PDMS/klinoptilolit ve PDMS/$TiO_2$ membranlara ait farklı büyütme oranlarına sahip SEM görüntüleri Şekil 6.2-6.5'te gösterilmiştir.



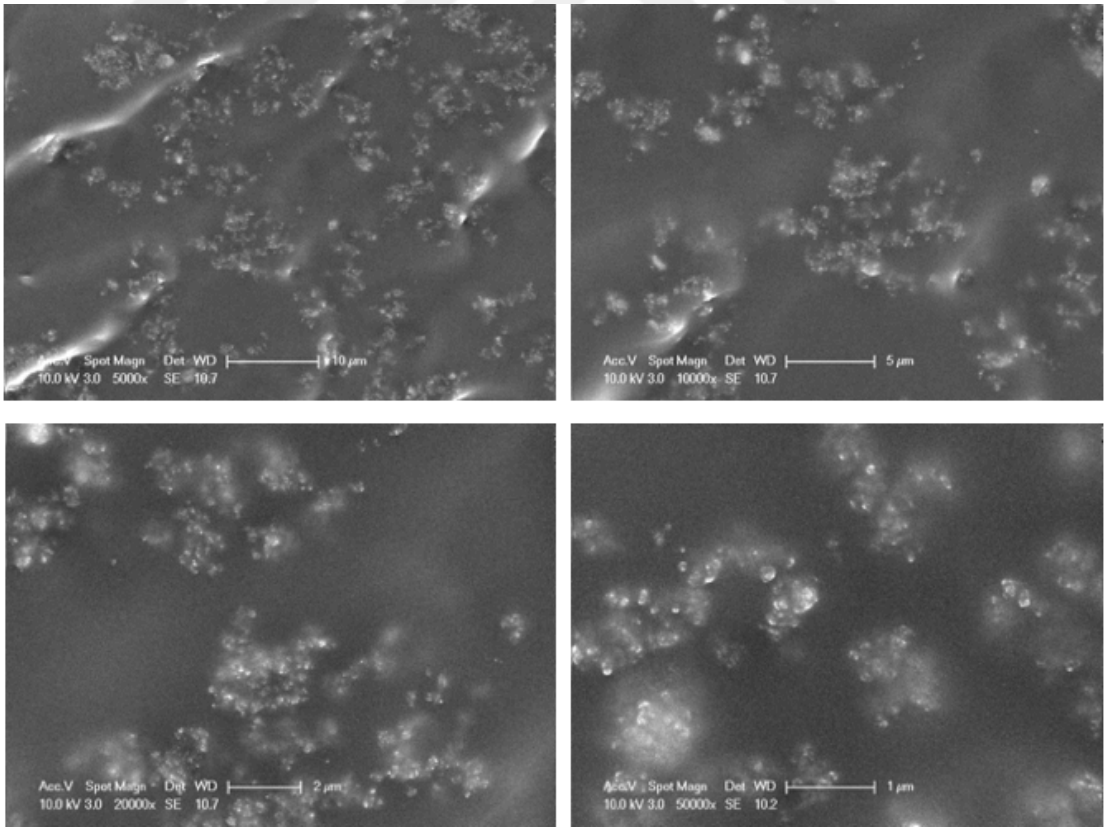

**Şekil 6.2** Katkısız PDMS membranın SEM görüntüsü




**Şekil 6.3** PDMS/zeolit 4A karışık matris membranın SEM görüntüsü




**Şekil 6.5** PDMS/ klinoptilolit karışık matris membranın SEM görüntüsü

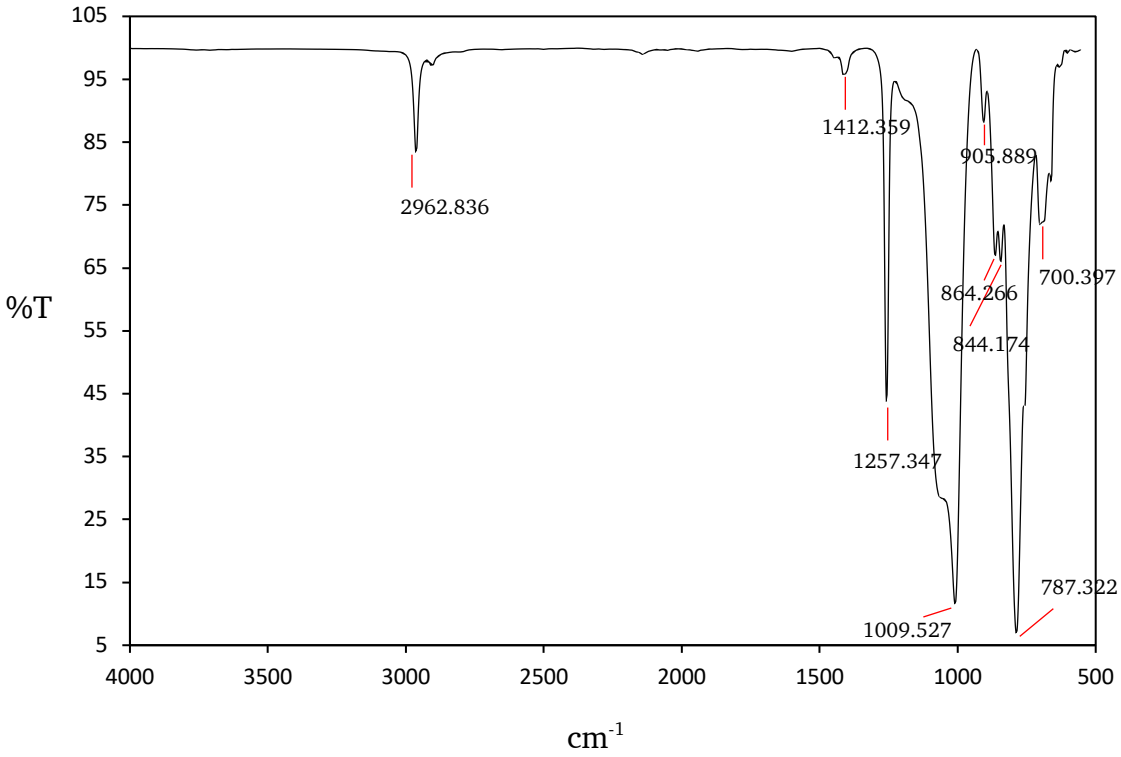



**Şekil 6.4** PDMS/TiO2 karışık matris membranın SEM görüntüsü

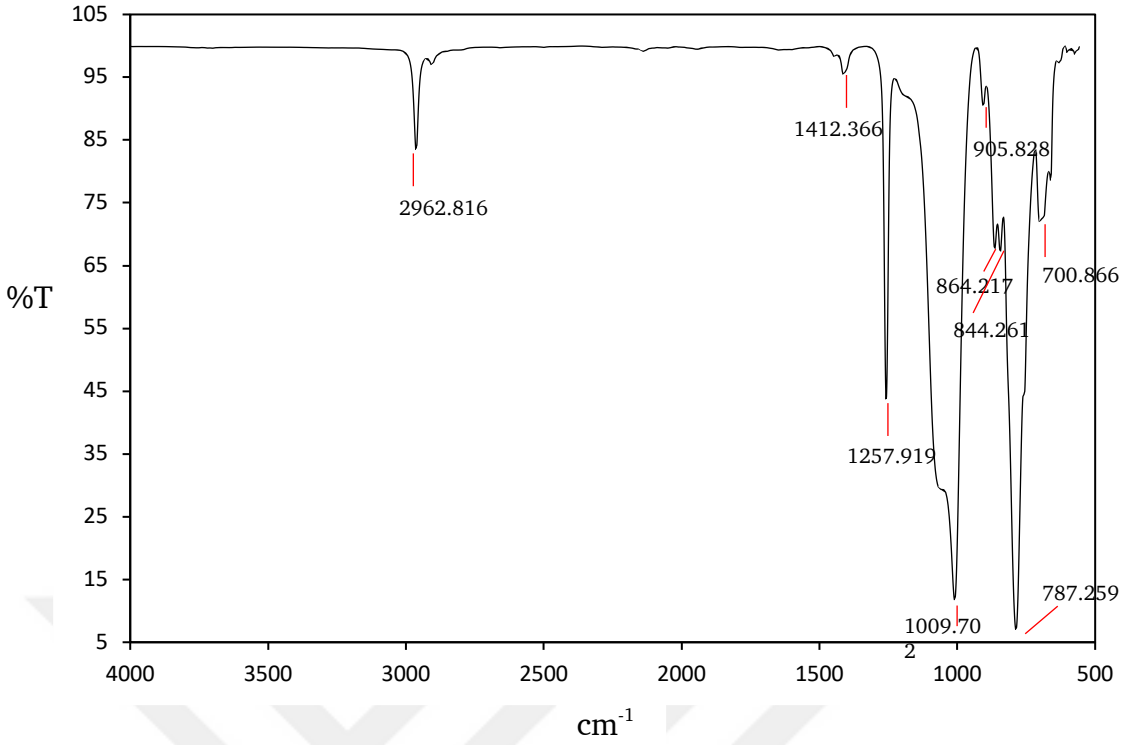
Elde edilen SEM görüntüleri %10 oranında dolgu maddesi içeren karışık matris membranlarda aglomerasyon oluşmadığı ve dolgu maddelerinin pollimer matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Ayrıca geliştirilen membranlarda gözle görünür bir kusura rastlanmamıştır.

### 6.3.2 Fourier transform infrared (FTIR) analizi

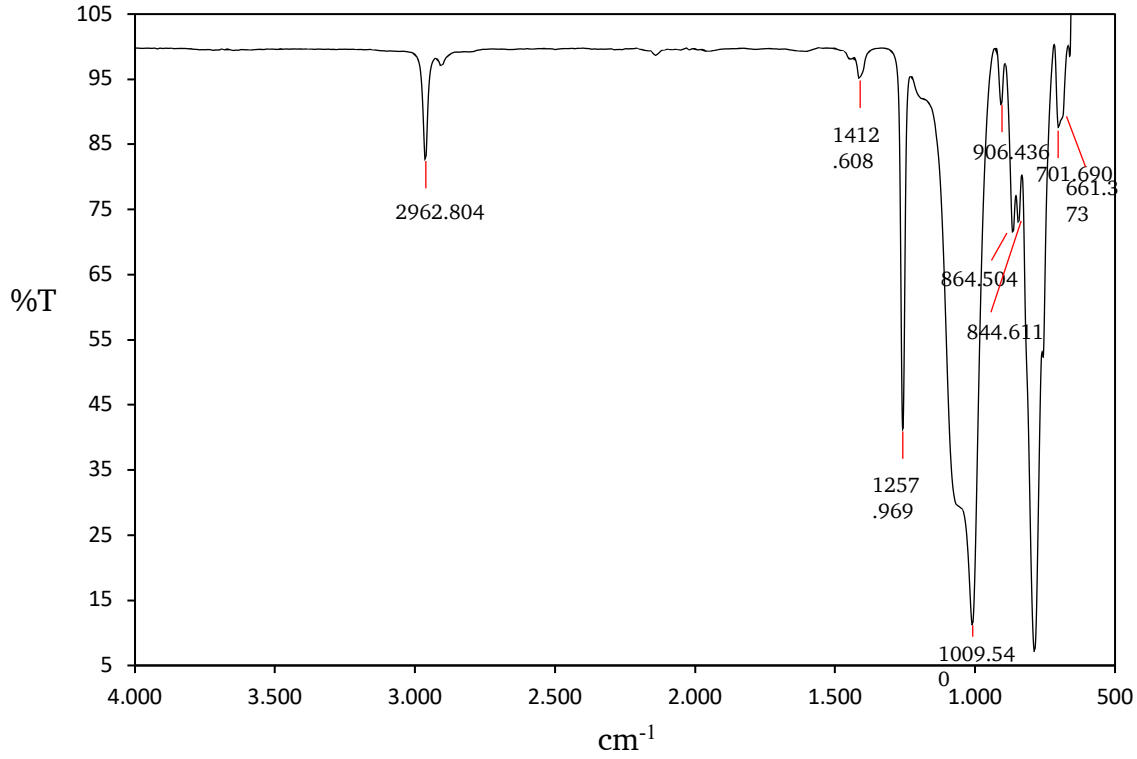
FTIR, numune moleküllerinde bulunan çeşitli kimyasal bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküllerin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesini sağlar. FTIR analiz yönteminde, numuneleri taramak ve kimyasal özelliklerini belirlemek için kızılötesi ışık kullanılır. FTIR cihazı radyasyon gönderilir ve emilen radyasyon, numune molekülleri tarafından titreşimsel bir enerjiye dönüştürülür. Her bir molekül veya kimyasal yapı, kendilerine özgü titreşim frekanslarına sahiptir ve sadece kendi titreşim frekanslarında ışın absorplanır. Elde edilen veriler ile numune içinde bulunan fonsksiyonel gruplar ve yapılar belirlenir.



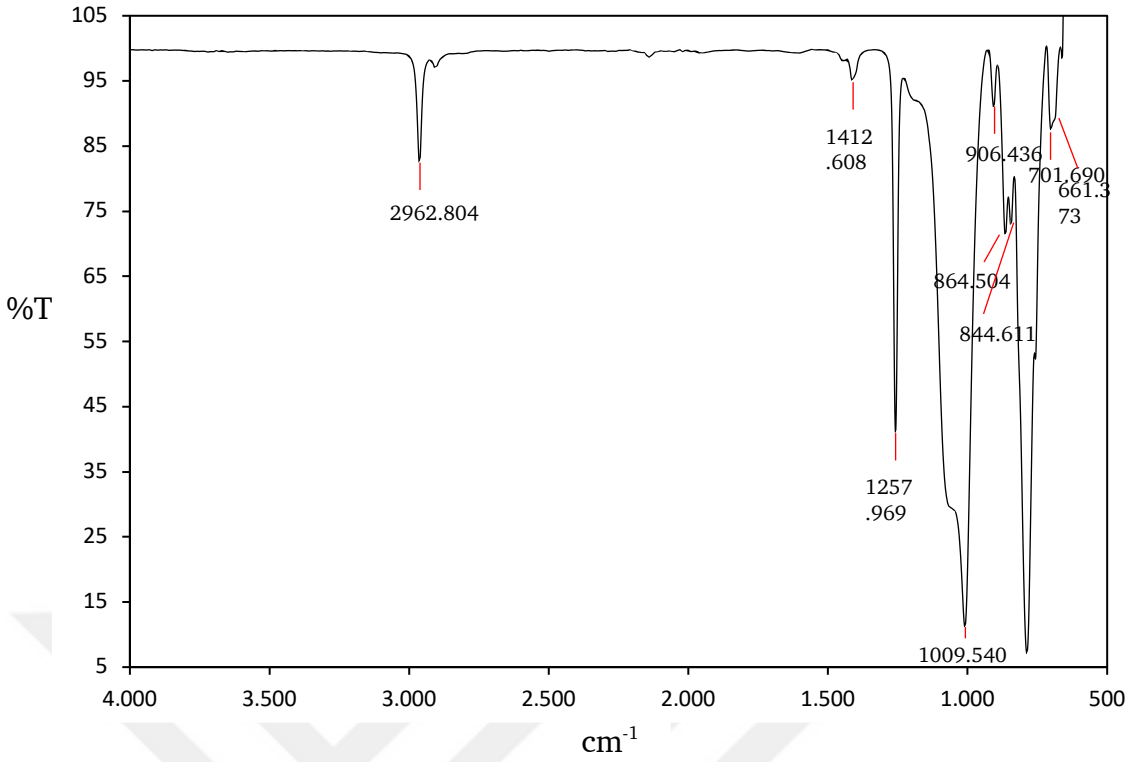

**Şekil 6.6** Katkısız PDMS membranın FTIR spektrumu




**Şekil 6.7** PDMS/zeolit 4A karışık matris membranın FTIR spektrumu




**Şekil 6.8** PDMS/ klinoptilolit karışık matris membranın FTIR spektrumu




**Şekil 6.9** PDMS/$TiO_2$ karışık matris membranın FTIR spektrumu

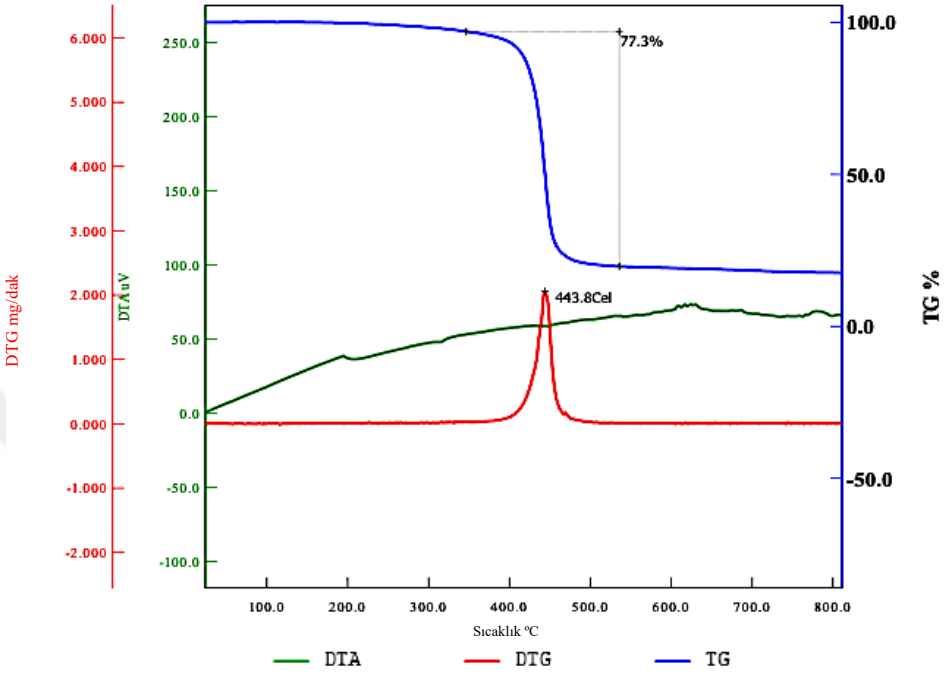
Katkısız PDMS membranın ve geliştirilen karışık matris membranların kimyasal bileşimini incelemek için FTIR analizi kullanılmıştır. 4000-550 $cm^{-1}$ bandında PDMS membranlara ait karakteristik pikler görülmüştür. Membranların FTIR spektrumları Şekil 6.6-6.9'da verilmiştir.

Katkısız PDMS membran ve %10 dolgu maddesi içeren karışık matis membranların yapısını karakterize eden pikler FTIR spektrumları ile birlikte verilmiştir. 2962 $cm^{-1}$ dalga boyuna sahip piklerin Si-$CH_3$ grubunda bulunan metil grubunun asimetrik gerilmesine karşılık geldiği görülmüştür. 1257 $cm^{-1}$ bandı Si-$CH_3$ grubundaki $CH_3$ deformasyonu, 1009 $cm^{-1}$ bandı ise Si-O-Si asimetrik gerilmesi olarak belirtilmiştir [75,76].

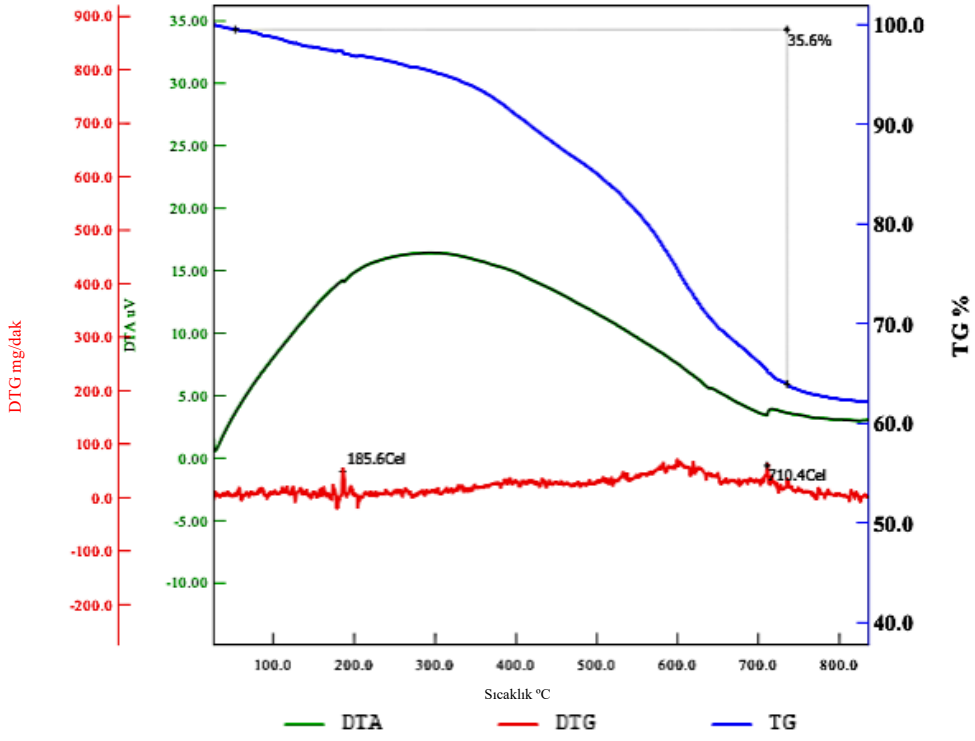
### 6.3.3 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA)

TG / DTA eşzamanlı bir tekniktir. Numunenin ağırlık değişimi ve referans ile arasındaki sıcaklık farkı kontrollü bir sıcaklık programı kullanılarak ölçülür. Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimlerin belirlenmesinde kullanılır. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri

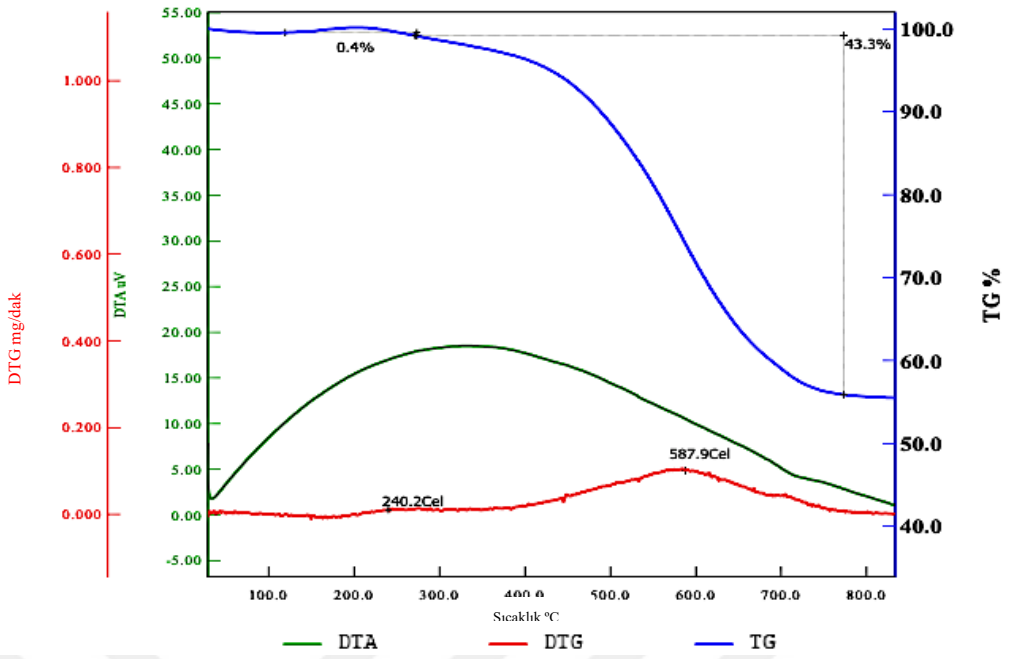
(TG), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile tespit edilir. Katkısız PDMS ve karışık matris membranların TG/DTA analiz sonuçları Şekil 6.10-6.13'de verilmiştir.



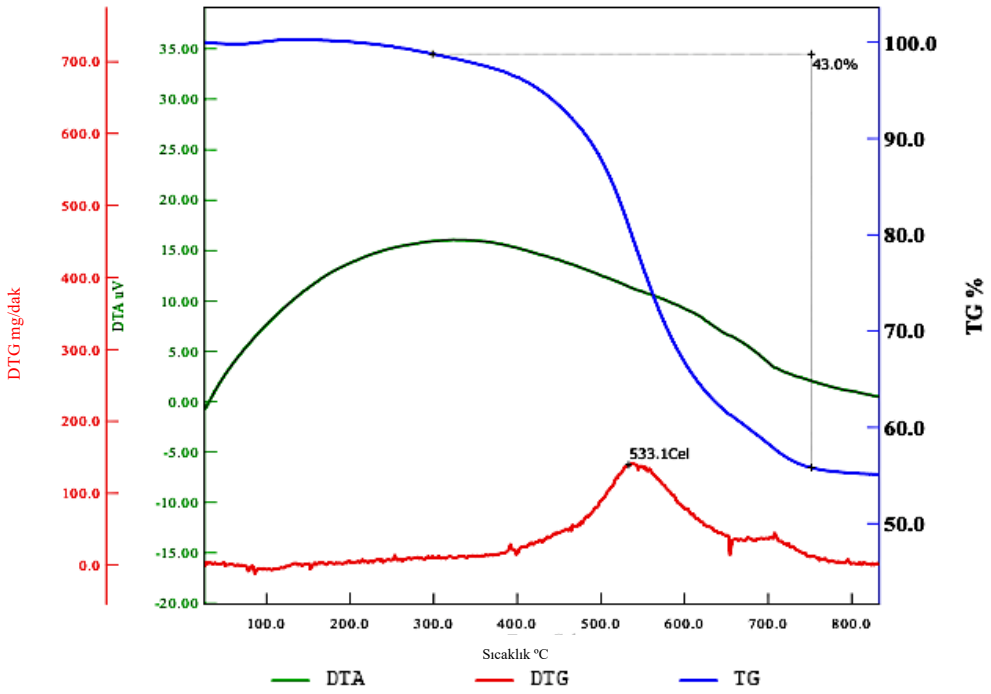

**Şekil 6.10** Katkısız PDMS membranın TG/DTA analiz sonucu




**Şekil 6.11** PDMS/zeolit 4A karışık matris membranın TG/DTA analiz sonucu




**Şekil 6.12** PDMS/klinoptilolit karışık matris membranın TG/DTA analiz sonucu




**Şekil 6.13** PDMS/$TiO_2$ karışık matris membranın TG/DTA analiz sonucu

## 6.4 Karışık Matris Membranların Karbondioksit Geçirgenliği

Polimerik membranlar kullanılarak karbondioksit ayrılması üzerinde birçok araştırma yapılan önemli bir konudur. Kullanılan polimer matrisin ve dolgu maddesinin türü ve aralarındaki uyumluluk, çalışma ortamının sıcaklığı ve basıncı karbondioksit geçirgenliğini etkileyen önemli parametrelerdir. Farklı polimerler ve dolgu malzemeleri kullanılarak hazırlanan bazı membranlar için elde edilmiş karbondioksit geçirgenlik ve seçicilik değerleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

**Tablo 6.1** PDMS bazlı bazı membranlar için karbondioksit geçirgenlik ve seçicilik değerleri

| Membran | Geçirgenlik (P) (Barrer) | | Seçicilik (α) | Sıcaklık (°C) | Basınç (bar) | Referans |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **PDMS/ACN-O (%10 ağırlıkça)** | 4.572 ($CO_2$) | 13.161 ($C_3H_8$) | 0,35 | 35 | 4 | Heidari, [59] |
| **PDMS/ACN-N (%10 ağırlıkça)** | 3.584 ($CO_2$) | 11.026 ($C_3H_8$) | 0,33 | 35 | 4 | |
| **Katkısız PDMS** | 3.800 ($CO_2$) | 400 ($N_2$) | 9,5 | 35 | 2-17 | Merkel, [60] |
| **Katkısız PDMS** | 3.912 ($CO_2$) | 430 ($N_2$) | 9,1 | 25 | 0,7 | Adrees, [61] |
| **PDMS : PVCA (99:1)** | 4.318 ($CO_2$) | 402 ($N_2$) | 10,7 | 25 | 0,7 | |
| **PDMS : PVCA (98:2)** | 4.799 ($CO_2$) | 367 ($N_2$) | 13,1 | 25 | 0,7 | |
| **PDMS : PVCA (97:3)** | 5.248 ($CO_2$) | 323 ($N_2$) | 16,2 | 25 | 0,7 | |
| **PDMS : PVCA (96:4)** | 5.595 ($CO_2$) | 265 ($N_2$) | 21,1 | 25 | 0,7 | |
| **PDMS : PVCA (95:5)** | 4.959 ($CO_2$) | 249 ($N_2$) | 19,9 | 25 | 0,7 | |
| **Katkısız PDMS** | 3.771 ($CO_2$) | 434,7 ($N_2$) | 8,7 | 75 | 0,7 | |
| **PDMS : PVCA (99:1)** | 4.118 ($CO_2$) | 406,1 ($N_2$) | 10,1 | 75 | 0,7 | |
| **PDMS : PVCA (98:2)** | 4.541 ($CO_2$) | 370,6 ($N_2$) | 12,2 | 75 | 0,7 | |
| **PDMS : PVCA (97:3)** | 5.054 ($CO_2$) | 326,4 ($N_2$) | 15,5 | 75 | 0,7 | |
| **PDMS : PVCA (96:4)** | 5.374 ($CO_2$) | 267,8 ($N_2$) | 20,1 | 75 | 0,7 | |
| **PDMS : PVCA (95:5)** | 5.126 ($CO_2$) | 251,4 ($N_2$) | 20,4 | 75 | 0,7 | |
| **Katkısız PDMS** | 2.525 ($CO_2$) | 354 ($H_2$) | 7,1 | 22 | 2 | Nigiz, [62] |
| **PDMS / GO (%0,5 ağırlıkça)** | 3.670 ($CO_2$) | 313 ($H_2$) | 11,7 | 22 | 2 | |

**Tablo 6.1** PDMS bazlı bazı membranlar için karbondioksit geçirgenlik ve seçicilik değerleri (devamı)

| Membran | Geçirgenlik (P) (Barrer) | | Seçicilik (α) | Sıcaklık (°C) | Basınç (bar) | Referans |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **PEBAX / (%10 ağırlıkça) PDMS- PEG** | 179 ($CO_2$) | 3,7 ($N_2$) | 48,0 | 35 | 4 | Reijerkerk, [63] |
| **PEBAX / (%20 ağırlıkça) PDMS- PEG** | 245 ($CO_2$) | 5,8 ($N_2$) | 42,6 | 35 | 4 | |
| **PEBAX / (%30 ağırlıkça) PDMS- PEG** | 326 ($CO_2$) | 8,1 ($N_2$) | 40,1 | 35 | 4 | |
| **PEBAX / (%40 ağırlıkça) PDMS- PEG** | 457 ($CO_2$) | 12,2 ($N_2$) | 37,4 | 35 | 4 | |
| **PEBAX / (%50 ağırlıkça) PDMS- PEG** | 532 ($CO_2$) | 14,7 ($N_2$) | 36,1 | 35 | 4 | |
| **Katkısız PDMS** | 3.970 ($CO_2$) | 590 ($N_2$) | 6,73 | 75 | 4 | Berean, [64] |
| **Katkısız PDMS (borusal)** | 1.800 ($CO_2$) | 400 ($CH_4$) | 4,5 | 22 | 1 | Strauch, [65] |
| **Katkısız PDMS** | 1.091 ($CO_2$) | 148 ($N_2$) | 7,4 | 50 | 2-4 | Brunetti, [66] |
| **Katkısız PDMS** | 6.734 ($CO_2$) | 489 ($N_2$) | 13,8 | 22 | 1 | Hong, [67] |
| **Katkısız PDMS** | 4.698 ($CO_2$) | 1.515 ($CH_4$) | 3,1 | 35 | 5 | Rezakazemi ,[68] |
| **PDMS / zeolit 3A (%40 ağırlıkça)** | 3.125 ($CO_2$) | 1.077 ($CH_4$) | 2,9 | 35 | 5 | |
| **PDMS / zeolit 4A (%40 ağırlıkça)** | 3.208 ($CO_2$) | 1.035 ($CH_4$) | 3,1 | 35 | 5 | |
| **PDMS / zeolit 5A (%40 ağırlıkça)** | 3.137 ($CO_2$) | 1.046 ($CH_4$) | 3,0 | 35 | 5 | |
| **Katkısız PDMS** | 4.998 ($CO_2$) | 2.185 ($CH_4$) | 2,3 | 42 | 1 | Harami, [69] |
| **PDMS / zeolit 4A (%10 ağırlıkça)** | 4.601 ($CO_2$) | 2.060 ($CH_4$) | 2,2 | 42 | 1 | |
| **PDMS / zeolit 4A (%20 ağırlıkça)** | 3.749 ($CO_2$) | 2.051 ($CH_4$) | 1,8 | 42 | 1 | |
| **PDMS / zeolit 4A (%30 ağırlıkça)** | 3.496 ($CO_2$) | 2.001 ($CH_4$) | 1,7 | 42 | 1 | |
| **PDMS / zeolit 4A (%40 ağırlıkça)** | 3.349 ($CO_2$) | 1.550 ($CH_4$) | 2,2 | 42 | 1 | |

Bu çalışmada hazırlanan PDMS membranın ve karışık matris membranların karbondioksit ve azot geçirgenlikleri ve seçicilikleri 2 bar basınç altında, 30 °C'de ölçülerek hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıda belirtilen Tablo 6.2'de detaylı olarak gösterilmiştir.

**Tablo 6.2** PDMS membranın ve karışık matris membranların karbondioksit geçirgenlik ve seçicilik sonuçları

| Membran | Kalınlık (mikron) | Azot ($N_2$) | | Karbondioksit ($CO_2$) | | Seçicilik ($CO_2/N_2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Barrer | GPU | Barrer | GPU | |
| **Katkısız PDMS** | 335 | 767,4 | 2,29 | 7913,7 | 23,62 | 10,31 |
| **PDMS/ Zeolit 4A** | 556 | 560,4 | 1,02 | 7039,5 | 12,66 | 12,56 |
| **PDMS/ Klinoptilolit** | 348 | 1153,2 | 3,31 | 12762,5 | 36,67 | 11,07 |
| **PDMS/ $TiO_2$** | 505 | 635,1 | 1,26 | 8140,6 | 16,12 | 12,82 |

Bu durumda en yüksek karbondioksit geçirgenliği Klinoptilolit dolgu maddesi kullanılarak geliştirilen karışık matris membran ile elde edildiği görülmüştür. En düşük karbondioksit geçirgenliği ise PDMS/Zeolit 4A karışık matris membran ile elde edilmiştir. Sonuç olarak karbondioksit geçirgenliğine yönelik en iyi etkiyi Klinoptilolit göstermiştir.

## 6.5 Karışık Matris Membranların Oksijen Difüzyonu

Bu çalışmada katkısız PDMS, PDMS/zeolit 4A, PDMS/ klinoptilolit ve PDMS/$TiO_2$ membranlarının oksijen difüzyonu incelenmiştir. Bu membranlar için difüz eden oksijenin difüzyon katsayısını belirlemek amacıyla floresans sönümleme yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla membranlara floresans özelliği olan Pyrene eklenerek membran içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Bu floresans molekülün oksijen tarafında sönümlenmesinin zamana bağlı değişimi izlenmiştir. Difüzyon katsayıları (D) belirlemek için zamana bağlı sönümleme verileri Fick'in difüzyon yasasına göre incelenmiştir.

Polimerik bir membrandan difüze olan gazların difüzyon katsayılarını ölçmek için genellikle belirli bir sürede belirli bir polimer alanına nüfuz eden gaz miktarı belirlenir. Bunun için öncelikle polimerik membranın bir tarafı oksijene maruz bırakılır ve membran boyunca oksijen akışı zamanın bir fonksiyonu olarak izlenir. Bilinen değerler, membran boyutları ve yüksek basınç tarafındaki kısmi oksijen basıncı kullanılarak akıdan difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Oksijen difüzyon katsayısı aynı zamanda oksijenin floresans sönümleme özelliği kullanılarak da belirlenebilir.

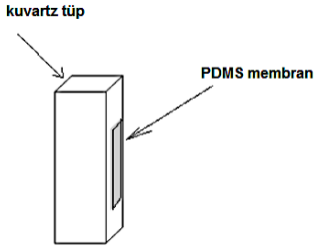
Floresans, bir molekülün belli dalga boyuna sahip bir ışık ile uyarılmış durumuna geçtiğinde salınan fotondur. Floresans sönümleme yönteminde, başlangıçta oksijenden arındırılmış olan ve floresans özelliği olan molekül içeren malzemeler (membranlar) açık havaya maruz kaldığında belirli bir zaman sonra bu malzemelerden alınan floresans şiddetinin düştüğü görülmektedir. Bu olay floresans özelliği olan molekülün uyarılmış durumunun oksijen ile etkileşerek sönümlenmesi olarak adlandırılır [70,71].

Cox ve Dunn yaptıkları çalışmada, katkısız polidimetilsiloksanın (PDMS) oksijen difüzyon katsayısını floresans sönümleme yöntemi ile belirlemişlerdir. Bu amaçla oksijenin difüzyon katsayısı; oksijen kısmi basıncının, floresans içerikli bileşiğin konsantrasyonunun ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Çok kısa sürede oksijen difüzyonu gözlenen polidimetiksiloksanın yüksek bir oksijen difüzyon katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir ($D=3,55x10^{-5}$ $cm^2/s$). Yaptıkları diğer bir çalışmada, düşük ağırlıklı silika parçacıkları içeren polidimetilsiloksanın oksijen geçirgenlik özelliklerini incelemek için floresans sönümleme yöntemini kullanmışlardır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta dolgu maddelerinin (silika veya diğerleri) polimer matrisin kimyasal yapısını bozmaması ve floresans sönümleme özelliğinin olmamasıdır. Floresans özellikli bir molekülün PDMS içerisine homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Düzlemsel plaka şeklindeki numunenin içerisindeki bu molekülün oksijen sönümlenmesini zamana bağlı olarak izlemişlerdir. Deneysel çalışmalar, %5 dolgu maddesi içeren (silika) PDMS'nin katkısız PDMS'ye kıyasla daha düşük bir oksijen difüzyon katsayısına sahip olduğunu göstermiştir [72,73].

Polimerik yüzeylerde oksijen difüzyonunu incelemek için kullanılan en önemli yöntemlerden biri olan floresans sönümleme yönteminin Stern-Volmer denklemi ile modellenebilir olduğu ve tersinir olduğu görülmektedir. Ancak bu yöntem sadece yeni sentezlenmiş polimerik yüzeyler için geçerlidir çünkü yeni sentezlenen polimerik yüzeyler hava ortamına bırakıldığında oksijen molekülleri floresans emisyonunun sönümlenmesini sağlar. Fakat uzun süre oda koşullarında tutulmuş polimerik yüzeylerde okside bir tabaka oluşur ve bu tabaka oksijen moleküllerinin floresans emisyonunun sönümlemesini engeller. Bu durumda, polimerik yüzeylerin bağlarında bulunan oksijenleri azot ile değiştirmek için sönümleme deneylerinden önce polimerik yüzeyler basınçlı azot ortamında tutulmalıdır. Oksijenin azot ile değiştirilmesinden sonra sönümleme etkisi tekrar gözlenir [74].

Oksijenden arındırılmış floresans içerikli malzemeler tekrar oksijen içeren bir ortamda bulundurulursa floresans şiddeti düşer. Bu durum floresans içerikli malzemelerin uyarılmış durumunun oksijen sönümlenmesi olarak bilinir. Malzemenin floresans şiddetinin oksijenden etkileniyor olması, özellikle polimer yapıdaki membranlarda oksijen difüzyonun gözlemlenmesi açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır [70]. Polimerik membranlarda oksijen difüzyonunu açıklamak için geliştirilen Fickian difüzyon kinetiğini içeren bir model kullanılmıştır.

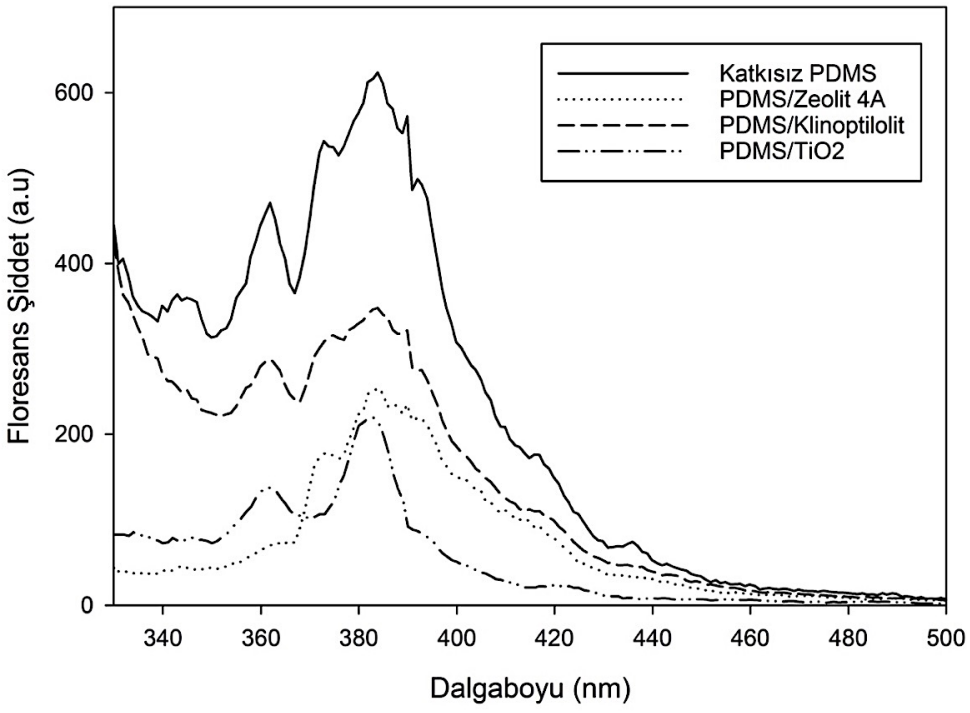
Floresans içerikli membranların oksijen difüzyonu floresans ölçümleri için Perkin Elmer LS-50 spektrometresi kullanılmıştır. Difüzyon deneyleri Şekil 6.14'de gösterilen 1x1 cm kuvars tüp içerisinde bulunan kalıba yerleştirilerek yapılmıştır. Membranlar tüp içerisindeki kalıpta iki uçtan tutturularak sabit kalması sağlanmıştır.




**Şekil 6.14** Difüzyon deneylerinde kullanılan kuvartz tüp ve membranın pozisyonu [70]

İlk olarak membran yüzeyinde bulunan oksijenin uzaklaştırılması için membran yüzeyine belirli bir basınç altında azot gazı verilmiştir. Daha sonra oksijenden arındırılan membrana tekrar oksijenin girmesine izin verilmiştir. 280 nm dalga boylu ışık ile uyarılan Pyrene'in floresans şiddetindeki değişim zamanın bir fonksiyonu olarak sürekli şekilde izlenmiştir ve kaydedilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Bu çalışmada membran içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması sağlanan Pyrene'in (floresans içerikli madde) oksijen ile sönümlenmesi zamana bağlı olarak izlenmiştir. Deney sonunda alınan zamana bağlı sönümleme verileri ve ışık şiddetinin zamana göre grafiği incelenerek membranların oksijen difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

Oksijen difüzyonu için katkısız PDMS membranı ve %10 dolgu içeren karışık matris memranlar floresans özellik gösteren Pyrene ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan Pyrene molekülünün değişik membran ortamlarında uyarılmasıyla elde edilen floresans emisyon spektrumları Şekil 6.15'de gösterilen grafikte verilmiştir. Buradaki spektrumlar pyrene molekülünün 280 nm ile uyarılması sonucu elde edilmiştir.




**Şekil 6.15** Oksijen difüzyonu çalışmalarında kullanılan Pyrene molekülünün değişik membran ortamlarında 280 nm ile uyarılması sonucu elde edilen floresans emisyon spektrumları

Oksijen konsantrasyonunun çok yüksek olmadığı durumlarda, floresans sönümleme yönteminin kullanıldığı oksijen çalışmalarında genellikle Stern-Volmer kinetiği kullanılarak hesaplama yapılır [74]. Bu denklem Eşitlik 6.1'de verilmiştir.

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [O_2] \tag{6.1}$$

Burada, $I$ ve $I_0$, sırasıyla, oksijen olması durumdaki ve oksijenin olmadığı durumdaki floresans şiddetini, $k_q$ çift moleküllü sönüm sabitini, $[O_2]$ oksijenin molar konsatrasyonunu, $\tau_0$ oksijen olmadığı durumdaki floresans molekülün yaşam süresini ifade eder. Floresans içerikli düzlemsel plaka şeklindeki malzemenin uyarılmış durumunun oksijen ile sönümlemesini modellemek için Fick'in difüzyon yasası kullanılmıştır. Eşitlik 6.2'de verilmiştir.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{x}{d} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n} \sin \frac{n\pi x}{d} \exp\left(-\frac{D\pi^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \tag{6.2}$$

Bu eşitlikte $d$ membran kalınlığını, $D$ difüze olan maddenin difüzyon katsayısını, $C_0$ ve $C$, sırasıyla, başlangıçta ve $t$ zamandaki difüz olan madde konsantrasyonunu, $x$ konsantrasyonun ölçüldüğü mesafeyi ifade eder. Aşağıdaki denklem ile konsantrasyon terimleri difüz olan madde miktarı cinsinden ifade edilebilir.

$$M = \int_v C dV \tag{6.3}$$

Eşitlik 6.3 düzlemsel bir plakanın hacim faktörü olarak düzenlenir ve Eşitlik 6.2'de yerine yazıldığında aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{d^2}\right) \tag{6.4}$$

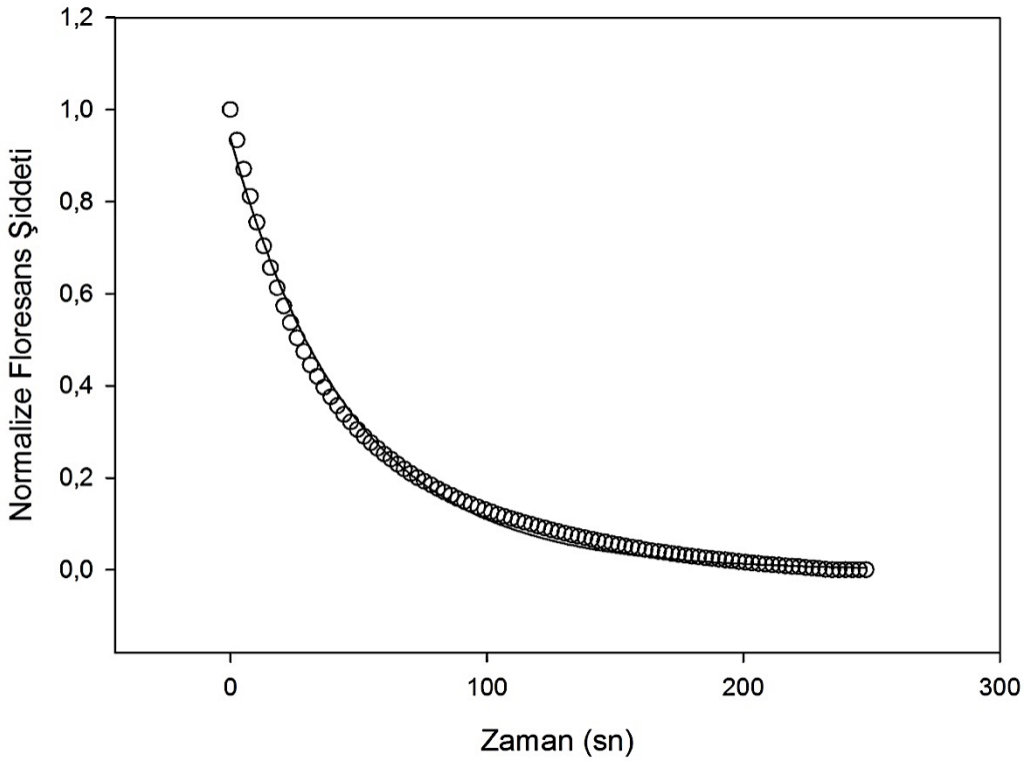
Burada $M_t$ ve $M_\infty$ sırasıyla belirli bir t anında ve sonsuzda düzlemsel tabakaya difüz olan madde miktarını ifade etmektedir. Bu çalışmada difüz olan madde oksijen molekülüdür ve Eşitlik 6.1'e göre oksijen miktarı floresans şiddeti ile orantılıdır [74]. Bu nedenle Eşitlik 6.4'te verilen Fick yasası, n=0 için floresans şiddeti cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{I_t}{I_0} = A + \frac{8C}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{d^2}\right) \quad (6.5)$$

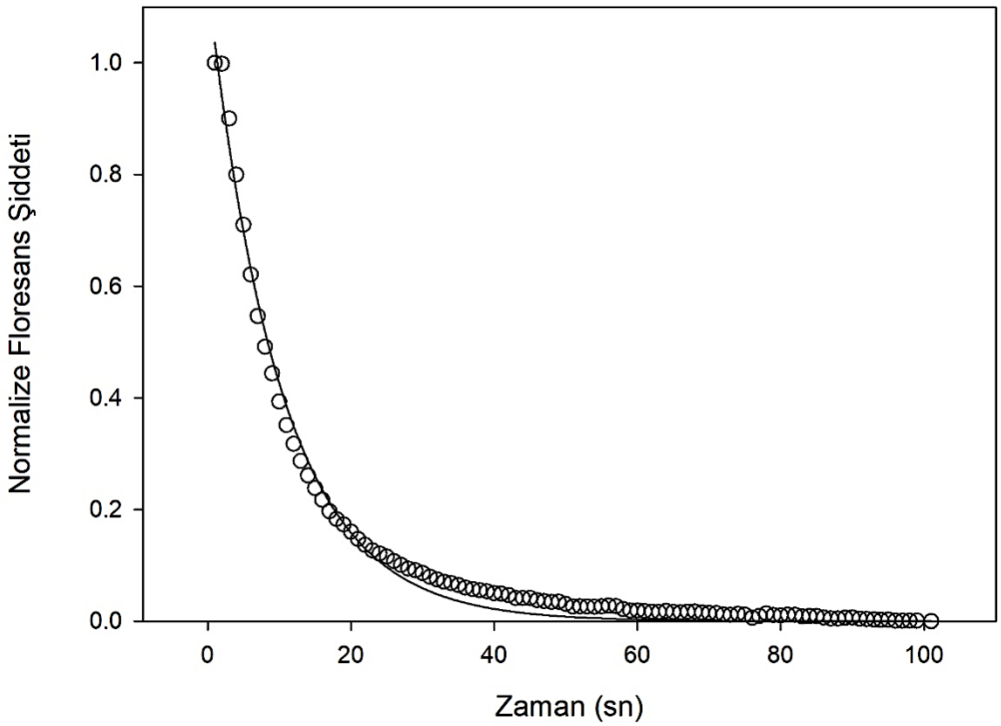
Bu eşitlikte, d membran kalınlığını ve D ise difüzyon katsayısını ifade eder.

$C = \frac{k_q \tau_0 O_2(\infty)}{V}$ ve $A = 1 - C$. Burada $O_2(\infty)$ sonsuz zamanda polimer membrana difüz eden oksijen moleküllerinin miktarını ifade etmektedir.

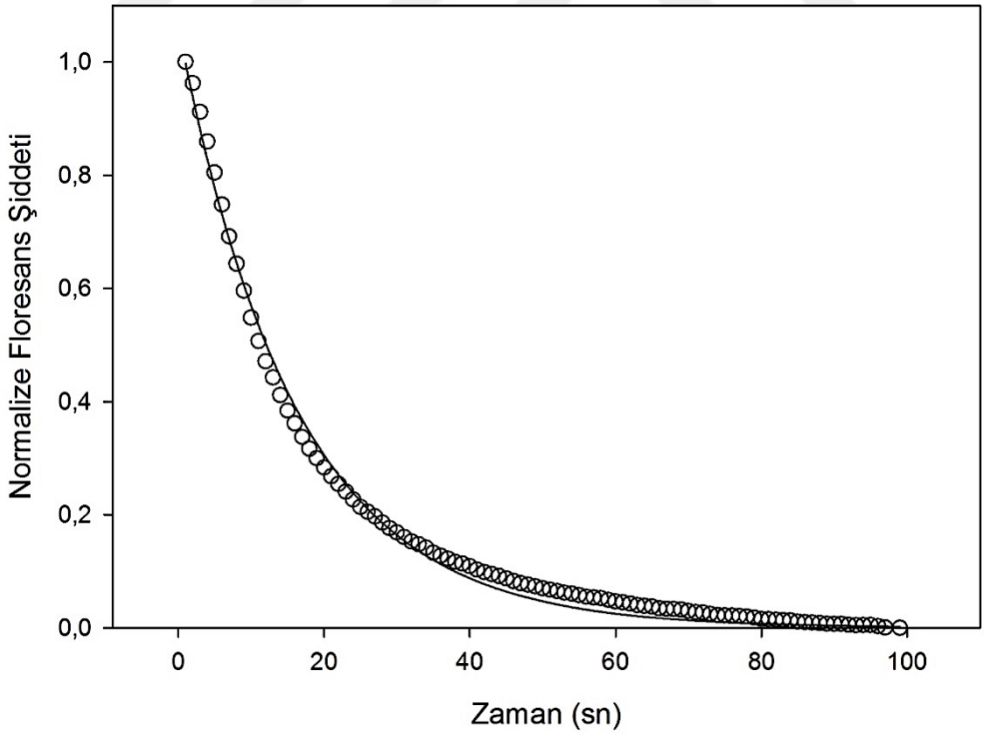
Oksijen ortamında bırakılmış katkısız PDMS, PDMS/zeolit 4A, PDMS/ klinoptilolit ve PDMS/$TiO_2$ membranlarından alınan floresans emisyon şiddetlerinin zamana bağlı grafikleri sırasıyla Şekil 6.16-6.19'da gösterilmiştir.



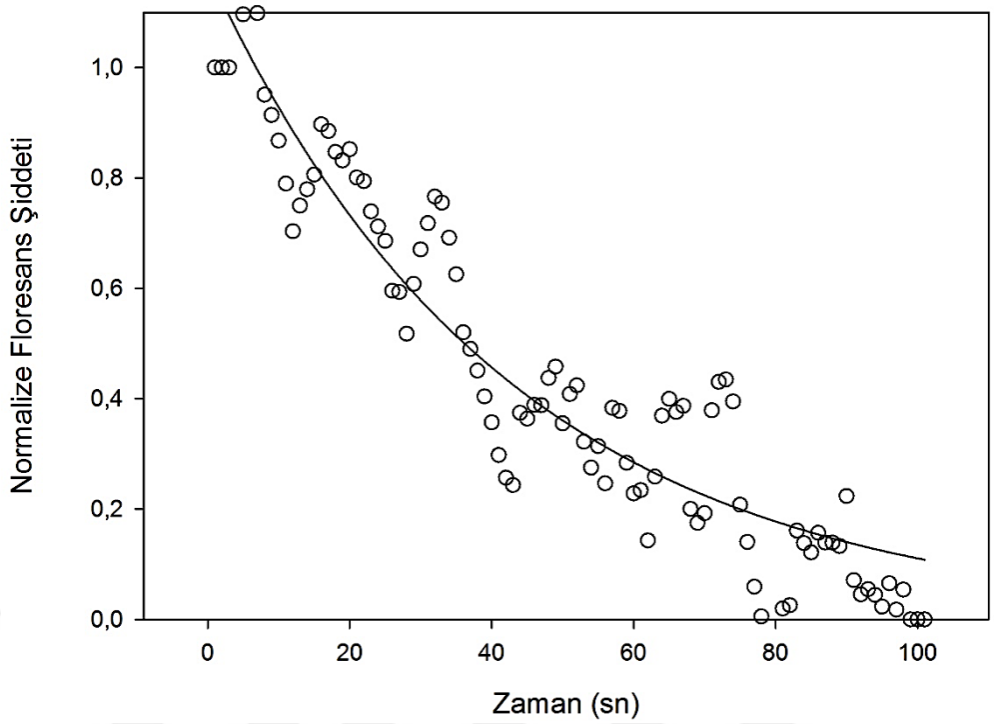

**Şekil 6.16** Katkısız PDMS membranın normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi




**Şekil 6.17** PDMS/zeolit 4A karışık matris membranın normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi




**Şekil 6.18** PDMS/ klinoptilolit karışık matris membranın normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi




**Şekil 6.19** PDMS/ TiO2 karışık matris membranın normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi

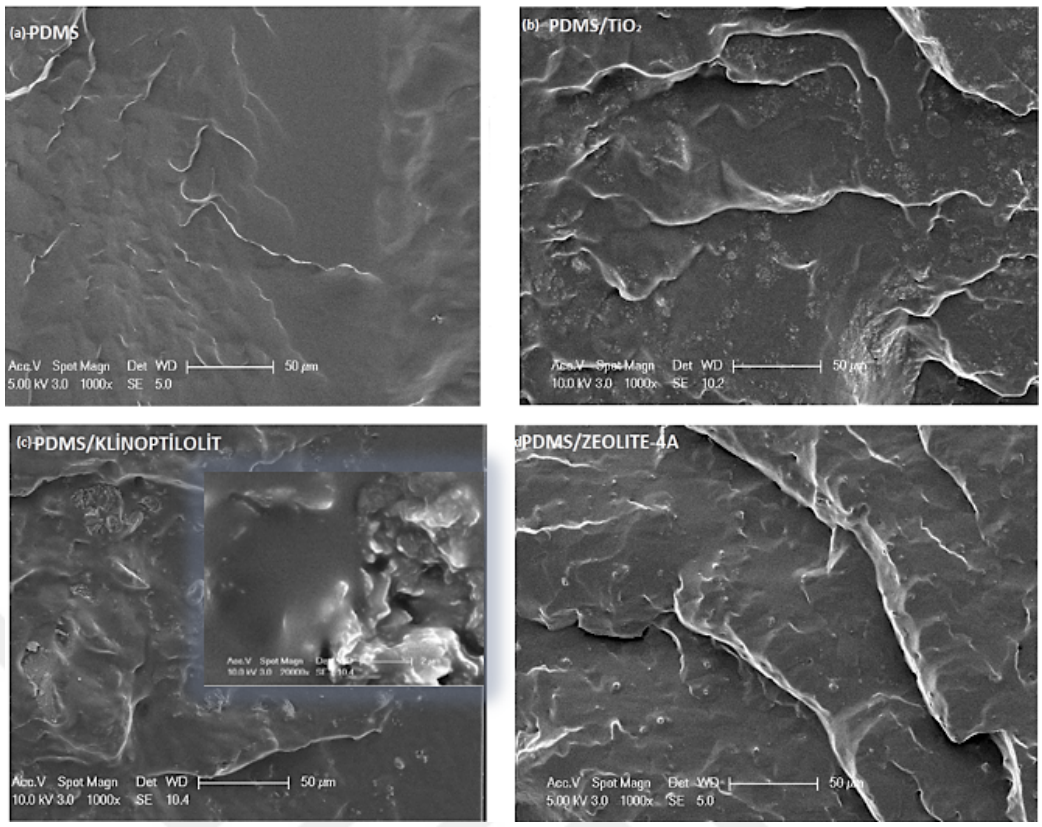
Yukarıda verilen grafiklerde görüldüğü gibi, düzlemsel plaka şeklindeki membranlara difüz eden oksijen sebebiyle, Eşitlik 6.1'e göre, Pyrene'nin emisyon şiddeti düşmektedir. Bu grafikteki verilerin Eşitlik 6.5'e fit edilmesiyle difüzyon katsayıları hesaplanmıştır ve membran kalınlıkları ile birlikte Tablo 6.3'te verilmiştir.

**Tablo 6.3** Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsayıları (D) ve membran kalınlıkları (d)

| **Membran** | **d (μm)** | **$Dx10^{-3}(cm^2.s^{-1})$** |
|---|---|---|
| **Katkısız PDMS** | 335 | 0,4 |
| **PDMS/ $TiO_2$** | 505 | 1,1 |
| **PDMS/ klinoptilolit** | 348 | 3,1 |
| **PDMS/ zeolit 4A** | 505 | 4,7 |

Tablo 6.3'te görüldüğü gibi, PDMS membrana dolgu maddesinin eklenmesi ile difüzyon katsayısı $0,4x10^{-3}$ $cm^2.sn^{-1}$'den $4,7x10^{-3}$ $cm^2.sn^{-1}$'e çıkmıştır. Difüzyon katsayılarında görülen en yüksek iki değer zeolit türleri olan zeolit 4A ve doğal zeolit olan klinoptilolit ile elde edilmiştir. Karışık matris membranların en düşük oksijen difüzyon katsayısı ise nanoboyutlu dolgu maddesi olan titanyum dioksit ile geliştirilen membranda görülmüştür.

Hesaplanılan difüzyon katsayılarının SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 6.20'de katkısız PDMS, PDMS/ $TiO_2$, PDMS/ klinoptilolit ve PDMS/zeolit 4A karışık matris membranlarının SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 6.20 (a)'da ve (b)'de katkısız PDMS ile PDMS/ $TiO_2$ membranların resimlerinden de açıkça görüldüğü gibi homojen yapıdaki PDMS'e oksijen difüzyonu beklenildiği gibi hızlı değildir. Gözeneklerin az olduğu katkısız PDMS yapısına oksijen molekülleri kolayca difüz olamamakta ve floresans molekülüllerini söndürememektedir. Bu durum ise hesaplanılan difüzyon katsayılarının düşük çıkmasına sebep olmaktadır. Şekil 6.20 (b)'de ise yapıya $TiO_2$ eklenmesiyle katkısız PDMS membrana göre kısmen katmanlı tabakalardan oluşan bir yapı görülmektedir. Bu da oksijenin bu tabaklar arasındaki hareketini kolaylaştırarak daha fazla pyrene moleküllerinin söndürülmesine olanak sağlayarak daha fazla $O_2$ moleküllerinin yapıya girişine sebep olmaktadır. Şekil 6.20 (c)'de PDMS/klinoptilolit karışık matris membranda $TiO_2$ ile geliştirilen membrana göre bir farklılık daha görülmektedir. Yapıya klinoptilolit eklenince adeta merdiven basamakları görünümündeki katmanlı yapılara ilave olarak Z derinliğince de boşluklar oluşmaya başlamıştır. Bu da hem yüzey boyunca hem de bulk yapıya oksijen difüzyonu anlamına gelmektedir ki bu durum Tablo 6.3' de açıkça görülmektedir. Son olarak yapıya zeolit 4A eklenmesiyle merdiven basamaklarını andıran kademeli yapıların daha fazla belirginleşerek keskin çizgilerin ortaya çıktığını ve bu iki karışık matris membran arasında en fazla oksijenin kolay hareket ettiği şekil ortaya çıkmış olup bu durum en fazla floresans sönümlenmesine sebep olarak en büyük oksijen difüzyon katsayılarının çıkmasına sebep olmuştur.




**Şekil 6.20** (a)-katkısız PDMS, (b)-PDMS/ $TiO_2$, (c)-PDMS/klinoptilolit ve (d)- PDMS/zeolit 4A karışık matris membranların SEM görüntüsü

# 7
# SONUÇ VE ÖNERİLER

Polidimetilsiloksan polimer matris ve üç farklı dolgu maddesi olan zeolit 4A, klinoptilolit ve $TiO_2$ ile elde edilen karışık matris membranların karbondioksit geçirgenliği ve seçiciliği ölçülmüştür. Ayrıca katkısız PDMS membrana ve geliştirilen üç farklı karışık matris membrana Pyrene molekülü eklenerek floresans sönümleme yöntemi ile oksijen difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan karışık matris membranların hazırlama yöntemleri literatür çalışmaları temel alınarak belirlenmiştir. Polimer matris içerisinde dolgu maddelerinin homojen dağılımını sağlamak amacıyla ultrasonik banyo ve mekanik karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemlerin süreleri gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçlarını önemli ölçüde etkileyen aglomerasyon ve kabarcık oluşumunu engellemek için son derece önemlidir. Yüksek viskoziteli çözeltilerin karıştırılmasıyla meydana gelen kabarcıkları engellemek amacıyla uygun çözücü miktarı belirlenmiştir. Diğer taraftan oksijen difüzyon katsayısını belirlemek için floresans özellikli Pyrene molekülü ile ayrı olarak karışık matris membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlar mevcut karışık matris membran hazırlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Pyrene molekülü içeren membranların oksijen tarafından sönümlenmesi zamanın bir fonsiyonu olarak izlenmiştir. Elde edilen zamana bağlı ışık şiddeti ve sönümleme verileri ile Fick difüzyon yasası kullanılarak D difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. PDMS polimer matrise dolgu maddelerinin eklenmesi oksijen difüzyonunu nasıl etkilediği ve eklenen üç farklı dolgu maddesinin oksijen difüzyonu performansı değerlendirilmiştir.

Geliştirilen karışık matris membranların yapısal ve termal özellikleri SEM, FTIR ve TG/DTA analizleri ile belirlenmiştir. Karışık matris membranların morfolojik yapıları farklı büyütme oranlarına sahip SEM görüntüleri ile incelenmiştir. SEM analizi ile karışık matris membranlar içerisindeki dolgu maddelerinin homojen dağıldığı görülmüştür. Karışık matris membranların ve katkısız PDMS membranın termal kararlılıkları ve ağırlık kayıpları TG/DTA analizleri ile belirlenmiştir.

Membranların yapısal özellikleri FTIR analizleri ile incelenmiştir. FTIR analizi ile katkısız PDMS ve karışık matris membranlarda 4000-550 $cm^{-1}$ bandı boyunca görülen karakteristik pikler gösterilmiştir. Katkısız PDMS membranın ve karışık matris membranların karbondioksit geçirgenlikleri ölçülmüştür ve oksijen difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Gaz geçirgenliği testleri (2 bar basınç altında, 30ºC'de) sonucunda en yüksek değer (12762,5 Barrer) PDMS/ klinoptilolit ile geliştirilen karışık matris membran ile elde edilmiştir. Sonuç olarak PDMS polimer matrise eklenen klinoptilolit dolgu maddesinin karbondioksit geçirgenliğine en iyi etkiyi sağladığı ve geliştirilen karışık matris membranların katkısız PDMS membrana göre daha yüksek seçiciliklere sahip olduğu görülmüştür. Diğer taraftan Pyrene molekülü ile hazırlanan karışık matris membranların (oda koşullarında yapılan deneyler sonucunda hesaplanan) oksijen difüzyon katsayılarının katkısız PDMS membrana göre daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür. Karışık matris membranlarda en yüksek oksijen difüzyon katsayısı PDMS/zeolit 4A ($D=4,7x10^{-3}$ $cm^2.sn^{-1}$) karışık matris membran ile elde edilmiştir.

Sonuç olarak zeolit 4A, klinoptilolit ve $TiO_2$ dolgu maddeleri ile hazırlanan karışık matris membranların karbondioksit geçirgenlikleri ölçülmüştür ve değerlendirilmiştir. Elde edilen değerler göz önüne alındığında, PDMS polimer matris ile farklı oranlarda dolgu maddesi eklenerek oluşturulan karışık matris membranların farklı çalışma ortamlarında (basınç, sıcaklık) gaz geçirgenliklerinin incelenebileceği ön görülmüştür.

# KAYNAKÇA


[1] Avcı, A.H., (2013). Üç Bileşenli Karışık Matrisli Membranlarla $CO_2$ Ayırma, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2] Purkait, M.K., Singh, R., (2004), Membrane Technology in Separation Science, Taylor & Francis Group, Florida.

[3] Strathmann, H., Giorno, L., Drioli E., (2006), An Introduction to Membrane Science and Technology, Institute on Membrane Technology, Italy.

[4] Beier, S.P., (2015). Pressure Driven Membrane Processes, Third Edition.

[5] Porter, M.C., (1990). Hentbol of Industrial Membrane Technology, Noyes Publications, New Jersey.

[6] Mulder, M., (1996). Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

[7] Gullinkala, T., Escobar I.C., (2011). Membranes for Water Treatment Applications, American Chemical Society, Ohio.

[8] Drioli, E., Giorno L., (2009). Membrane Operations, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[9] Dai, Z., Ansaloni, L., Deng, L., (2019). "Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO2 separation: A review", Green Energy & Environment, 1: 102-128.

[10] Mallada, R., Menendez, M., (2008). Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications, Elsevier, U.K.

[11] Baker, R. W., (2004). Membrane Technology and Applications, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., England.

[12] Chan, Q., Entezarian, M., Zhou, J., Osterloh, R., Huang, Q., Ellefson, M., Mader, B., Liua, Y., Swierczeka, M., (2020). "Gold nanoparticle mixture retention test with single particle detection: A fast and sensitive probe for functional pore size of ultrafiltration membranes", Journal of Membrane Science, 599:1-28.

[13] Jana, S., Saikia, A., Purkait, M.K., Mohanty, K., (2011). "Chitosan based ceramic ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and application to remove Hg (II) and As (III) using polymer enhanced ultrafiltration", Chemical Engineering Journal, 170:209-219.

[14] Cabasso, I., (1980). Practical Aspects in the Development of A Polymer Matrix For Ultrafiltration, Gulf South Research Institute, New Orleans.

[15] Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Gesan-Guiziou, G., Vincent, A., Boudot, D., Moulin, P., (2014). "Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review", Water Research, 56: 325-365.

[16] Sarney, D.B., Hale, C., Frankel, G., Vulfson E.N., (2000). "A Novel Approach to the Recovery of Biologically Active Oligosaccharides from Milk Using a Combination of Enzymatic Treatment and Nanofiltration", Biotechnology and Bioengineering, 69(4): 461-467.

[17] Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe, D.L., Hilal N., (2015). "Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects", Desalination, 356: 226-254.

[18] Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan, S., Dinçer, S., (2005). "Pervaporation separation of ethylacetate-water mixtures through a crosslinked poly(vinyalcohol) membrane", Vacuum, 79: 215-220.

[19] Slater, C. S., Schurmann, T., MacMillian, J., Zimarowski, A., (2006). "Separation of Diacteone Alcohol-Water Mixtures by Membrane Pervaporation", Separation Science and Technology, 41: 2733-2753.

[20] Ultrafiltrasyon Membran Prosesi, https://www.ultramembrane.com, 01 Mayıs 2020.

[21] Basınçla Çalışan Membran Prosesleri, https://www.ceyka.com.tr, 05 Mayıs 2020.

[22] Nanofiltrasyon Membran Prosesi, , https://www.ultramembrane.com, 05 Mayıs 2020.

[23] Kıslık, V.S., (2010). "Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment, Elsevier, U.K.

[24] Aslan, M., (2016). "Membran Teknolojileri", T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara

[25] Elektrodiyaliz Prosesi, https://www.cevreportal.com, 12 Mayıs 2020.

[26] Ulbricht, M., (2017). State-of-the-Art and Perspectives of Organic Materials for Membrane Preparation, Comprehensive Membrane Science and Engineering, Germany.

[27] Li, N.N., Fane, A.G., Ho, W.S.H., Matsuura, T., (2008). Advanced Membrane Technology and Application, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, U.S.A.

[28] Ismail, A.F., Khulbe K.C., Matsuura T., (2015). Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic, Springer International Publishing, Switzerland.

[29] Paul, D.R., Yampol'skii, Y.P., (2018). Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Florida.

[30] Bastani, D., Esmaeili, N., Asadollahi, M., (2013). "Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19: 375-393.

[31] Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T., Montazer-Rahmati, M.M., (2010). "Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review", Separation and Purification Technology, 75: 229-242.

[32] Chung, T., Jiang, L.Y., Li, Y., Kulprathipanja, S., (2007). “Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation”, Progress in Polymer Science, 32: 483-507.

[33] Dong, G., Li, H., Chen, V., (2013). “Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation”, Journal of Materials Chemistry, 1: 4610-4630.

[34] Amooghin, A.E., Mashhadikhan S., Sanaeepur, H., Moghadassi, A., Matsuura, T., Ramakrishna, S., (2019). “Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient $CO_2$ separation”, Progress in Materials Science, 102: 222-295.

[35] Sridhar, S., Bee, S., Bhargava, S.K., (2014). “Membrane-based Gas Separation: Principle, Applications and Future Potential”, Chemical Engineering Digest, 1: 1-26.

[36] Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Alomair, A.A., Perez, A., Rana M.S., (2017). “Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for $CO_2$ separation: A review”, Separation and Purification Technology, 188: 431-450.

[37] Han, Y., Ho, W.S.W., (2018). “ Recent advances in polymeric membranes for $CO_2$ capture”, Chinese Journal of Chemical Engineering, 26: 2238–2254.

[38] Yave, W., Car, A., (2011). “Polymeric membranes for post-combustion carbon dioxide ($CO_2$) capture”, Woodhead Publishing Series in Energy, 6: 160-183.

[39] Khalilpour, R., Mumford, K., Zhai, H., Abbas, A., Stevens, G., Rubin., E.S., (2015). “Membrane-based carbon capture from flue gas: A review”, Journal of Cleaner Production, 103: 286-300.

[40] Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., Drioli, E., (2010). “Membrane Technologies for $CO_2$ separation”, Journal of Membrane Science, 359: 115-125.

[41] Salt, Y., Arçevik, E., Ekinci, B., (2013). “Sorption and pervaporation results of clinotilolite filled poly(vinylalcohol) membrane prepared for dehydration of aqueous organic mixtures”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 92: 503-510.

[42] Ekinci, B., (2011). Farklı Tip Zeolitlerle Dolgulu Membranlar Hazırlanması ve Pervaporasyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[43] Zeolitin mikro gözenekli moleküler yapısı, https://www.newworldencyclopedia.org, 9 Temmuz 2020.

[44] Klaysom, C., Shahid, S., (2019). “Zeolite-based mixed matrix membranes for hazardous gas removal”, Advanced Nanomaterials for Membrane Synthesis and Its Applications, 6: 127-157.

[45] Tırnakçı, B., Salt, Y., Salt, İ., Keyf, S., (2020). “Klinoptilolit Dolgulu PVA Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Pervaporasyon ile Desalinasyon Çalışmaları, Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 18: 711-718.

[46] An, W., Zhou, X., Liu X., Chai, P.W., Kuznicki, T., Kuznicki, S.M., (2014). “Natural zeolite clinoptilolite-phosphate composite Membranes for water desalination by pervaporation”, Journal of Membrane Science, 470: 431-438.

[47] Kowalczyk, P., Sprynskyy, M., Terzyk, A.P., Lebedynets, M., Namiesnik, J., Buszewski, B., (2006). “Porous structure of natural and modified clinoptilolites”, Journal of Colloid and Interface Science, 297: 77-85.

[48] Şenol, Ş., (2011). Farklı Tip Zeolitler Kullanılarak Dolgulu Polimerik Membranlar Hazırlanması ve Sorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[49] Rezakazemi, M., Shahidi, K., Mohammadi, T., (2012). “Sorption properties of hydrogen-selective PDMS / zeolite 4A mixed matrix membrane”, International Journal of Hydrogen Energy, 37: 17275-17284.

[50] Goh, P.S., Ismail, A.F., Sanip, S.M., Ng, B.C., Aziz, M., (2011). “Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membran efor gas separation”, Separation and Purification Technology, 81: 243-264.

[51] Shi, H., Magaye, R., Castranova, V., Zhao, J., (2013). “Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data”, Particle and Fibre Toxicology, 10(15):1-33.

[52] Singh, R., Dutta, S., (2018). “A review on $H_2$ production through photocatalytic reactions using $TiO_2$ / $TiO_2$-assisted catalysts”, Fuel, 220: 607-620.

[53] You, Y.F., Xu, C.H., Xu, S.S., Cao, S., Wang, J.P., Huang, Y.B., Shi, S.Q., (2014). “Structural characterization and optical property of $TiO_2$ powders prepared by the sol-gel method”, Ceramics International, 40: 8659-8666.

[54] Lamberti, A., (2015). “Microfluidic photocatalytic device exploiting PDMS/$TiO_2$ nanocomposite”, Applied Surface Science, 335: 50-54.

[55] Madaeni, S.S., Badieh, M.M.S., Vatanpour, V., Ghaemi, N., (2012). “Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on Polydimethysiloxane / Polyethersulfone Composite Membranes for Gas Separation”, Polymer Engineering & Science, 52(12): 2664-2674.

[56] Cardew, P.T., Le, M.S., (1998). Membrane Processes: A Technology Guide, The Royal Society of Chemistry, U.K.

[57] Khulbe, K.C., Feng, C.Y., Matsuura, T., (2008). Synthetic Polymeric Membranes, Springer, Germany.

[58] Drioli, E., Barbieri, G., (2011). Membrane Engineering for the Treatment of Gases, Volume 1: Gas-separation Problems with Membranes, RSC Publishing, U.K.

[59] Heidari, M., Hosseini, S.S., Nasrin, M.O., Ghadimi, (2019). "Synthesis and fabrication of adsorptive carbon nanoparticles (ACNs)/ PDMS mixed matrix membranes for efficient $CO_2/CH_4$ and $C_3H_8/CH_4$ separation", Separation and Purification Technology, 209: 503-515.

[60] Merkel, T.C., Bondar, V.I., Nagai K., Freeman, B.D., Pinnau, I., (1999). "Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(dimethylsiloxane)", Journal of Polymer Science, 38: 415-434.

[61] Adrees, M., Iqbal, S.S., Ahmad A., Jamshaid, F., Haider, B., Khan, M.H., Khan, R., Butt M.T.Z., Bahadar, A., (2019). "Characterization of novel polydimethylsiloxane (PDMS) and copolymer polyvinyl chloride-co-vinyl acetate (PVCA) enhanced polymer blend membranes for $CO_2$ separation", Polymer Testing, 80: 1-26.

[62] Nigiz U.F., Hilmioglu, D.N., (2020). "Enhanced hydrogen purification by graphene – Poly(Dimethyl siloxane) membrane", International Journal of Hydrogen Energy, 45: 3549-3557.

[63] Reijerkerk, S.R., Knoef, M.H., Nijmeijer K., Wessling, M., (2010). "Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): Combining their advantages into efficient $CO_2$ gas separation membranes, Journal of Membrane Science, 352: 126–135.

[64] Berean, K., Ou, J.Z., Nour, M., Latham, K., McSweeney, C., Paull, D., Halim, A., Kentish, S., Doherty, C.M., Hill, A.J., Kalantar-zadeh K., (2014). "The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary $CO_2$ and $CH_4$ gas permeation", Separation and Purification Technology, 122: 96–104.

[65] Strauch, B., Heeschen, K.U., Schicks, J.M., Spangenberg, E., Zimmer, M., (2020). "Application of tubular silicone (PDMS) membranes for gas monitoring in $CO_2$-$CH_4$ hydrate exchange experiments", Marine and Petroluem Geology, 122: 1-8.

[66] Brunetti, A., Zito, P.F., Borisov, I., Grushevenko, E., Volkov, V., Volkov, A., Barbieri, G., (2020). "$CO_2$ separation from humidified ternary gas mixtures using a polydecylmethylsiloxane composite membrane", Fuel Processing Technology, 210: 1-9.

[67] Hong, T., Niu, Z., Hu, X., Gmernicki, K., Cheng, S., Fan, F., Johnson, J.C., Hong, E., Mahurin, S., Jiang, D., Long, B., Mays, J., Sokolov, A., Saito, T., (2015). "Effect of Cross-Link Density on Carbon Dioxide Separation in Polydimethylsiloxane-Norborne Membranes", ChemSusChem, 8: 3595 – 3604.

[68] Rezakazemi, M., Shahidi, K., Mohammadi, T., (2012). "Hydrogen separation and purification using crosslinkable PDMS / zeolite A

nanoparticles mixed matrix membranes", International Journal of Hydrogen Energy, 14576 – 14589.

[69] Harami, H.R., Amirkhani, F., Khadem, S.A., Rezakazemi, M., Asghari, M., Shirazian, S., (2019). "Mass transfer through PDMS / zeolite 4A MMMs for hydrogen separation: Molecular dynamics and grand canonical Monte Carlo simulations", International Communications in Heat and Mass Transfer, 37: 1-12.

[70] Yargı, Ö., (2010). Polimer Kompozitlerden Film Oluşumu ve Oksijen Geçirgenliği, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[71] Yargı, Ö., Pekcan, Ö., Uğur, Ş., (2015). "Measurement of oxygen diffusion in PS/PNIPAM films using fluorescence quenching", Plastics, Rubber and Composites, 44(5): 189-196.

[72] Yargı, Ö., Uğur, Ş., Pekcan, Ö., (2013). "Fluorescence quenching method for monitoring oxygen diffusion into PS/CNT composite films", Progress in Organic Coatings, 76: 1805-1809.

[73] Cox, M.E., Dunn, B., (1986). "Oxygen diffusion in poly(dimethyl siloxane) using fluorescence quenching. II. Filled samples", Journal of Polymer Science, 24: 2395-2400.

[74] Gelir, A., Yargı, Ö., Aydın, Yüksel, S., (2017). "Elucidation of the pore size and temperature dependence of the oxygen diffusion into porous silicon", Thin Solid Films, 636: 602-607.

[75] Johnson, L.M., Gao, L., Shields, C.W., Smith, M., Efimenko, K., Cushing, K., Genzer, J., Lopez, G.P., (2013). "Elastomeric microparticles for acoustic mediated bioseparations", Journal of Nanobiotechnology, 11(22): 1-8.

[76] Quintero-Quiroz, C., Botero, L.E., Zarate-Trivino, D., Acevedo-Yepes, N., Escobar, J.S., Perez, V.Z., Riano, L.J.C., (2020). "Synthesis and characterization of a silver nanoparticle-containing polymer composite with antimicrobial abilities for application in prosthetic and orthotic devices", Biomaterials Research, 24(13): 1-17.

# TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

**Konferans Bildirileri**

**1.** Keskin, E., Salt, Y., (2019). “Development of Mixed Matrix Membrane For Carbondioxide Separation”, 5th International Congress on Engineering, Architecture and Design, 21-22 December, Istanbul.