YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMERİK NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE CO_2/CH_4 AYIRMA PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Kimya Mühendisi Dilek DALGAKIRAN

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ (YTÜ)

İSTANBUL, 2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ iv

KISALTMA LİSTESİ v

ŞEKİL LİSTESİ vii

ÇİZELGE LİSTESİ ix

ÖNSÖZ..... x

ÖZET..... xi

ABSTRACT xii

1. GİRİŞ 1

2. MEMBRAN AYIRMA PROSESLERİ 3

2.1 Membran Ayırma Proseslerinin Tarihsel Gelişimi 3
2.2 Membran Ayırma İşlemi 4
2.3 Membran Ayırma Prosesleri ve Uygulama Alanları 5
2.4 Membran Gaz Ayırma Prosesleri 7
2.4.1 Gaz ayırma membranlarının uygulama alanları 9
2.4.1.1 Hidrojen ayırma 9
2.4.1.2 Oksijen zenginleştirme 9
2.4.1.3 Yüksek saflıkta azot eldesi 10
2.4.1.4 Asidik gazların ayrılması (Karbondioksit ayırma) 10
2.4.1.5 Diğer potansiyel uygulamalar 11
2.5 Gaz Ayırma Membranlarının Sınıflandırılması 11
2.5.1 Gözeneksiz (yoğun) simetrik membranlar 12
2.5.2 Asimetrik membranlar 12
2.5.2.1 Faz dönüşüm membranları 13
2.5.2.2 Kompozit membranlar 15
2.6 Polimerik Membranlarda Gaz Taşınımı Teorisi ve Modelleri 15
2.6.1 Knudsen difüzyonu 16
2.6.2 Yüzey difüzyonu ile seçici yüzey adsorpsiyonu 17
2.6.3 Ultramikro-gözenekli moleküler elek mekanizması 17
2.6.4 Çözünme-difüzyon mekanizması 18
2.6.5 Katkılı membranlarda gaz taşınımı (Maxwell modeli) 20
2.7 Gaz Geçirgenliği Ölçüm Yöntemleri 21
2.7.1 Sabit basınç, değişken hacim yöntemi 22
2.7.2 Değişken konsantrasyon yöntemi 22
2.7.3 Sabit hacim, değişken basınç yöntemi 22
2.7.3.1 Yatışkın olmayan hal yöntemi 23
2.7.3.2 Yatışkın hal yöntemi 24

3. GAZ AYIRMA PROSESLERİNDE KULLANILAN MEMBRANLAR 28

3.1 Polimerik Membranlar 28
3.1.1 Polieterimid 33
3.1.2 Polifenilsülfon 36

3.1.3 Polietilenglikol (PEG) katkılı membranlar 38
3.2 Polimerik Nanokompozit Membranlar 43
3.2.1 Polimer/inorganik nanokompozit membranları hazırlama yöntemleri 44
3.2.1.1 Çözeltide karıştırma 44
3.2.1.2 Yerinde polimerizasyon 45
3.2.1.3 Sol jel yöntemi 45
3.3 Nanokompozit Membran Hazırlamada Kullanılan Dolgu Maddeleri ve Nanopartiküller 45

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 51

4.1 Kimyasal Maddeler 51
4.2 Kullanılan Cihazlar 51
4.3 Membranların Hazırlanması 52
4.4 Gaz Geçirgenlik Ölçümü 54
4.5 Membran Karakterizasyonu 56

5. DENEYSEL SONUÇLAR 57

5.1 Membran Karakterizasyonu 57
5.1.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) 57
5.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) 58
5.1.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 60
5.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları 64
5.2.1 PEI matrisli membranların gaz geçirgenlik sonuçları 64
5.2.2 PPSf matrisli membranların gaz geçirgenlik sonuçları 68

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 74

KAYNAKLAR 76

ÖZGEÇMİŞ 82

SİMGE LİSTESİ

T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
ºC	Celcius
Å	Angstrom
α	Seçicilik
D	Difüzyon katsayısı
S	Çözünürlük katsayısı
P	Geçirgenlik katsayısı
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
T	Sıcaklık
L	Membran kalınlığı
p	Herhangi bir zamanda ürün tarafı
V	Sabit ürün tarafı hacmi
R	İdeal gaz sabiti
A	Gaz geçişinin olduğu membran
P_F	Besleme tarafı basıncı
F	Ayırma Faktörü
M_A	Gaz molekül ağırlıkları
ΔX	Potansiyel fark
J	Birim alandan geçen sabit kütle
P_1, P_2	Kısmi basınçlar
C_1, C_2	Gaz konsantrasyonları
ϕ_f	Anoganik bileşenin hacim yüzdesi
θ	Yatışkın hale ulaşma zamanı

KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif karbon
CA	Selüloz asetat
CH_4	Metan
CO_2	Karbondioksit
DAT	2,6-Diamino toluen
DMAc	Dimetil asetamid
DMF	Dimetil formamid
DMPSf	Dimetillenmiş polisülfon
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EtOH	Etanol
EVA	Etilen vinil asetat
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
HBPI	Aşırı dallanmış poliimid
HCl	Hidroklorik asit
He	Helyum
H_2	Hidrojen
H_2S	Hidrojen sülfür
MMMs	Dolgulu matris membranlar
NMP	N-Metil-2-pirolidon
N_2	Azot
O_2	Oksijen
PA	Poliamid
PAA	Poli (amik asit)
PEG	Poli(etilen glikol)
PEI	Polieterimid
PEM	Proton değiştirici membranlar
PEO	Polietilen oksit
PI	Poliimid
PPO	Polifenilen oksit
PPSf	Poli(fenil sülfon)
PSf	Polisülfon
PVAm	Polivinilamin
PVA	Poli(vinil alkol)
PVC	Polivinilklorür
PVDF	Poliviniliden florür
SiO_2	Silisyum dioksit (Silika)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SO_2	Kükürtdioksit

SPPSf	Sülfolanmış polifenilsülfon
SR	Silikon kauçuk
TDI	2,4-toluen diizosiyanat
TEOS	Tetraetilortosilikat
TGA	Termal gravimetrik analiz
TiO_2	Titanyum dioksit
6FDA	2,2 bis((dikarboksifenil)hekzafloropropandiimid)
XRD	X-Işını difraksiyon spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Membranların yapılarına göre sınıflandırması 11
Şekil 2.2 Asimetrik membranların şematik gösterimi 13
Şekil 2.3 Membranda gaz taşınımı 16
Şekil 2.4 Knudsen difüzyonunun şematik olarak gösterimi 16
Şekil 2.5 Yüzey difüzyonunun şematik gösterimi 17
Şekil 2.6 Moleküler elek mekanizmasının şematik gösterimi 18
Şekil 2.7 Çözünme-difüzyon ayırma yönteminin şematik gösterimi 18
Şekil 2.8 Yatışkın olmayan hal (time-lag) yönteminde çıkış akımı basıncının zamana göre değişimi 24
Şekil 2.9 Yatışkın hal yönteminde ürün basıncı-zaman ilişkisi 24
Şekil 2.10 Membran gaz geçiş modeli 25
Şekil 3.1 Polieterimidin kimyasal yapısı 34
Şekil 3.2 PEI membranın (a) yüzey ve (b) kesit alanı SEM görüntüleri 34
Şekil 3.3 Polifenilsülfonun yapısı 36
Şekil 3.4 Farklı şekillerde sülfolama yöntemleri 37
Şekil 3.5 Orto-eter SPPSf yapısı 37
Şekil 3.6 Orto-sülfon SPPSf yapısı 37
Şekil 3.7 Meta-sülfon SPPSf yapısı 37
Şekil 3.8 Polietilen glikolün yapısı 38
Şekil 3.9 PEG yüzdelerine göre CO_2, CH_4 geçirgenlikleri ve CH_4/CO_2 seçiciliği 40
Şekil 3.10 Polimer- inorganik membranlarda farklı bağlanma şekilleri 44
Şekil 3.11 Dolgulu membranlarda taşınımın şematik gösterimi 46
Şekil 4.1 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi 54
Şekil 4.2 Membran hücresi 55
Şekil 5.1 Silika, PEG 6000, PPSf ve PPSf-20-0, PPSf-0-15 ve PPSf-5-5 membranların FTIR spektrumları 57
Şekil 5.2 PEI-10-10, saf PEI, PEI-3-0 ve PEI-0-5 membranların FTIR spektrumları 58
Şekil 5.3 Saf ve silika katkılı PEI membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PEI; (b) PEI-0-1; (c) PEI-0-5; (d) PEI-0-10; (e) PEI-0-15 ve (f) PEI-0-20 59
Şekil 5.4 Saf, silika ve/veya PEG katkılı PPSf membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PPSf-0-0; (b) PPSf-0-5; (c) PPSf-0-15; (d) PPSf-5-0; (e) PPSf-10-0; (f) PPSf-15-0; (g) PPSf-5-5 ve (h) PPSf-5-15 60
Şekil 5.5 Saf PPSf ve silika katkılı PPSf-0-1, PPSf-0-5, PPSf-0-15 membranların termogramları 61
Şekil 5.6 Saf PPSf ve PEG katkılı PPSf-1-0, PPSf-5-0, PPSf-15-0 membranlarının termogramları 62
Şekil 5.7 Saf PPSf ve PEG ve silika katkılı PPSf-5-5, PPSf-5-15 membranlarının termogramları 63
Şekil 5.8 Farklı sıcaklıklarda hazırlanan PEI/Silika membranların CH_4 ve CO_2 gazları için rölatif geçirgenliğinin silika hacim yüzdesi ile değişimi 65
Şekil 5.9 Farklı sıcaklıklarda hazırlanan PEI/Silika membranların CO_2/CH_4 seçicilik değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi 66
Şekil 5.10 PEI/Silika membranlarının CO_2 ve CH_4 gazları için gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi 67
Şekil 5.11 PPSf/Silika membranların CH_4 ve CO_2 gazları için rölatif geçirgenliğinin silika hacim yüzdesi ile değişimi 69

Şekil 5.12 PPSf/PEG membranların CH_4 ve CO_2 gazları için rölatif geçirgenliğinin PEG hacim yüzdesi ile değişimi 69
Şekil 5.13 PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranların CH_4 ve CO_2 gazları için rölatif geçirgenliğinin silika hacim yüzdesi ile değişimi 70
Şekil 5.14 PPSf/PEG membranlarının CO_2/CH_4 seçicilik değerlerinin PEG hacim yüzdesi ile değişimi 71
Şekil 5.15 PPSf/Silika ve % 5 PEG içeren PPSF/PEG/Silika membranlarının CO_2/CH_4 seçicilik değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi 71
Şekil 5.16 PPSf/Silika membranlarının CO_2 ve CH_4 gazları için gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi 73

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Membran proseslerinin özellikleri 5
Çizelge 2.2 Membran ayırma proseslerinin endüstriyel uygulama alanları 7
Çizelge 3.1 Gaz ayırma membranları için materyaller 28
Çizelge 3.2 Gaz ayrımında kullanılan polimerlerin gaz geçirgenlikleri 35
Çizelge 3.3 Saf SR ve PEG katkılı SR/PEG membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri 39
Çizelge 3.4 PEG katkılı AC/SR/CA/PEG kompozit membranların gaz iletkenlik ve seçicilik sonuçları 39
Çizelge 3.5 PVC/PEG membranların CH_4, CO_2 geçirgenlik ve CO_2/CH_4 seçicilik ($\alpha_{CO2/CH4}$) değerleri 41
Çizelge 3.6 Saf PSf ve PSf/Silika membranların gaz geçirgenlik değerleri 48
Çizelge 3.7 Saf HBPI ve HBPI/Silika membranların CO_2, CH_4 geçirgenlik ve CO_2/CH_4 seçicilik değerleri 48
Çizelge 4.1 Membran hazırlamada kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri . 52
Çizelge 5.1 PEI/silika membranların CO_2 ve CH_4 gazları için geçirgenlik, CO_2/CH_4 seçicilik değerleri, çözünürlük ve difüzyon katsayıları 64
Çizelge 5.2 PPSf/Silika ve PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranların CO_2 ve CH_4 gazları için geçirgenlik, CO_2/CH_4 seçicilik değerleri, çözünürlük ve difüzyon katsayılar 68

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca her türlü bilgi ve deneyimiyle her zaman yanımda olan tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ'e,

SEM analizlerinin yapılabilmesi için imkan sağlayan Arçelik A.Ş, ATGM, Malzeme Teknolojileri Bölümü ve analizleri gerçekleştiren Turgay GÖNÜL'e,

FTIR analizleri için Yıldız Teknik Üniversitesi laboratuar teknisyeni Cem ÇAKMAK'a,

Gaz geçirgenlik ölçümü deneylerinde yardım ve desteği ile beni yalnız bırakmayan sevgili lisans öğrencilerimiz Müge MERSİNLİ ve İmran ÖZDEMİR'e,

Hayatım boyunca her zaman aldığım kararlarda beni destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ve bu yolda sonuna kadar devam etme cesaretini veren en büyük desteğim ve gurur kaynağım aileme,

Her aşamada maddi ve manevi desteğini yanımda hissettiğim eşim Eren DALGAKIRAN'a teşekkür ederim.

ÖZET

Son yıllarda, polimerik membranların gaz ayırma işlemlerinde kullanımı için endüstriyel uygulamalar hızla yaygınlaşmaktadır. Gaz ayırma proseslerinde kullanmak amacıyla yeni kompozit membranlar geliştirilerek seçici geçirgenlik özellikleri arttırılmaya çalışılmaktadır.

Bu çalışmada, farklı matrislerle hazırlanan polimerik membranların morfolojisi ve gaz ayırma özellikleri incelenmiştir. Bunun yanında, gaz ayırma özelliklerini geliştirmek amacıyla Poli(etilen glikol) (PEG) ve silika nanopartikülleri poli(eterimid) (PEI) ve poli(fenilsülfon) (PPSf) polimer matrislerine eklenmiştir. Hazırlanan PEI/Silika, PEI/PEG, PEI/PEG/Silika, PPSf/Silika, PPSf/PEG ve PPSf/PEG/Silika kompozit membranların gaz ayırma özellikleri ve morfolojik yapısı saf PEI ve PPSf membranlar ile karşılaştırılmıştır.

Elde edilen membranların karakterizasyonu için Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) ile spektroskopik analizleri yapılarak hazırlanma sürecindeki değişimler gözlenmiştir. Saf membranların, PEG ve silika nano partikülleri katılarak hazırlanan nanokompozit membranların morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Membranların ısıl davranışları ısıl gravimetrik analiz (TGA) ile belirlenmiştir.

Hazırlanan membranların gaz geçirgenlikleri CH_4 ve CO_2 gazları için ölçülmüştür ve CO_2/CH_4 seçicilikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Poli(eterimid), Poli(fenilsülfon), Poli(etilen glikol), Nanokompozit membranlar, Gaz ayırma, CO_2/CH_4 ayırma, Polimerik membran

ABSTRACT

In recent years, industrial applications have developed for seperation process with polymeric membrane. The studies about polymeric membranes main aim is to increase permeabilites and selectivities of polimers for using gas separation.

In this study, the morphology and gas seperation properties of the polymer membranes which prepared with different matrices were investigated. In addition, silica nano particules and poly(ethylene glycol) (PEG) were added to poly(etherimide) (PEI) and poly(phenlysulfone) (PPSf) membrane matrices for developing gas separation properties. Gas separation datas and morphologies of PEI/Silica, PEI/PEG, PEI/PEG/Silica, PPSf/Silica, PPSf/PEG and PPSf/PEG/Silica nano composite membranes were compared with the data of pure PEI and PPSf membranes.

Changing in preparation process of the mebranes were indicated by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR).The morphology of pure membranes and silica nanoparticles and PEG in different matrices was observed by scanning electronmicroscopy (SEM). Thermal characters of membranes and the mass fractions of the materials in the membranes were determined by thermogravimetryic analyse (TGA).

CO_2 and CH_4 gas permeabilities of prepared nanocomposite membranes were measured. CO_2/CH_4 selectivities of these membranes were indicated.

Keywords: Poly(etherimide), Poly(phenylsulfone), Poly(ethylene glycol), Nanocomposite membranes, Gas separation, CO_2/CH_4 separation, Polymer membrane

1. GİRİŞ

Membranlar; iki farklı ortamın arasında bulunan ve bazı maddelere karşı seçici davranan genellikle ince yapılı malzemelerdir. Membran üzerinden kütle akışını sağlayan itici güçler; basınç, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farkıdır. İtici gücün tipine göre uygulanan membran prosesleri farklılık göstermektedir [1].

Son yıllarda membran teknolojisinin gelişimi ve kullanım alanının artması ile birlikte, üstün özelliklere sahip membran malzemelerinin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmıştır. Gaz ayırma işlemlerinde membran teknolojisinin gelişimi için itici güç dünyada yaşanan enerji krizidir. 1973 yılında yaşanan enerji krizi ve yakıt fiyatlarının artışı ile birlikte daha az enerji harcanmasını gerektiren ayırma yöntemlerine eğilim artmıştır (Bungay vd., 1983). Bunun doğal bir sonucu olarak membran teknolojisi, son 25-30 yılda çok hızlı bir ilerleme göstermiştir (Bülbül, 1994).

Membran yapımında kullanmak üzere materyaller seçilirken geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin yüksek, mekanik, ısıl ve kimyasal dayanımının istenen düzeyde olması ve seçilen materyalin işlenebilme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Materyalin seçiciliği en önemli ölçüt olurken başarılı ve ticari olarak kullanılabilir olması da diğer bir önemli ölçüttür. Membran araştırmalarında seçilen materyaller için bu kriterlerin sağlanması amaçlanmaktadır. Bu nedenle, üstün özelliklere sahip polimerik malzemelerin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmaktadır. Yüksek seçicilik ve geçirgenlik elde etmenin bir değer yolu da polimer matrisine silika gibi nano boyutlu bir katkı maddesi eklenmesidir. Son yıllarda buna benzer çalışmalar yapılarak membran malzemelerinin ayırma özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır [1].

Fosil yakıtların yakılmasıyla ortaya çıkan CO_2 emisyonu dünyadaki iklim değişimlerinin ve küresel ısınmanın bir numaralı nedeni olarak görülmektedir [2]. Buna rağmen gelecek 20-30 yıl süresince fosil kaynaklar dünyanın tercih ettiği enerji kaynakları olarak kullanılmaya devam edecektir. Bu nedenle enerji alanında CO_2'in atmosfere salımını azaltmak amacıyla yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda biri de CO_2/CH_4 ayrımını membranların kullanımıyla gerçekleştirmektir. Bu amaçla kullanılacak membranların CH_4'a göre CO_2 geçirgenliğinin daha yüksek olması istenmektedir (Chapel vd., 1999).

Bu tez çalışmasında, öncelikle CO_2/CH_4 ayırmada kullanılan membran gaz ayırma prosesleri üzerine literatür araştırması yapılarak membran materyalleri ve gaz ayırma performansları

araştırılmıştır. Çalışmanın deneysel aşamasında, ilk olarak polieterimid matrisine polietilen glikol (PEG) ve nano boyutlu dolgu malzemesi olarak silika nanaopartikülleri katılarak hazırlanan membranların gaz ayırmada kullanılabilecek özelliklere sahip olup olmadığının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla hazırlanan PEI/PEG/Silika kompozit polimerik membranların gaz ayırma özellikleri ve morfolojik yapısı saf polieterimid membranlar ile karşılaştırılmıştır. İkinci olarak polifenilsülfon matris kullanılarak hazırlanan PPSf/Silika, PPSf/PEG ve PPSf/PEG/Silika polimerik membranlar hazırlanarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Hazırlanan membranların SEM, FTIR ve TGA analizleri yapılarak morfolojik ve fiziksel özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Ayrıca, hazırlanan membranların gaz geçirgenlik ölçüm sisteminde CO_2 ve CH_4 geçirgenlikleri ölçülerek CO_2/CH_4 seçicilikleri belirlenmiştir.

2. MEMBRAN AYIRMA PROSESLERİ

2.1 Membran Ayırma Proseslerinin Tarihsel Gelişimi

Membranlar kullanılarak karışımları ayrıma işlemi ilk olarak 1748 yılında Fransız Abbe Nollet tarafından geçekleştirilmiştir. Nollet şarap fıçısının ağzını hayvan derisiyle kapladıktan sonra suya daldırmıştır ve osmozu keşfetmiştir (Baker vd.,1991).

İlk sentetik membranlar ise 1861 yılında Thomas Braham tarafından hazırlanmıştır (Mulder, 1991). Endüstriyel ya da ticari kullanıma sahip olmayan membran prosesleri 20. yüzyıl başına kadar sadece fiziksel ve kimyasal teorileri geliştirmek amacıyla laboratuarda kullanılmıştır. 1906 yılında Bechhold tarafından gözenekli nitro selüloz membranlar üretilmiştir. Zsigmondy ve Bachman bu membranlar üzerinde çalışarak 1950'de mikrogözenekli nitro selüloz membranların ticari kullanımını sağlamışlardır (Loeb vd., 1964). 1950'lerin sonlarına doğru, Kaliforniya Üniversitesi'nden S. Loeb ve S. Sourirajan ile Florida Üniversitesi'nden Charles Reid, deniz suyunu demineralize etmek amacıyla selüloz asetat membranı ve ters osmozu geliştirmişlerdir. Fakat geliştirilen membranın kalın olması sebebiyle denemeler istenilen başarıya ulaşamamıştır. Yeterli verimlilikte endüstriyel ölçekli ayırma sağlamanın karşısındaki en büyük engel olarak membranların kalın olması görülmüştür. Membran kalınlığının azaltılması durumunda ise membran yapısında seçiciliğin düşmesine neden olan iğne deliği şeklinde gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir.

Loeb ve Sourirajan'ın 1960'ların başında hazırladığı asimetrik selüloz asetat ters ozmos membranları ilk olarak 1970 yılında gaz ayırmada kullanılmıştır. 1970'lerin ortalarında Union Carbide tarafından çok katmanlı membranlar geliştirilerek membran yapısında oluşan iğne deliği şeklindeki kusurlar giderilmiştir. Membran, mikro gözenekli bir yapı üzerinde 1000 Å kalınlığında ayırıcı katman oluşturmak üzere birden fazla katman lamine edilerek hazırlanmıştır. Bu membranlar teknik olarak başarılı olmasına rağmen küçük çapta tıp amaçlı oksijence zenginleştirilmiş hava üniteleri dışında kullanılamamıştır. Bunun nedeni de söz konusu membran hazırlama prosesinin büyük ölçekli ticari uygulamaya uygun olmamasıdır. 1980'lerde Monsanto "kompozit direnç" veya "yüzey kusurları kapatılmış" kavramını ortaya atmıştır ve ilk olarak silikon kauçuk ile kaplanmış polisülfon içi boş lif (hollow fiber) membranlar üzerinde denenmiştir. Bu membranlar amonyak akımlarından hidrojen ayırmada kullanılmıştır (Baker vd., 1991).

1977'de DuPont, iç çapı 36μm olan çok ince poliester içi boş lif (hollow fiber) membran ları üreterek yüksek basınçta hidrojen ayırmada kullanmıştır. Membran akısını arttırabilmek için daha ince membran yapmak yerine DuPont düşük verimlilik problemini bu şekilde çok yüksek membran alanı elde ederek çözümlemiştir. Daha sonraları poliester dışında polimerlere de rahatlıkla uygulanan içi boş lif membran hazırlama ile bugün asimetrik yapıda içi boş lif membranlar da üretilebilmektedir (Demirciyeva, 2006).

Gaz ayırma alanındaki üçüncü önemli gelişme, havadan azotça zengin akımların elde edilmesinde olmuştur. Ekonomik olarak % 95-99 saflıkta azot elde edebilecek membran sistemlerinin kullanımı düşük O_2/N_2 seçicilikleri ve düşük O_2 geçirgenlikleri nedeniyle uzun süre gerçekleşememiştir. 1988'de Monsanto, Prism Alpha® adı altında yeni bir membran sistemini piyasaya sürmüştür. Prism Alpha® sistemi, bisphenol-A polisülfondan hazırlanmış membranlar içermektedir ve daha önceki sistemlere oranla verimliliği üç katına çıkarmıştır. Membran performansındaki bu gelişme seçici tabakanın kalınlığında önemli bir azalma sağlanarak elde edilmiştir. Monsanto'nun hava ayırma alanındaki bu önemli atağı birçok gaz üretici firmayı harekete geçirmiş olup bu alanda çok geniş araştırmalar yapılmaya başlamıştır (Demirciyeva, 2006).

Günümüzde kullanılan gaz ayırma membranları genellikle çözünme-difüzyon prensibi ile ayırma yapmaktadır. Bu tür membranlarda gaz önce membran malzemesinde çözünür yani membran malzemesi tarafından adsorplanır. Daha sonra adsorplanan gaz bir konsantrasyon gradyeni boyunca membrandan difüze olur ve membran ürün tarafından desorplanır. Dolayısıyla çözünme-difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanır; birincisi çözünme veya adsorpsiyon, ikincisi ise hareketlilik veya mobilitedir (Atalay vd., 2006).

2.2 Membran Ayırma İşlemi

Bir membran ayırma prosesinin temeli, iki ya da daha fazla bileşenden oluşan bir karışımdaki bir bileşenin yarı geçirgen bir bariyer (membran) boyunca diğer bileşenden daha hızlı hareket etmesi esasına dayanır.

Karışım halindeki bileşenlerin ayrılmasında kullanılan membranlar, karışımdaki bazı bileşenlerin hareketini kısıtlayan, metal, inorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen malzemelerdir. Tanımlanan bu membranlar gaz, katı-sıvı ve sıvı-sıvı karışımlarını ayırmak için kullanılır (Durmaz, 2004).

Membran prosesinde, membran üzerinden bir geçiş olması için ortamlar arasında kütle akışı olması gerekir. Kütle akışını sağlayan faktör ise itici güçtür. Membran proseslerinde genel olarak üç tip itici güç vardır, bunlar; konsantrasyon farkı, elektriksel potansiyel farkı ve basınç farkıdır. Membran proseslerinde ayırma bu itici güçlere göre şekillenmektedir. Çizelge 2.1'de kullanılan membran prosesleri ve özellikleri listelenmiştir.

Çizelge 2.1 Membran proseslerinin özellikleri (Durmaz, 2004)

Membran Prosesi	**Ayrılan Karışım**	**Ayırma Mekanizması**	**İtici Güç**	**Tercihen Geçen Bileşen**
Mikrofiltrasyon (MF)	Süspansiyon, emülsiyon	Elek	Basınç Farkı (≤ 5 bar)	Çözelti
Ultrafiltrasyon (UF)	Makromoleküler çözeltiler, emülsiyonlar	Elek	Basınç Farkı (≤ 10 bar)	Çözücü
Ters Osmoz	Sulu çözeltiler	Sorpsiyon/Kapiler akış	Basınç Farkı (≤ 100 bar)	Çözücü
Gaz Ayırma	Gaz karışımları	Çözünme/Difüzyon	Basınç farkı (≤ 80 bar)	Bileşenlerden biri
Elektrodializ	Sulu çözeltiler	Zıt iyon taşınımı	Elektrik akımı	Mikro iyon
Dializ	Sulu çözeltiler	Çözünme/Difüzyon	Konsantrasyon farkı	Mikro çözünen
Pervaporasyon	Sulu organik karışımlar, organik karışımlar	Çözünme/Difüzyon	Konsantrasyon farkı	Bileşenlerden biri

2.3 Membran Ayırma Prosesleri ve Uygulama Alanları

Günümüzde membran prosesleri gelişmekte olan ayırma yöntemlerindendir. Son yıllarda distilasyon, kristalizasyon, solvent ekstraksiyonu gibi klasik kütle ayırma teknikleri, moleküler veya tanecikli yapıdaki karışımları ayırmak için yarı geçirgen membranları kullanan bir proses sınıfı olarak tanımlanmıştır. Membran prosesleri genellikle klasik ayırma tekniklerinden daha hızlı, daha etkin ve daha ekonomiktir. Membran teknolojisinin yararları şu şekilde sıralanabilir:

- Ayırma sürekli olarak gerçekleştirilir.
- Enerji tüketimi genellikle azdır.

- Membran prosesleri diğer ayırma prosesleri ile kolaylıkla kombine olabilmektedir.
- Kapasiteyi arttırmak kolaydır.
- Membran özellikleri değişkendir ve ayarlanabilir.

Membran esaslı ayırma işlemleri genellikle oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. Böylece ayırma süresinde bir karışım içinde bulunan sıcaklığa hassas bileşenlerin zarar görmeden veya kimyasal değişikliğe uğramadan işlenmesi mümkün olur.

Günümüzde membranlar deniz suyundan içme suyu eldesi, endüstriyel atıkların temizlenmesi ve değerli bileşenlerin geri kazanılması, gıda ve ilaç endüstrisinde makromoleküler çözeltilerin konsantre edilmesi, suni böbrek makineleri, tekstil ve madencilik alanı, gaz karışımlarının ayrılması ve saflaştırılması işlemlerinde başarı ile kullanılmaktadırlar (Seader ve Hendley, 2006).

Çizelge 2.2'de endüstriyel açıdan önemli olan membran ayırma prosesleri ve kullanım alanları özetlenmiştir. Ters osmoz, elektrodiyaliz, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon gelişmiş sistemlerdir.

Gaz ayırma ve pervaporasyon prosesleri ise gelişmekte olan sistemlerdir. Organik/su karışımlarını ayırmak için kullanılabilecek olan pervaporasyon ayırma prosesine olan ilgi gittikçe artmaktadır. Yeni gelişen bir membran ayırma prosesi olan pervaporasyonda besleme karışımı, atmosferik basınçtaki yoğun membranın bir yüzeyi ile doğrudan temas ederken; membranın diğer yüzeyi vakum veya sürücü inert bir gaz ile düşük basınçta tutulur ve geçen bileşen buhar olarak elde edilerek yoğunlaştırılır. Ayırma mekanizması, sıvı bileşenlerin membran içinde seçici çözünmesi ve membrandan farklı difüzyon hızlarında geçmesi ile açıklanırken, homojen bir membrandan bileşenlerin taşınımı genellikle çözünme-difüzyon modeli ile tanımlanmaktadır.

Membran gaz ayırma prosesinde, membran girişine yüksek basınç uygulanması ile gaz karışımındaki bileşenlerden biri membrandan geçer ve ayırma gerçekleşir. Klasik tekniklere göre ekonomik avantaja sahip olan gaz ayırmada, gözenekli veya gözeneksiz olmak üzere iki tip membran kullanımı mümkündür. Gözenekli membranlarda gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu gözenek çapından daha büyük olduğunda Knudsen taşınım modeli ile ayırma gerçekleşir. Gözeneksiz membranlarda ise ayırma, çözünme-difüzyon modeli ile gerçekleşir (Şafak, 2003).

Çizelge 2.2 Membran ayırma proseslerinin endüstriyel uygulama alanları (Seader ve Henley, 2006)

Membran Ayırma Prosesi	**Endüstiyel Uygulama Alanı**
Ters Osmoz	Deniz suyunun tuzunun giderilmesi
	Safsızlıkların giderilmesi için atık suların işlenmesi
	Yeraltı ve yer üstü sularının işlenmesi
	Gıda maddelerinin derişiklendirilmesi
	Şarap ve biradan alkolün uzaklaştırılması
Elektrodiyaliz	Deniz suyundan sofra tuzu üretimi
	Yarı iletken endüstrisi için ultra saf su üretimi
	Elektrolitik atık suların işlenmesi
Mikrofiltrasyon	İlaçların steril edilmesi
	Antibiyotiklerin saflaştırılması
Ultrafiltrasyon	Sütten proteinlerin ayrılması
	Makromoleküler çözeltilerin ayrılması
Pervaporasyon	Etanol-su azeotrop karışımından suyun uzaklaştırılması
	Organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması
Gaz ayırma	Metan ve hidrokarbonlardan CO_2 ve H_2'nin ayrılması
	Sentez gazında H_2/CO_2 ayrılması
	Helyumun geri kazanımı
	Biyogazlardan metanın geri kazanımı

2.4 Membran Gaz Ayırma Prosesleri

Membran kullanılarak gaz ayırma ilk kez 1831'de Mittchell tarafından doğal kauçuk membranlar kullanılarak yapılmıştır. Mittchell gazların kauçuktan yapılmış membrandan geçtiğini ve her bir gazın farklı akışa sahip olduğunu belirtmiştir. 1866'da Graham doğal kauçuk membran kullanarak havayı oksijence % 21'den % 41'e zenginleştirmiştir. Fakat membran kalınlığı yeterince verimli ayırmayı zorlaştırdığı için Union Carbide tarafından 1970'te çok katmalı membranlar geliştirilmiştir. Bu membranlar teknik olarak başarılı olmasına rağmen küçük ölçekli oksijence zenginleştirilmiş hava üniteleri dışında

kullanılamamıştır. Bunun nedeni, büyük ölçekli ayırma işlemlerine uygun bir membran hazırlama prosesi olmamasıdır (Şafak, 2003).

Monsanto 1980'lerin başında ilk büyük ölçekli polisülfon membran sistemini kurarak amonyaktan hidrojen gazının ayrılmasını sağlamıştır. Normal koşullar altında bu malzemelerin CO_2/CH_4 seçiciliği 12-15 arasında olmasına rağmen, sıfır geçirme basıncıyla yoğun membranlar için düşük basınç altında gaz karışımlarının seçiciliği 30 civarındadır. Membranlardaki performans kayıplarının çoğu ağır hidrokarbonlar ve CO_2'nin plastikleştirici etkisi yüzündendir. Kararlı membranların CO_2/CH_4 seçiciliğinin 40'a kadar geliştirilmesiyle membran teknolojisi diğer alternatif teknolojilere göre önemli bir pozisyona gelmiştir (Wind vd., 2004).

Membran gaz ayırma prosesleri ilk olarak amonyak fabrikalarındaki atık gaz hattından hidrojeni ayırma amaçlı kullanılmış ve önemli bir membran esaslı gaz ayırma işlemi olarak günümüzde de devam etmektedir (Okumuş vd., 2002).

Günümüzde, petrokimya endüstrisinde ticari olarak damıtma ile gerçekleştirilen olefin-parafin ayırımı da yine önemli bir prosestir ve büyük ölçüde masraflı ve enerjiye bağımlıdır. Membran gaz ayırma tekniği, hem düşük enerji tüketimi hem de basit olduğu için gelecek yıllarda olefin-parafin ayırımı için de uygun olabilecek alternatif bir tekniktir (Koros ve Mohojon, 2000). Gaz ayırma alanında birbirinden farklı ve çeşitli karışımların ayrılması söz konusudur ve bu çeşitlilik klasik yöntemlerle rekabet etmekte olan membran gaz ayırma prosesleri için bir dezavantaj olmaktadır. Bir membran gaz ayırma prosesinin başarılı olması membran malzemesinin seçimi, membran hazırlama yöntemi ve modül-sistem tasarımı gibi alanlarda yoğun çalışma gerektirmektedir [1].

Membran hazırlamak için gerekli materyaller seçilirken aşağıda verilen ölçütlere uygun olması gerekmektedir;

- Yüksek geçirgenlik
- Yüksek seçicilik
- Mekaniksel dayanım
- Kimyasal dayanım
- İşlenebilirlik

Materyalin seçiciliği en önemli ölçüt olurken diğer önemli ölçüt materyalin ticari olarak kullanılabilir olmasıdır. Membran araştırmalarında seçilen materyaller için bu kriterlerin

sağlanması ana hedeftir. Bu amaca uygun ve üstün özelliklere sahip polimerik malzemelerin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmaktadır.

Membran gaz ayırma tekniklerinde prosesin ekonomisi göz önüne alınarak yapılan araştırmalarda amaç, sadece seçiciliği arttırmak değil aynı zamanda geçirgenliği de geliştirmek yönündedir. Gaz karışımının türüne göre seçilen polimer, çözücü ve dolgu maddelerinin farklı bileşimleri hazırlanacak olan membranların performansını etkileyen önemli faktörlerdir.

Membran gaz ayırma işlemlerinde kullanılan polimerik membranların performanslarını arttırabilmek için polimer matrisine, gaz karışımından ayırmak istenilen gaz bileşenine seçici özellik taşıyan dolgu maddelerinin eklenmesi ile membranların hazırlanması son yıllarda üzerinde birçok çalışmanın yapıldığı bir başka araştırma alanıdır (Şafak, 2003).

2.4.1 Gaz ayırma membranlarının uygulama alanları

Günümüzde gaz ayırma membranlarının başlıca kullanım alanları arasında hidrojen ayırma, oksijen zenginleştirme, yüksek saflıkta azot eldesi, asidik gazların ayrılması ve doğal gazdan CO_2 giderilmesi vb. sayılabilir (Nunes ve Peinemann, 2006).

2.4.1.1 Hidrojen ayırma

CH_4, CO_2, N_2 gibi gazlardan hidrojen ayrılması, hidrojenin helyum dışındaki diğer bütün moleküllerden daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olması nedeniyle membranlarla kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir (Buys vd., 1990). Membran sistemine giren besleme akımı yüksek basınçta ise (başka bir akımın ürünü olduğu için) ve daha düşük basınçlarda ürün isteniyorsa (örneğin 20 atm) membran prosesleri klasik proseslerin karşısına büyük bir rakip olarak çıkmaktadır.

1999'dan itibaren dünyada üzerinde durulan hava kirliliği kontrol kanunları, hidrodesülfürizasyon gibi uygulamalarda H_2 kontrolünün önemli olduğunu vurgulamaktadır. Bu durum H_2 kullanımı fazla olan petrol rafinerilerini çok etkilemiştir (Koros ve Fleming, 1993).

2.4.1.2 Oksijen zenginleştirme

Membran teknolojisinde çok büyük gelecek vaat eden bir uygulama yüksek saflıkta O_2 (> % 90) ve oksijence zenginleştirilmiş hava (% 30-40 O_2) elde edilmesidir. Bu alanda membran

prosesinin karşısındaki en büyük rakip adsorpsiyondur. Yüksek O_2 seçiciliği gösteren membranların ticari olmaması bu alanda faaliyet gösteren birçok firmayı düşük konsantrasyonda O_2 marketine yönlendirmektedir. Özellikle tıp alanında oksijen üreten küçük ve portatif üniteler hem taşınabilir olmaları hem de depolamanın getirdiği sakıncaları bertaraf etmesi açısından tercih edilmektedir. Oksijence zenginleştirilmiş hava ayrıca yanma proseslerinde verimi artırmak üzere kullanılmaktadır ve bu alanda öneminin artması beklenmektedir (Koros ve Fleming, 1993).

2.4.1.3 Yüksek saflıkta azot eldesi

Bu alanda membran teknolojisinin en büyük rakipleri krayojenik distilasyon ve adsorpsiyondur. Bu yöntemlerde enerji harcaması çok yüksek olduğundan membran teknikleri tercih edilmektedir.

Bozunabilen gıda maddelerinin depolanması ve nakliyesi esnasında inert gazın atmosferde tutulması gerekliliği membran teknolojisinin bu alandaki önemini arttırmıştır. Membran teknolojileriyle yapılan son çalışmalarda, iki veya üç kademeli proseslerde % 99.95 saflıkta azot elde etmenin mümkün olduğu kanıtlanmıştır (Prasad ve Thompson., 1990).

2.4.1.4 Asidik gazların ayrılması (Karbondioksit ayırma)

Bu alandaki en yaygın uygulama, CH_4 ve CO_2 içeren gaz karışımlarından CO_2 ayrılmasıdır. Bu tür gazlar genellikle çöp depolama sahalarından ve petrol çıkarma sahalarından gelmektedir. Tipik bir petrol çıkarımında CO_2 geri kazanma sistemi Shell tarafından detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Bu çalışmada % 95 saflıkta CO_2 ve % 98.5 saflıkta CH_4 elde edilebileceği gösterilmiştir. Bu konudaki en büyük potansiyel ise doğal gaz saflaştırılmasıdır. Bu alanda da daha seçici ve daha yüksek verimlilik gösteren membranların hazırlanmasının membran teknolojisinin ekonomisini geliştireceği öngörülmektedir (Demirciyeva, 2006).

Doğal gaz, dünyada önemli bir enerji kaynağı olmaya devam etmekte ve petrolün varil fiyatı yükseldikçe önemi daha da artmaktadır. İçerisindeki hidrokarbon gazlarının yanı sıra, hidrokarbon olmayan (H_2S, CO_2) gazlar da bulunmaktadır. H_2S ve CO_2 gazları, doğal gaz taşıma hattında çürümeye neden olduğundan ve gazın enerjisini düşürdüğünden, derişimlerinin belli bir seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Ancak bu işlem ekonomik olarak yapıldığında anlamlı olmaktadır. Amerika'da 48 eyaletin sahip olduğu doğal gazın % 40'ı

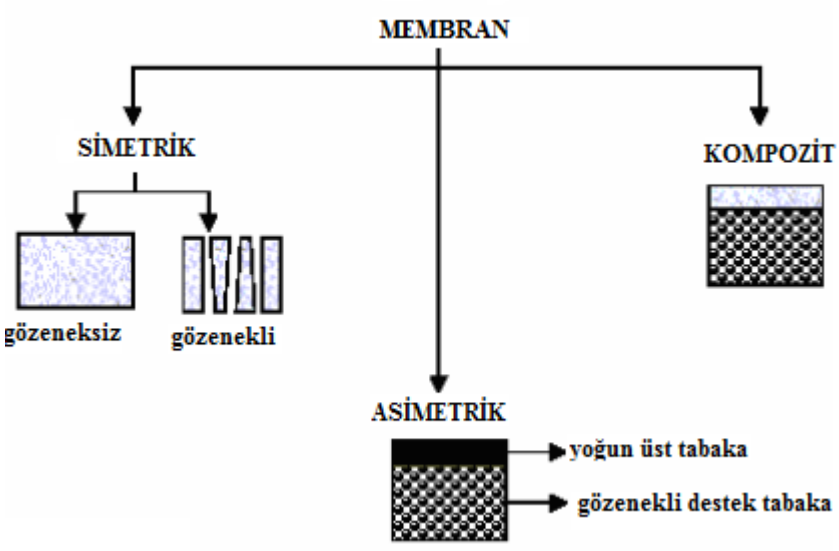
yüksek gaz arıtma maliyeti olduğu için kullanılamamaktadır. CO_2/CH_4 için membran gaz ayırma prosesi, uygun membranların geliştirilmesiyle doğal gazı kaliteli hale getirebilmek için kullanılabilecek ekonomik bir teknik olarak görülmektedir ve bu alanda yapılan araştırmaları çekici hale getirmektedir (Koros ve Mahajan, 2000).

2.4.1.5 Diğer potansiyel uygulamalar

Yukarıda anlatılan başlıca uygulama alanlarının dışında gelecek için büyük önem taşıyan diğer uygulama alanları; gaz akımlarından SO_2 arıtılması, havadan ve doğal gazdan H_2S ve su ayrılması, hidrokarbon işlemede olefin/parafin ayrımı, doğal gazdan N_2 ayrımı ve doğal gazın kurutulmasıdır (Koros ve Fleming, 1993).

2.5 Gaz Ayırma Membranlarının Sınıflandırılması

Membranlar yapısal özelliklerine göre Şekil 2.1'de olduğu gibi sınıflandırılabilirler (Nunes ve Peinemann, 2006).



Şekil 2.1 Membranların yapılarına göre sınıflandırması (Nunes ve Peinemann, 2006)

Gaz ayırma proseslerinde 1-20 atm basınç seviyelerinde çalışıldığı düşünülürse membranın, basınca karşı mekanik dayanıklılığının da yeterli olması gereklidir (Bülbül, 1994). Bu nedenle, gaz ayırma proseslerinde yaygın olarak kullanılan iki çeşit membran vardır:

- Gözeneksiz (yoğun) simetrik membranlar
- Asimetrik membranlar

2.5.1 Simetrik membranlar

Gözenek çapı membran kalınlığı boyunca aynı olan membranlardır. Membran kesiti içerisinde geçirgenliğin sabit olduğu bu tür membranlar yapılarındaki yoğunluktan dolayı da yüksek geçirgenliğe sahip değildirler. Bu nedenle ticari olarak kullanım alanları dardır. Bu tür membranlar membran malzemelerinin özelliklerini tespit etmek amacıyla daha çok laboratuar çalışmalarında kullanırlar. Başlıca iki yöntemle hazırlanırlar:

a. Çözelti-döküm yöntemi

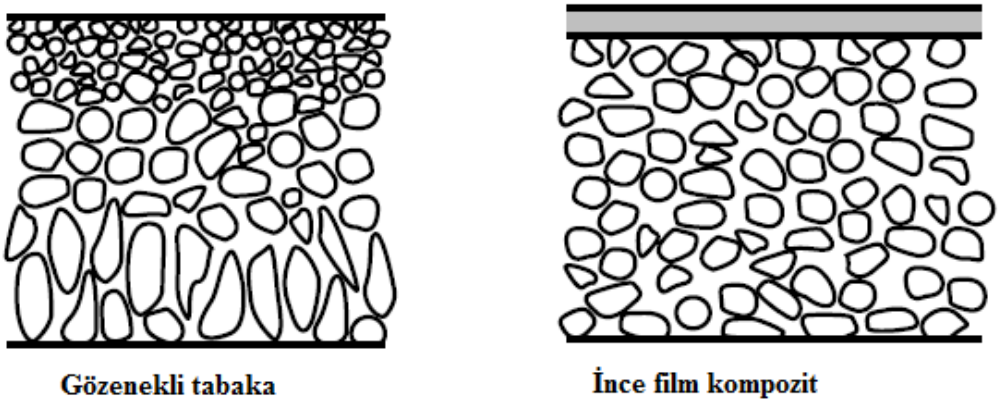
İnce bir film oluşturacak kadar viskoz hazırlanan polimer çözeltisinin bir dökme bıçağı yardımı ile düz bir yüzey üzerinde istenilen kalınlıkta dökülmesi ile elde edilir. Genellikle döküm çözeltisinde polimer konsantrasyonu ağırlıkça % 15-20 arasındadır. Film oluşturulduktan sonra çözücü buharlaştırılır ve ince, homojen bir polimer filmi elde edilmiş olur. Bu yöntemle polimer filmi oluşturulması esnasında, çözücünün kaynama noktasının yüksek olduğu durumda, buharlaşma süresi uzayarak işlemi olumsuz etkileyebilir. Bir süre içerisinde polimer filmi havanın neminin bir kısmını adsorplayarak polimerin çökme işlemini hızlandırabilir. Bu durum elde edilen filmin benekli ve mat olmasına neden olabilir (Baker vd, 1991).

b. Baskı altında eritme

Uygun çözücüsü olmayan polimerler için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, polimerin ısıtılmış iki plaka arasında basınç altında sıkıştırılarak eritilmesi şeklinde uygulanır. İşlem, polimerin erime noktası üzerinde bir sıcaklıkta, 140-350 atm basınç altında, 0.5-5 dakika arasında tutulması ile gerçekleştirilir (Bülbül, 1994).

2.5.2 Asimetrik membranlar

Gözenek çapı membran et kalınlığı boyunca farklı olan (uniform olmayan) membranlardır (Öztürk, 1997). Gözenekli yapı membranın fiziksel dayanıklılığını arttırır. Homojen bir polimer çözeltisinden hazırlanan bu tür membranlar yüksek seçicik özelliklerine sahip olduklarından ticari olarak daha fazla kullanım alanına sahiptirler. Ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, diyaliz ve ters osmoz yöntemleri ile yapılan ayırma işlemlerinde en çok kullanılan membran türüdür. Bu tür membranlar, Şekil 2.2'de görüldüğü gibi gözenekli taşıyıcı katman üzerinde daha yoğun bir başka polimer tabakasının oluşturulması ile elde edilir. İnce olan yoğun tabaka ayırmayı sağlar.



Şekil 2.2 Asimetrik membranların şematik gösterimi (Baker, 1991)

2.5.2.1 Faz dönüşüm membranları

Kayıtlara göre bu yöntemle ilk çalışma 1872 yılında yapılmış (Koros ve Fleming, 1987) ve mikro gözenekli yapıda olan bu membranlarda Knudsen difüzyonu gerçekleşmiştir. 1920'li yıllara kadar nitroselüloz membranlarda gözeneklilik kontrol parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Loeb ve Sourirajan'ın ilk asimetrik yapıdaki membranları hazırlamalarından sonra membran teknolojisinde kaydedilen büyük gelişmeler sonucu gaz ayırmaya elverişli membranlar elde edilmeye başlanmıştır [1].

Faz dönüşümü membranları elde ediliş şekillerine göre dört ayrı grupta toplanabilir:

a. Yaş döküm / Yaş faz dönüşümü

b. Kuru döküm / Yaş faz dönüşümü

c. Kuru döküm / Kuru faz dönüşümü

d. Kuru döküm / Kuru-yaş faz dönüşümü

Bu dört yöntem arasındaki önemli bir ayırım, döküm işleminin kuru ya da yaş olmasıdır. Yaş dökümde, dökme bıçağı ile film oluşturulduğu anda hava ile temasına izin verilmeden polimer için çözücü olmayan bir sıvı banyosuna (koagülasyon veya çöktürme banyosu) daldırılır. Kuru dökümde ise film oluştuktan sonra koagülasyon banyosuna konulmadan önce bir süre bekletilir. Bu süre kısa da olsa polimer içerisindeki çözücü buharlaşarak yüzeyde polimer konsantrasyonu yüksek ince bir tabaka oluşmasına neden olur. Çözücü buharlaşma süresinin uzunluğuna bağlı olarak kuru ve yaş döküm sonunda elde edilen membranlar arasında büyük farklar meydana gelmektedir (Bülbül, 1994).

Yukarıdaki yöntemler arasındaki diğer önemli bir ayırım, membran morfolojisini oluşturan faz dönüşümü prosesinin hangi şartlar altında gerçekleştirildiğidir. Kuru ve yaş faz dönüşümleri arasındaki fark tek fazdan iki fazlı yapıya geçişin kuru faz dönüşümünde havada çözücü buharlaştırılması ile sağlanması, yaş faz dönüşümünde ise koagülasyon banyosuna daldırılması ile sağlanmasıdır. Eğer faz dönüşümünün bir kısmı çözücü buharlaştırılması ile gerçekleştirildikten sonra banyoya daldırılıyorsa bu da kuru-yaş faz dönüşümü yöntemi olarak adlandırılır (Pinnau ve Koros, 1991).

Ticari olarak kullanılan en yaygın gaz ayırma membranları kuru döküm yaş faz dönüşümü yöntemi ile hazırlanmaktadırlar. Çözünme-difüzyon prensibine göre ayırma yapan membran yapıları da genellikle yaş döküm prosesine göre hazırlanırlar. Kuru faz dönüşüm membranlarından daha yüksek akı veren ilk ters ozmos membranları yaş faz dönüşüm yöntemi ile yapıldığından bu yana asimetrik membran çalışmaları artmıştır. Kuru ve yaş faz dönüşüm tekniklerinin kombinasyonu, membran oluşumunun çalışıldığı ilk yıllardan beri kullanılmaktadır. Ancak, son zamanlarda bu yöntemle istenilen şartlara uygun gaz ayırma membranlarının üretilmesine kadar bu konuda pek fazla çalışma yapılmamıştır (Bülbül,1994).

Hidrofobik polimerler gaz ayırmaya daha elverişlidirler. Üstün gaz ayırma özelliklerine sahip olan bu hidrofobik yüksek performanslı membran polimerlerine başlıca örnek olarak polisülfon verilebilir. Polisülfon yaş faz dönüşüm yöntemi ile hazırlanan polimerlerden üzerinde en çok çalışılanlardan biridir. Yaş faz dönüşüm yönteminde, oluşturulan film çözücü olmayan sıvı banyosuna daldırıldıktan sonra alttaki destek yapısının ani oluşumu ya birkaç saniyeden yarım dakikaya kadar varan bir gecikmeli proses ile ya da ani bir ayrışma prosesi ile meydana gelir (Reuvers, 1987; Mulder, 1991).

Ani faz ayrımı olursa membran tipik olarak çok ince ancak mikrogözenekli bir ayırıcı tabaka ya da süngerimsi yapıya sahip bir destek tabakasından meydana gelir. Bu tür membranlar genellikle mikro ve ultrafiltrasyon uygulamalarına uygundur. Eğer membran gecikmiş bir faz dönüşümü işlemi sonunda meydana gelirse, yoğun ve nispeten kalın bir ince tabaka oluşur ve süngerimsi kapalı hücre yapısına sahip bir destek tabakası ile desteklenir. Kapalı hücre sünger yapısı, yavaş olarak gerçekleşen basit bir büyüme prosesinin sonucudur. Ayırıcı tabakanın kalın olması faz dönüşümüne uğramadan önce çözücü çıkışına ayrılan sürenin uzun olmasından kaynaklanır. Bu tip membranlar çözünme-difüzyon ayırması yapar ve gaz ayırma için çok kullanışlı olmakla birlikte düşük akılar vermektedirler (Koros ve Fleming, 1993).

Yukarıda anlatılan yaş faz dönüşümü işleminden önce film dökümünü takiben, kısa bir ara yüzey kuru faz dönüşüm işlemi yapılması kuru-yaş faz dönüşüm işlemi olarak adlandırılır. Kuru faz dönüşüm işlemi sırasında çözeltideki uçucu bileşen buharlaşır. Bu buharlaşma işlemi sırasında film yüzeyinde birkaç mikronu geçmeyen ince bir tabaka oluşur. Kuru-yaş faz dönüştürme yoluyla oluşturulan ve optimize edilen membranlar genelde çok ince ve kusurlar içermeyen ayırıcı tabakaları içerir (Bülbül, 1994).

2.5.2.2 Kompozit membranlar

Asimetrik membranın genel yapısı ince bir ayırıcı tabaka ve bir gözenekli destekten oluşur. İnce tabaka ile destek tabakasının aynı polimerik malzemeden aynı hazırlama işlemi sonunda hazırlanmasında faz dönüşüm teknikleri kullanılmaktadır. Oysa ayırıcı tabaka ve gözenekli destek ayrı iki malzemeden farklı yöntemlerle ayrı ayrı hazırlanırsa elde edilen membran kompozit membran olarak adlandırılır. Seçicilik ve geçirgenlikle kimyasal ve ısıl kararlılık göz önüne alındığında, kompozit membranların avantajı optimum bir membran performansı elde etmek için her bir tabakasının diğerlerinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir. Destek tabakası genellikle faz dönüşüm yöntemi ile elde edilir (Bülbül, 1994).

Değişik tekniklerle elde edilen kompozit membranların gaz ayırmada en çok kullanılan şekli ara yüzey kompozit membranlarıdır. Ara yüzey polimerizasyon ile gözenekli bir taşıyıcı üzerinde ince bir film oluşturulabilir. Bu yöntemde iki karışmayan çözücünün ara yüzeyinde iki çok reaktif monomer (veya bir yarı polimer) arasında bir polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir (Mulder, 1991).

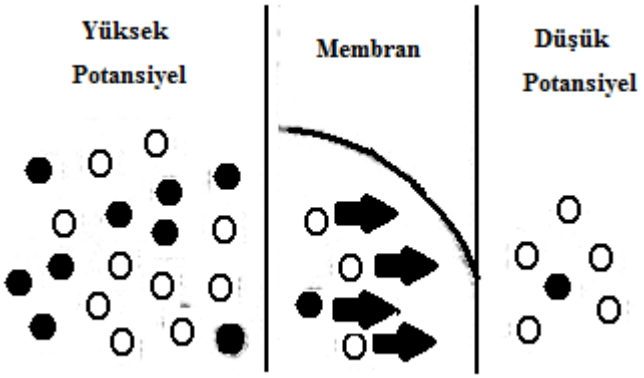
Günümüzde seçiciliği düşürmeden yüksek geçirgenliğe sahip (hem seçiciliği hem de geçirgenliği yükseltmek amacıyla) kompozit membranlar veya farklı polimerik membranlar üretilmektedir. Gözeneksiz bir materyali gözenekli bir materyalin üzerine ince bir film şeklinde kaplayarak kompozit membranlar oluşturulmaktadır. Gözenekli tabakanın tek amacı gözeneksiz ince tabakaya destek sağlamaktır(Demirciyeva, 2006).

2.6 Polimerik Membranlarda Gaz Taşınımı Teorisi ve Modelleri

Seçici geçirgen bir engel olarak tanımlanan membranın bir tarafından diğer tarafına moleküllerin taşınması için bir itici kuvvet gereklidir. Membranlarda gaz taşınımı Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmektedir. Eşitlik (2.1)'de gösterildiği gibi itici kuvvet, potansiyel farkının (ΔX) membranın kalınlığına (l) oranına eşittir:

İtici Kuvvet = ΔX/l (2.1)

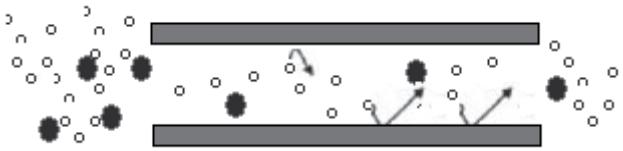
Membran proseslerinde önemli iki potansiyel farkı vardır. Bunlar kimyasal ve elektrik potansiyel farklarıdır. Manyetik alan, merkezkaç ve yerçekimi gibi kuvvetler bu proseslerde ihmal edilebilir.



Şekil 2.3 Membranda gaz taşınımı (Mulder, 1991)

2.6.1 Knudsen difüzyonu

Knudsen difüzyonu, 50-1 Å büyüklüğünde gözenekleri olan membranlarla gerçekleşir. Şekil 2.4'de görülen mekanizmada, daha hızlı hareket eden düşük molekül ağırlıklı gaz gözenek duvarlarına çarparak hız kazanır ve difüzyon gerçekleşir. Gözenek duvarlarına çarpma oranı, penetrant molekül ağırlığının karekköküne eşittir ve bu durumda Eşitlik (2.2)'de gösterildiği gibi ayırma faktörü iki gaz bileşeninin molekül ağırlıkları oranının karekökü ile ters orantılıdır (Koros ve Al-Juaied, 1995).



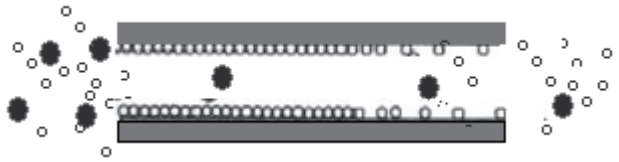
Şekil 2.4 Knudsen difüzyonunun şematik olarak gösterimi (Shekhawat vd., 2003)

$$F = \frac{1}{(M_A / M_B)^{1/2}} \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte; F: Ayırma faktörü, M_A ve M_B: Gazların molekül ağırlıklarıdır. Bu mekanizma molekül ağırlığında küçük farklar olduğunda anlamlı bir ayırma yapamaz. Knudsen difüzyonu ile yürüyen ayırma işlemleri düşük seçiciliklerinden dolayı, izotop zenginleştirme dışında ticari olarak alanını genişletememiştir (Koros ve Al-Juaied, 1995).

2.6.2 Yüzey difüzyonu ile seçici yüzey adsorpsiyonu

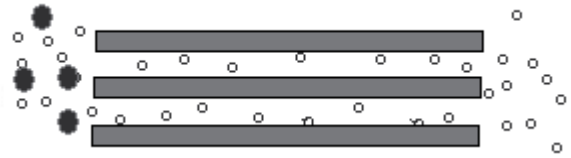
Seçici yüzey adsorpsiyonu membranlarında, daha çok yoğunlaşabilen gazlar özellikle hidrokarbon buharları için yüzey adsorpsiyonu, gözeneklerin iç yüzeyinde gerçekleşir. Bu tip ayırmalar özellikle buhar/gaz ayırımı için kullanılır. Çünkü daha çok yoğunlaşan polar moleküller (buharlar), ön yüzeyde adsorplanır ve membran boyunca düşük basınç tarafına doğru yüzey difüzyonu ile taşınır ve daha az yoğunlaşabilen küçük moleküllerin Knudsen difüzyonuna engel olarak yüksek basınç tarafında kalması sağlanır. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi daha çok yoğunlaşabilen, daha büyük moleküle sahip bileşenlere karşı yüksek seçicilik elde edilebilir. Bu tip nano gözenekli seçici yüzey adsorpsiyon membranları üzerine yapılan çalışma Rao ve Sircar tarafından rapor edilmiştir. (Rao ve Sircar, 1993).



Şekil 2.5 Yüzey difüzyonunun şematik gösterimi (Shekhawat, 2003)

2.6.3 Ultramikro-gözenekli moleküler elek mekanizması

Ultramikro-gözenekli moleküler elek mekanizmasında ayırma 7 Å'dan daha küçük gözenek büyüklüğüne sahip karbon moleküler elek (CMS) ve zeolit membranlar ile yapılır. Bu tip membranda ayırma esas olarak en küçük molekülün yüksek difüzyon hızına sahip olmasına göre gerçekleşir (Şekil 2.6). Fakat adsorpsiyon özellikleri O_2 ve N_2 gibi birbirine çok yakın büyüklükteki moleküller için de kullanılabilir. Laboratuar ölçekli uygulamalarda oldukça yüksek geçirgenlik değerlerine sahip bu membranlar, sert yapıları sayesinde yüksek basınç veya sıcaklık gibi elverişsiz koşullarda yapılan çalışmalarda polimerik membranlarda görülen plastikleşme moleküler elek membranlarında gerçekleşmez ve membranın kararlı yapısı bozulmaz. Günümüzde etkin olarak kullanılan en ince moleküler elek membranının kalınlığı polimerik membranda olduğu gibi yaklaşık 0,1 μm'dir. Kırılgan yapıları ve üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle bu membranların henüz ticari alanda kullanılması gerçekleşmemiştir (Koros ve Al-Juaied, 1995).



Şekil 2.6 Moleküler elek mekanizmasının şematik gösterimi (Shekhawat, 2003)

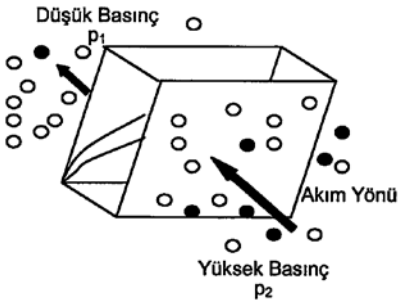
2.6.4 Çözünme-difüzyon mekanizması

Polimerik yoğun membranlarda gaz taşınımı, çözünme-difüzyon (solution-diffusion) modeli ile açıklanabilmektedir (Koros ve Fleming, 1993). Bu mekanizmada gaz önce yüksek basınç tarafında membran malzemesinde çözünür (membran malzemesi tarafından adsorplanır) ve daha sonra membran kesiti boyunca difüze olur. Bir konsantrasyon gradyeni boyunca difüze olan gaz düşük basınç tarafında membrandan desorplanır (Şekil 2.7). Kütle transfer hızı membranın iki tarafı arasındaki kimyasal potansiyel ya da konsantrasyon farkına bağlıdır (Mulder, 1991).

Çözünme difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanır:

a) Çözünme veya adsorpsiyon,

b) Hareketlilik veya difüzivite (Atalay vd.,2006).



Şekil 2.7 Çözünme-difüzyon ayırma yönteminin şematik gösterimi (Atalay vd., 2006)

Gaz ayırıcı polimerik membranlarda difüzyon ve çözünürlük, difüze olan gaz türlerinin molekül ağırlığı ile de orantılıdır. Gaz çözünürlüğü genellikle difüze olan gaz türlerinin molekül ağırlığı ile artar, fakat gaz geçirgenliği polimer camsı geçiş sıcaklığına (T_g) yaklaştığında çok az değişir. Diğer taraftan, penetrantın gaz difüzyonu camsı geçiş sıcaklığı altında penetrant molekül ağırlığının bir fonksiyonu olarak büyük ölçüde azalır. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde olan polimerlerde difüzyon çok hızlıdır ve penetrantın molekül ağırlığından daha az etkilenir. Böylece camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan membranlar, daha düşük

molekül ağırlıklı bileşenlerin geçmesine izin verir ve normal seçici gaz membranları olarak adlandırılırlar. Bunun aksine, camsı geçiş sıcaklığının üstündeki kauçuksu membranlar ters-seçicilik gösterir. Normal-seçici ve ters-seçici polimerik gaz membranlarında geçirgenlik, malzeme seçiciliğinin artmasıyla ya da azalmasıyla sürekli azalır (Robeson, 2008; Freeman, 1999).

Bir membranın ayırma özellikleri geçirgenlik katsayısı (P) ve seçicilik (α) ile tanımlanır. Membran içinde hareket edecek molekül sayısı çözünen molekül sayısına bağlı olduğundan geçirgenlik bu iki faktörün toplam etkisi tarafından belirlenir. A bileşeni için geçirgenlik (P_A), çözünürlüğün (S_A) ve difüzivitenin (D_A) bir fonksiyonudur ve Eşitlik (2.3)'teki gibi verilebilir:

$$P_A = D_A \times S_A \tag{2.3}$$

A ve B bileşenlerinden oluşan ideal bir ikili karışım için seçicilik (α_{AB}) ise, geçirgenlik katsayılarının oranı, bir başka deyişle, karışımdaki bileşenlerin difüzyon seçiciliği (D_A/D_B) ile çözünürlük seçiciliğinin (S_A/S_B) çarpımıdır (Eşitlik (2.4)).

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B}\frac{S_A}{S_B} \tag{2.4}$$

Membran içinde konsantrasyonun tek bir eksen (membran kalınlığı) boyunca değiştiği düşünülürse, gazın difüzyonu Eşitlik (2.5)'teki gibi yazılabilir.

$$\partial n_i = D\frac{\partial C_i}{\partial x} A \partial t \tag{2.5}$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte ∂n_i, ∂t kadar bir sürede x ekseni boyunca (membran kalınlığı) orijinden ∂x kadar uzakta, A alanından geçen *i* gazının mol miktarını ifade eder. Difüzyon katsayısının (D) membran kalınlığı boyunca değişmediği kabul edilirse, konsantrasyonun zamanla değişimi Eşitlik (2.6)'daki şekilde ifade edilebilir.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \tag{2.6}$$

Konsantrasyonun zamanla değişmediği yatışkın hal göz önüne alınırsa Eşitlik (2.7) elde edilir.

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0 \tag{2.7}$$

Kararlı haldeki durum konsantrasyonunun membran kalınlığı boyunca lineer şekilde artışının bir ifadesidir. Birim zamanda birim alandan geçen sabit kütle miktarı Eşitlik (2.8)'deki gibi verilir.

$$J = D\frac{dC_i}{dx} \tag{2.8}$$

olarak verilir. Yatışkın hal durumunda konsantrasyon değişimi lineer değil ise, difüzyon katsayısı konsantrasyonun bir fonksiyonu olup sabit değildir. Gazın membranlardan geçişi düşünüldüğünde, fazlar arasındaki sınır tabakaların etkileri de hesaba katılmalıdır.

Geçirgenlik ölçümü deneylerinde membranın iki tarafına uygulanan basınç farkından dolayı membranın düşük ve yüksek basınç taraflarındaki gaz konsantrasyonları (C_1 ve C_2) Henry Kanunu ile kısmi basınçlar (P_1, P_2) cinsinden Eşitlik (2.9) ve (2.10)'daki gibi ifade edilebilir.

$$C_1 = S_1 P_1 \tag{2.9}$$

$$C_2 = S_2 \cdot P_2 \tag{2.10}$$

Burada S_1 ve S_2 gazın düşük ve yüksek basınçlardaki çözünürlük katsayılarıdır. Eşitlik (2.9) ve (2.10), akıyı veren Eşitlik (2.8)'de yerine koyulduğunda, l kalınlığında bir membran için birim zamanda bir alandan geçen madde miktarı Eşitlik (2.11)'deki şekilde elde edilebilir.

$$N = D\frac{dC}{dx} = D\frac{(C_1 - C_2)}{l} = D \cdot S\frac{(P_1 - P_2)}{l} = P\frac{(P_1 - P_2)}{l} \tag{2.11}$$

Bu eşitlikte P, gazın membran içindeki geçirgenlik katsayısıdır.

2.6.5 Katkılı membranlarda gaz taşınımı (Maxwell modeli)

Gözeneksiz küresel inorganik dolgulu membranların gaz geçirgenlik özellikleri Maxwell modeliyle tahmin edilir. Geçirimsiz inorganik nano partiküllerin polimer matrisine katılmasıyla geçirgenliğin düşmesi beklenmektedir(Ahn, 2008). Bunun nedeni ise dolgu partiküllerinin diğer seyreltici fazla etkileşime geçmemesi ve özelliklerin bir fazdan diğerine etki etmemesi olarak açıklanmaktadır. Maxwell eşitliği gözenekli ve gözeneksiz tüm dolgular için dolgu maddesinin hacim fraksiyonuna bağlı olarak geliştirilip hesaplanabilmektedir. (Bernardo vd., 2009).

$$P_f = P_0 \cdot \left(\frac{1-\phi_f}{1+(\phi_f/2)} \right) \tag{2.12}$$

$$D_f = \frac{D}{\tau} \tag{2.13}$$

$$S_f = S_0 \cdot (1-\phi_f) \tag{2.14}$$

$$\tau = 1+(\phi_f/2) \tag{2.15}$$

Burada, P_f *ve* P_0 sırasıyla inorganik dolgulu polimer matrisinin ve saf polimerin geçirgenlik katsayılarıdır. ϕ_f, inorganik bileşenin hacim yüzdesidir, τ ile ifade edilen değer $1+(\phi_f/2)$ olup küresel partiküller için türetilmiştir. D_f ve S_f inorganik dolgulu membranın difüzyon ve çözünürlük katsayılarıdır. ϕ_f, silika miktarı hacim yüzdesi olarak Eşitlik 2.16'dan hesaplanır:

$$\varphi_f = \frac{w_f / \rho_f}{(w_p / \rho_p) + w_f / \rho_f} \tag{2.16}$$

*w*f ve *w*p sırasıyla dolgu maddesinin ve polimerin miktarlarını ifade eder. ρ_f ve ρ_p ise dolgu maddesinin polimerin yoğunluklarıdır. Maxwell modeli nano partiküllerin polimer matrisine katılmasıyla geçirgenliğin düştüğünü söylemektedir. Fakat birçok çalışma modelin tersi sonuçlar vermiştir. Örneğin PSf matrisine dumanlı silika nano partiküllerinin katılmasıyla geçirgenlik değerleri ölçümü yapılan bütün gazlar için artış göstermiştir (Ahn, 2008). Bunun nedeni yetersiz zincir paketlenmesinin sonucu serbest hacmin artışının yanı sıra polimer ve dolgu arasındaki fazla boşluk hacminin de var oluşudur (Bernardo vd., 2009). Maxwell modelinin deneysel sonuçlardan farklılık göstermesi polimer zincirleriyle nanopartiküllerin ve nano partiküller ile penetrantların ilişkilerinin ihmal edilmesidir. Nanokompozit membranların çoğunda bahsedilen etkileşimler penetrantın difüzyon ve çözünürlük özelliklerini etkileyecek derecede güçlüdürler (Cong vd., 2006).

2.7 Gaz Geçirgenliği Ölçüm Yöntemleri

Geçirgenlik, membran üzerinde olan kütle akısı ile orantılı olduğundan, belirlenmesi için kütle akısının bilinmesi gerekmektedir. Akı, membrandan taşınan maddenin gaz ya da sıvı olmasına göre değişik şekillerde belirlenebilir.

Gazlar için geçirgenlik ölçümü değişik yöntemlerle yapılabilir. En çok kullanılan yöntemlerden üç tanesi şunlardır:

1. Sabit basınç değişken hacim yöntemi
2. Sabit hacim, değişken basınç yöntemi
3. Değişken konsantrasyon yöntemi

Birinci yöntem, pratikte uygulanması zor olduğundan daha az tercih edilen bir yöntemdir. Üçüncü yöntem, bahsedilen yöntemler arasında en karmaşık yapıya sahip sistemdir. Bu nedenle en çok kullanılan yöntem sabit hacim, değişken basınç yöntemidir. Bu tez çalışmasında da gaz geçirgenlik ölçümlerinde sabit hacim, değişken basınç yöntemi kullanılmıştır (Pye, vd., 1976).

2.7.1 Sabit basınç, değişken hacim yöntemi

Bir membran hücresinin iki tarafı arasında sabit bir basınç farkı uygulandığında membranın bir tarafından diğer tarafına bir gaz geçişi meydana gelir. Söz konusu bu geçiş sonucu membranın çıkış tarafında sabit basınçta gaz hacmi artacaktır. Meydana gelen bu hacim artışının zamana bağlı değişiminden yararlanarak geçen gaz miktarı ve geçirgenlik bulunabilir. Bu yöntemde gazın çıkış kısmında genellikle atmosferik basınç uygulanır (Bülbül,1994).

2.7.2 Değişken konsantrasyon yöntemi

Gerek saf gazların gerekse gaz karışımlarının geçirgenlikleri bu yöntem ile ölçülebilmektedir. Bu yöntemde bir veya birden fazla bileşen içeren Helyum (He) gibi bir taşıyıcı gaz membranın giriş tarafına beslenir. Membran hücresinin çıkış akımı tarafına beslenen inert bir gaz ile membrandan geçen gaz sürüklenerek çıkış akımına seri bağlanmış bir gaz kromotografi cihazına gönderilir ve gaz miktarı bulunur (Koros ve Chern, 1987; Obrein, 1986; Pye, 1976).

2.7.3 Sabit hacim, değişken basınç yöntemi

Gaz geçirgenlik ölçümlerinde en hızlı ve en güvenilir yöntemdir. Bir membran hücresinde membranın ürün tarafında vakum uygulanarak yaratılan basınç farkı ile membrandan gaz geçişi sağlanır ve ürün tarafında, kalibre edilmiş sabit hacimli bir hazne içerisinde toplanan gaz, basınç artışına neden olur. Sabit hacimdeki basınç artışı zamana karşı izlenerek akış

miktarı belirlenir. Bu yöntemde, geçirgenlik katsayısı iki yolla hesaplanabilir. Bunlardan birincisi difüzyon katsayısının da aynı çalışmada hesaplanabildiği yatışkın olmayan hal (time-lag) yöntemi, diğeri ise yalnızca geçirgenliğin hesaplandığı yatışkın hal yöntemidir.

2.7.3.1 Yatışkın olmayan hal yöntemi

Bu yöntem difüzyon katsayısını sabit kabul eden sistemler için çok uygundur. Bir deney yapılarak hem geçirgenlik hem de difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Time-lag, bir gazın bir malzemeden geçişi sırasında yatışkın hal difüzyonuna ulaşması için geçmesi gereken zaman olarak ifade edilmektedir. Bir gazın membran malzemesi tarafından adsorplanması, difüzyon ile membran içerisinde taşınımı ve desorplanması malzeme cinsine bağlı olarak değişen sürelerde gerçekleşir. Yatışkın olmayan hal difüzyonunda, membran kalınlığı boyunca gaz konsantrasyonu zamanla artar ve bir süre sonra membran içerisindeki konsantrasyon dağılımı zamana göre sabit hale gelir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi yatışkın hale ulaşıldığı zaman ürün tarafı basıncının zaman ile değişim grafiği çizildiğinde basıncın, zamanın doğrusal bir fonksiyonu olduğu görülür. Yatışkın hali gösteren bu doğrunun zaman eksenine ekstrapolasyonu ile ekseni kestiği zaman değeri time-lag olarak adlandırılır. Bu yatışkın hale ulaşma zamanı (time-lag), difüzyon katsayısına bağlı olarak eşitlik (2.17)'deki gibi ifade edilir (Koros ve Chern, 1987).

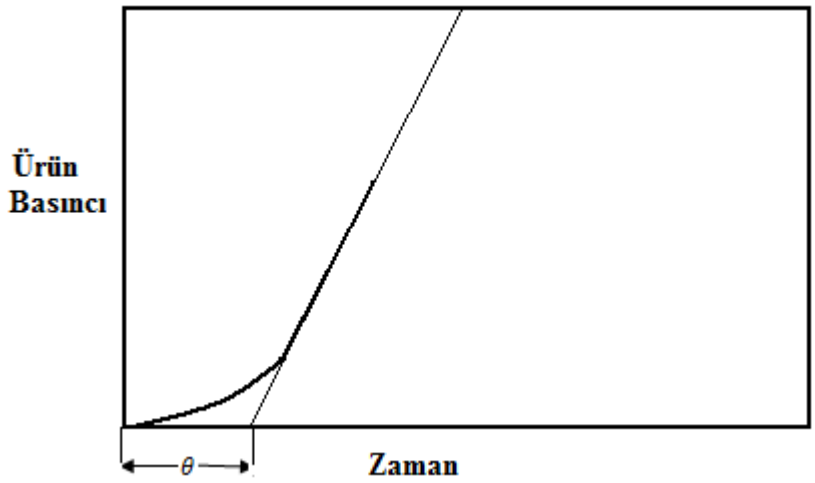
$$\theta = \frac{l^2}{6D} \tag{2.17}$$

θ : Yatışkın hale ulaşma zamanı (saniye)

l : Membran kalınlığı (cm)

D : Difüzyon katsayısı

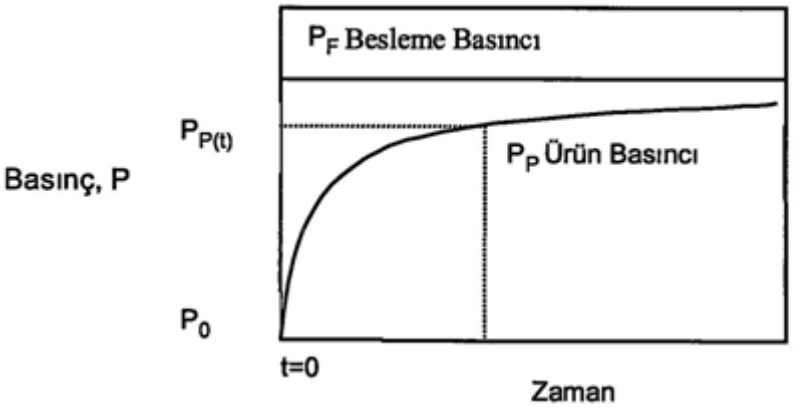
Time-lag zamanı deneysel olarak belirlendiğinde difüzyon katsayısı da Eşitlik (2.17)'den hesaplanabilir. Yatışkın halde elde edilen doğrunun eğiminden ise akı ve geçirgenlik hesaplanabilir (Bülbül, 1994).



Şekil 2.8 Yatışkın olmayan hal (time-lag) yönteminde çıkış akımı basıncının zamana göre değişimi (Bülbül,1994)

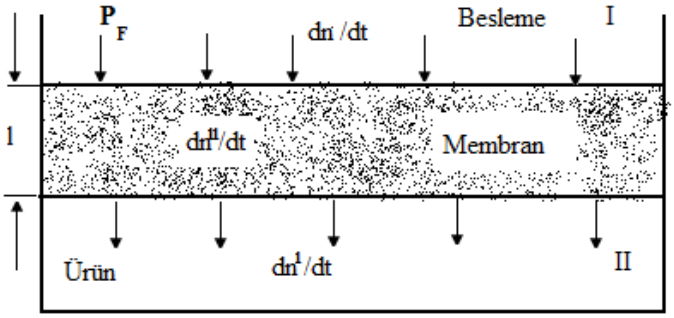
2.7.3.2 Yatışkın hal yöntemi

Uygulama açısından yatışkın olmayan hal yöntemine çok benzen bu yöntemde önemli olan gazın yatışkın akış haline ulaşmış olmasıdır. Uygulanan basınç farkı ile gazın ürün tarafına akışı sağlanır. Ürün tarafında kalibre edilmiş sabit hacimli haznedeki gaz basıncı artış miktarının zamanla doğrusal olarak değiştiği yatışkın hal basınç-zaman ilişkisinden eğim hesaplanır (Şekil 2.9). Hesaplanan bu eğim kullanılarak geçirgenlik katsayısı bulunabilir.



Şekil 2.9 Yatışkın hal yönteminde ürün basıncı-zaman ilişkisi (Bülbül, 1994)

Bu çalışmada yatışkın hal yöntemi ile saf gazlar için membranların geçirgenlik katsayıları ölçülmüştür. Genel olarak bir membranda gaz geçişi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Sabit basınçta gaz besleme (I) tarafından verilirse, düşük basınçta bulunan ürün (II) tarafındaki sabit hacime gaz geçişi gerçekleşir.



Şekil 2.10 Membran gaz geçiş modeli (Bülbül, 1994)

Şekil 2.10'daki sistem göz önüne alınırsa membran üzerinden olan akış yatışkın hale ulaştığında besleme tarafından giren akım, ürün tarafından çıkan akım ile membranda çözünen akımın toplamına eşit olur (Eşitlik (2.18)).

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn'}{dt} + \frac{dn''}{dt} \tag{2.18}$$

Burada; dn/dt, dn′/dt ve dn″/dt sırasıyla birim zamanda membrana giren, membrandan çıkan (ürün) ve membran içerisinde çözünen gaz miktarlarını ifade eder. Membrana giren gaz miktarı (dn/dt), yatışkın halde eşitlik (2.19)'teki gibi ifade edilir.

$$\frac{dn}{dt} = \frac{P}{l} A(P_f - P) \tag{2.19}$$

P : Geçirgenlik katsayısı
l : Membran kalınlığı
A : Gaz geçişinin olduğu membran alanı
P_f : Besleme tarafı basıncı
P : Herhangi bir zamanda ürün tarafı basıncı

İdeal gaz kanunu kullanılarak membranın çıkış tarafındaki gaz ürün miktarı bulunabilir. Çıkış akımı tarafında yöntemde belirtilen sabit hacim söz konusu olduğundan gaz miktarındaki değişim basınç değişimine bağlıdır. Bundan yararlanarak çıkış akımı Eşitlik (2.20)'daki gibi ifade edilir.

$$\frac{dn'}{dt} = \frac{dP}{dt}\frac{V}{RT} \tag{2.20}$$

dP/dt : Ürün tarafındaki basıncın zamana göre değişimi
V : Sabit ürün tarafı hacmi
T : Sıcaklık
R : İdeal gaz sabiti

Membran içerisinde çözünen gaz miktarı da Henry Kanunu'ndan ortalama basınç kullanılarak Eşitlik (2.21) yardımıyla Eşitlik (2.22) şeklinde ifade edilebilir.

$$n'' = SAl\frac{P_f + P}{2} \tag{2.21}$$

$$\frac{dn''}{dt} = \frac{dP}{dt}\frac{SAl}{2} \tag{2.22}$$

S : Henry kanunundaki çözünürlük sabiti

Elde edilen Eşitlik (2.19), (2.20) ve (2.22), Eşitlik (2.18)'de yerlerine yerleştirilirse içinde geçirgenliğin ve çözünürlüğün de olduğu Eşitlik (2.23) elde edilir.

$$\frac{dP}{(P_f - P)} = \left[\frac{\frac{V}{RT} + \frac{SAl}{2}}{\frac{PA}{l}}\right]^{-1} dt \tag{2.23}$$

Eşitlik (2.23)'de sabitlerden oluşan kısım Eşitlik (2.20)'deki şekilde adlandırılırsa ve t=0'da P=0 başlangıç koşulu ile Eşitlik (2.23) integre edilirse basıncı zamana bağlayan Eşitlik (2.25) elde edilir.

$$\tau = \left[\frac{\frac{V}{RT} + \frac{SAl}{2}}{\frac{PA}{l}}\right]^{-1} \tag{2.24}$$

$$P = P_f(1 - e^{-t/\tau}) \tag{2.25}$$

Gazın membran içerisindeki çözünürlüğü V/RT terimi yanında ihmal edilebilecek kadar küçükse Eşitlik (2.26) yazılabilir.

$$\tau = \frac{V/RT}{PA/l} \tag{2.26}$$

Eşitlik (2.23), $t=t_0$'da $P=P_0$ değeri kullanılarak tekrar düzenlenirse geçirgenlik katsayısı basınç değişimine göre Eşitlik (2.27)'deki şekilde ifade edilebilir. Bu eşitlikte $\ln[(P_f-P_0)/(P_f-P)]$ ifadesi $(t-t_0)$'ın bir fonksiyonu olarak grafik çizilirse bir doğru elde edilir ve geçirgenlik katsayısı bu doğrunun eğiminden hesaplanabilir.

$$P = \frac{Vl}{ART(t - t_0)} \ln \frac{(P_f - P_0)}{(P_f - P)} \tag{2.27}$$

Kesitinde farklılık olmayan yoğun ve/veya dolgulu homojen membranların karakterizasyonu için geçirgenlik katsayısı kullanılmaktadır ve birimi "Barrer"dir. Barrer SI birim sisteminde yukarıdaki hesaplamaların doğrultusunda Eşitlik (2.28) şeklinde ifade edilmektedir.

$$Barrer = 10^{-10} \frac{cm^3.(STP).cm}{cm^2.s.cmHg} \tag{2.28}$$

3. GAZ AYIRMA PROSESLERİNDE KULLANILAN MEMBRANLAR

3.1 Polimerik Membranlar

Gaz ayırma sistemlerinde genellikle polimerik membranlar tercih edilmektedir. Polimerik gaz ayırma membranlarının ayırma prensibine Bölüm 2'de değinilmiştir.

Çizelge 3.1 Gaz ayırma membranları için materyaller (Nunes ve Peinemann, 2006)

Organik polimerler	**İnorganik Maddeler**
Polisülfon, polietersülfon	Karbon moleküler elek
Selüloz asetat	Nano gözenekli karbon
Poliimid, polieterimid	Zeolit
Polikarbonat	Ultramikro gözenekli amorf silika
Polifenilenoksit	Paladyum alaşımları
Polimetilpenten	Polietilen glikol
Polidimetilsiloksan	
Poliviniltrimetilsilan	

Son yıllarda polimerik membranların gaz geçirgenliği ve seçiciliğinin kontrolü, yeni membran ayırma proseslerinin gelişimi ve ekonomik bakımdan ilerlemelerinden dolayı büyük öneme sahip olmuştur. Geliştirilen membranlarda, membran materyalinin yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip olmasının yanı sıra yüksek ısıl ve mekaniksel dayanıklılığa da sahip olması istenmektedir. Bu çalışmalar sonucunda poliamid, polisülfon, polikarbonat ve poliimid gibi yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerler önem kazanmıştır (Şafak, 2003). Çizelge 3.1'de yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip bazı organik polimerler ve inorganik maddeler listelenmiştir.

CO_2 çoğu polimerde kolayca çözünebilen bir asidik gazdır. CO_2'nin bu özelliğinin CO_2 tercihli taşınım yapan membranların geliştirilmesinde avantaj olarak kullanılması gerekmektedir. Etilen oksit segmentlerini içeren polimer ve kopolimerler yüksek seçicilik ve geçirgenlik dengesinin sağlanmasında araştırmışlardır. Ortamda reaktif uçlar varsa polimer içersindeki CO_2 çözünürlüğü bu durumdan çabuk etkilenmektedir. Gaz ve polimer arasında tersinir bir reaksiyonun meydana gelmesiyle taşınım olayı da kolaylaşmaktadır. CO_2 için primer ve sekonder aminler reaktif gruplar için güzel örneklerdir. Elektron fazlası olan azot

Lewis bazı gibi davranarak CO_2 ile etkileşime girer. Bu durumda aşağıda verilen tersinir reaksiyonların meydana gelmesi mümkündür:

Primer amin: $2RNH_2 + CO_2 \leftrightarrow RNHCO_2^-$

$(karbamat) + RNH_3^+$

Sekonder amin: $2R_2NH + CO_2 \leftrightarrow R_2NCO_2^-$

$(karbamat) + R_2NH_2^+$

Polivinilamin için yüksek CO_2/N_2 seçiciliğin sağlandığı çalışmalar mevcuttur. Polietilenaminle yapılan çalışmalar ise uzun yıllardır tercihli CO_2 taşınımı üzerine sürmektedir.

Kuru ortamda tersiyer aminlerin CO_2 ile reaksiyonu meydana gelmemektedir. Sulu ortamda tersinir reaksiyonun meydana gelmesi mümkün olmaktadır bu da membranın tersiyer aminle reaksiyonunun çevrenin nemine bağlı olmasına neden olmaktadır.

Tersiyer amin: $R_3N + H_2O + CO_2 \leftrightarrow R_3NH^+ + HCO_3^-$

Fakat tersiyer aminlerdeki etkileşen grupların polimerdeki CO_2 çözünürlüğünü tetiklemesi her zaman mümkün olmamaktadır. Amin grupları arasındaki kendiliğinden etkileşim CO_2 ile kısmi etkileşime göre daha güçlü olmaktadır (Shishatskiy vd., 2010).

1993 yılında yapılan çalışmada Duval ve arkadaşları tarafından karbon moleküler elek, silikalit-1, 13X, KY ve A zeolitleri gibi mikrogözenekli adsorbanların polimerik membranlara katılması ile gaz ayırma özelliklerinin geliştirilmesini amaçlamıştır. Silikalit-1, 13X ve KY'nin EPDM polimerine katıldığında adsorban hacim fraksiyonunun artışı ile CO_2/CH_4 seçiciliğinin ve geçirgenliğin arttığını, zeolit 5A katılmasının seçiciliği değiştirmeden geçirgenliği düşürdüğünü ve silikalit-1 katkısının ise saf membrana kıyasla O_2 ideal seçiciliğini arttırdığını rapor etmişlerdir. Diğer bazı çalışmalarda çeşitli polimerlere aktif karbon ilave ederek elde edilen membranlarda toluen/metanol karışımının pervaporasyonunu incelenmiş ve toluenin seçiciliğinde ve toplam akıda bir artış olduğu belirtilmiştir (Duval vd., 1993).

Farklı molekül ağırlığına sahip ince poliimid membranların farklı basınçlardaki gaz geçirme özelliklerini incelendiğinde, N_2, CH_4 ve O_2 için yapılan testlerde hemen hemen sabit değerler bulunurken CO_2 için yüksek basınçlarda membranın CO_2 tarafından plastikleştiği görülmüştür. Floro dianhidritten elde edilen polimidin CO_2 tarafından plastikleştirilmesi CF_3

gruplarının hareketliliğini sağlar bu da poliimidin bağlanma yapısını bozar. Diğer taraftan yüksek molekül ağırlığına sahip membranda 1 atm'e kadar CO_2 geçirgenliğinin sabit olduğu görülmüştür. Bu da molekül ağırlığının CO_2 geçirgenliği üzerine büyük etkisi olduğunu göstermektedir (Mikawa vd., 2002).

Membran morfolojisi ve asimetrik poli(2,6,-toluen-2,2-bis((dikarboksifenil) hekzafloropropandiimid) (6FDA-2,6-DAT) içi boş lif (hollow fiber) membranların hava ve CO_2/CH_4 uygulamaları için gaz ayırma performansları üzerine proses koşulları, reoloji ve bileşimin etkisin iki farklı karışım hazırlanarak incelenmiştir. Biri karışım, NMP içerisinde ikili bir sistem diğeri ise NMP ve etanol karışımı içindeki üçlü bir sistemdir. Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar, kesme geriliminin kesit morfolojisini, yüzeyi ve ayırma performansını önemli derecede değiştirdiğini göstermiştir. Değişimin derecesi oldukça yüksek viskoziteye sahip ikili sistemde etanol içerikli üçlü isteme göre daha fazla olmuştur. 6FDA-2,6-DAT/NMP sisteminde, hem O_2, N_2, CO_2 ve CH_4 geçirgenlikleri hem de O_2/N_2, CO_2/CH_4 seçicilikleri kesme oranının artmasıyla azalmıştır. 6FDA-2,6-DAT/NMP/EtOH sistemi için de diğer sistemle benzer olarak bütün ölçüm gazlarının geçirgenlikleri, kesmenin oryantasyonu arttırması nedeniyle, kesme oranının artmasıyla azalmıştır. Fakat ikili sistemden farklı olarak CO_2/CH_4 seçiciliği kesme oranın artmasıyla artmıştır. Seçicilik eğiliminin iki sistemde farklı olmasının nedeni olarak üçlü sistemdeki etanolun katılması görülmüştür. Etanol, kötü çözücü (non solvent) katkısı olarak aynı kesme oranında lifler açısından üçlü sistemin ikili sisteme göre daha az yoğun yüzey kalınlığına sahip olmasına ve faz dönüşüm prosesi süresince gerilimin düşmesine neden olmuştur (Ren vd., 2002).

İçi boş lif (hollow fiber) membran üretim prosesinin basitleştirilmesi ve CO_2/CH_4 ayrımı için 6FDA-2,6-DAT membranların uygulanabilirliğinin ispatlanması amacıyla çok daha basit proses koşullarıyla yeni bir polimer ve bir çözücü sistemi (6FDA-2,6-DAT/NMP) geliştirilmiştir. Geliştirilen 6FDA-2,6-DAT içi boş lif (hollow fiber) membranlar kullanılarak saf ve karışım gazlar ile çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar, 6FDA-2,6-DAT asimetrik kompozit içi boş lif (hollow fiber) membranların CO_2 tarafından plastikleştirilmesine çok fazla eğilimi olduğunu ve fiziksel yaşlanmaya maruz kaldığını göstermiştir (Cao vd., 2002).

Vu ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları çalışmada, safsızlık olarak toluen (70 ppm) buharının olduğu % 10 CO_2 ve % 90 CH_4 içeren gaz beslemesinin katkılı matris membran filmlerindeki geçirgenlik özelliklerini incelemişlerdir. Matrimid-CMS (Matrimid-karbon moleküler elek) katkılı matris film (hacimce % 19 CMS), 500 psia'da 60 saatin üzerinde bir

süre için % 10 CO_2/% 90 CH_4/70 ppm toluen içerikli bir gaz beslemesine maruz bırakılmıştır. Aynı deneyler karşılaştırma amaçlı olarak saf Matrimid polimer filmleri içinde tekrarlanmıştır. Kısa süreli çalışmalarda görülmüştür ki hem saf Matrimid filmler hem de katkılı matris Matrimid-CMS filmler düşük toluen konsantrasyonunda sabit özellikler göstermektedirler. Matrimid-CMS katkılı matris filmler CO_2/CH_4 seçiciliğini saf Matrimid matris filme göre artırmışlardır (yaklaşık % 13). Hem saf Matrimid polimer film hem de katkılı matris film için kısa süreliğine CO_2/CH_4 ikili karışımlarının geçirgenlikleri benzer sabit kararlı hal göstermiştir. Saf Matrimid polimer film için üçlü karışımda CO_2 geçirgenliği bir miktar daha düşük bulunmuştur. Diğer yandan, yaklaşık 60 saat sonra sabit hale gelen katkılı matris membranın, toluen safsızlığında kararlı hale gelme süresinin uzadığı görülmüştür.

CO_2 ve CH_4'ün soğurma-geçirgenlik özellikleri ve yapı özellikleriyle ilişkisinin araştırılması amacıyla polisülfon (PSf) ve dimetillenmiş polisülfon (DMPSf) için ölçüm yapılmıştır. DMPSf sübstitüye metil grubunun PSf'ye bağlanmasıyla sentezlenmiştir. Polisülfonun iletim özelliklerine çalışma basıncının etkisi araştırılmıştır. CO_2 ve CH_4 karışımının (CO_2/CH_4=57.5/42.5 % hacim) geçirgenlik özellikleri ölçümlenerek saf gazlarla karşılaştırılmıştır. CO_2 ve CH_4'ün geçirgenlik katsayıları basıncın artmasıyla azalmıştır ve saf olan gazlara göre ikili gaz karışımlarının geçirgenlik katsayılarının daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, CO_2 ve CH_4 arasındaki rekabet etkisiyle ilişkilendirilmiştir. Dimetillenmiş polisülfonun serbest hacmi polisülfona göre daha düşüktür ve dimetillenmiş polisülfon, polisülfondan daha düşük geçirgenlik katsayısına ve CO_2/CH_4 için daha yüksek seçiciliğe sahiptir. PSf ve DMPSf'nun geçirgenlik ve ayırma faktörleri difüzivite ve difüzivite seçiciliğindeki farklara bağlıdır (Kim vd., 1997).

Chenar ve arkadaşları (2008), CO_2/CH_4 ayrımının gerçekleştirilebilmesi için iki aşamalı membran sistemi tasarlamışlardır. Bu amaçla ticari olarak satılan iki içi boş lif kullanılmıştır. Bunlar polifenilen oksit (PPO) ve Cardo-tipi poliimiddir (PI). PPO yüksek derecede geçirgenliğe ve orta derecede seçiciliğe sahipken, PI yüksek derecede seçiciliğe ve orta derecede geçirgenliğe sahiptir. Bu çalışmada, ilk kademeden geçen kısımda CO_2 içeriği bakımından zengin fakat azımsanmayacak miktarda da metan içeren gaz karışımı kullanılmıştır. Belirtilen kısım ikinci kademeye girerek metan içeriği geri kazanılmıştır. Tek ve iki kademeli sistemlerin karşılaştırmaları metan kaybına göre ve membrandan geçemeyen CO_2 için ikinci kademede uygulanması gereken basınç miktarına göre yapılmıştır. Buna göre,

metan kaybının en az olduğu durum her iki aşamada da PI kullanıldığı zamandır. Bununla beraber her iki aşamada PPO kullanıldığında ise gerekli membran alanı en aza inmektedir. Ancak bu durumda metan kaybı en yüksek seviyeye çıkmaktadır. Bu yüzden sistemde en az metan kaybı ve en küçük membran alanını sağlayabilmek amacıyla ilk kademede PI ikinci kademede PPO kullanılmıştır. Tek kademeli PPO ve Cardo tipi PI membran sistemleri karşılaştırıldığında yüksek seçiciliğe sahip PI ile metan kaybı daha az olmasına rağmen PPO'e göre daha fazla membran yüzeyi gerektirmektedir. Tek kademeli ve iki kademeli sistemler karşılaştırıldığında ise iki kademeli sistemde metan kaybının daha az olduğu görülmüştür. PI-PI iki kademeli membran sistemi PI-PPO sistemiyle hemen hemen aynı metan kaybına ve ürün kalitesine sahipken PI-PPO sistemi daha az tekrar sıkıştırma (rekompresyon) masrafı gerektirmiştir.

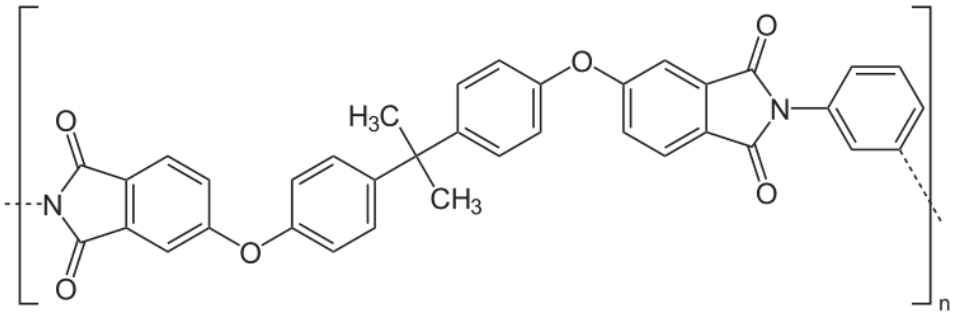
2006 yılında Sridhar ve arkadaşları, poli(eter-blok-amid) (Pebax-1657) kompozit membranını, ultra gözenekli PVDF substratının çözelti dökümü ve çözücü evaporasyonu ile hazırlamışlardır. Membran, % 2'lik 2,4-toluen diizosiyanat (TDI)'ın hekzandaki çözeltisi kullanılarak çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlanmanın olup olmadığı ise saf suda absorpsiyon çalışmaları ile incelenmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş membranların morfolojik çalışması taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Moleküller arası etkileşimin ve ayırma mekanizmasının anlaşılabilmesi için XRD kullanılmıştır. Membranların ısıl kararlılıkları ise DSC kullanılarak incelenmiştir. Modifiye edilmemiş Pebax-1657 kullanılarak membranın ayrı ayrı CO_2 ve CH_4 geçirgenlikleri ve ideal seçicilikleri belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca PEBAX-2533 membranı ile karşılaştırma da yapılmıştır. Basınç 10 ile 40 kg/cm^2 arasında değiştiğinde modifiye edilmemiş Pebax-1657 için geçirgenlik ve ideal seçicilik 3.0-4.8 GPU ve seçiciliği 18-25 arasında bulunmuştur. Çapraz bağlanma süresi 5 dakika olan Pebax-1657 membranının ise geçirgenliği 0.6-0.9 GPU bulunurken seçiciliği 38-47 olmuştur. Çalışmada sabit basınçta çapraz bağlanma süresinin (0-60 dakika) ve ikili besleme karışımının (% 5-20 CO_2) membranın performansı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Pebax-1657 CO_2 ve CH_4 ayrımı için başarılı bulunmuştur. Çalışma, CO_2/CH_4 ayrımı için çapraz bağlı Pebax-1657 membranının kullanılabileceğini göstermiştir. Pebax-1657 içerisinde daha fazla oranda rijit poliamid blokları kullanılması durumunda membran daha seçici olmaktadır ancak geçirgenliği Pebax-2533'e göre daha düşük olmuştur. Çapraz bağlanma beklendiği gibi TDI'ın karbonil grupları ile Pebax'ın polieter segmentlerindeki hidroksil grupları arasında meydana gelmiştir. Absorpsiyon çalışmaları TDI ve Pebax-1657 arasındaki çapraz bağlanmayı doğrulamıştır. Membranın çapraz bağlanma süresi değiştirilerek elde

edilen membranlar geçirgenlik ölçümlerine ve mekanik dayanım analizlerine tabi tutulmuştur. Çapraz bağlanma süresi ideal olarak 5 dakika bulunmuştur. SEM görüntüleri homojenliğin sağlandığını göstermektedir ve Pebax tabakasının gözenekli PVDF substratının içerisine yayıldığı anlaşılmıştır. Besleme basıncının arttırılması ile CO_2 emilimi de artmaktadır ki bu da seçiciliği iyileştirmiştir. Sonuç olarak, çapraz bağlı Pebax düşük geçirgenliğe sahip olmasına rağmen modifiye edilmemiş Pebax'a göre daha yüksek seçiciliğe sahip olduğu bulunmuştur.

Yapılan farklı bir çalışmada, dolgulu taşıyıcı hollow fiber membranların üretilmesi amacıyla seçici tabaka olarak polivinilamin (PVAm), alt tabaka olarak polisülfon ultrafiltrasyon membranı tercih edilmiştir. Yeni geliştirilen suda çözünebilen ve CO_2'in iletimini kolaylaştıran PVAm malzemesi sentezlenmiştir. Kaplama çözeltisindeki PVAm'nin konsantrasyonunun, kaplama sayısının, sülfürik asit ve glutaraldehitin çapraz bağlanmasının kompozit membranlarda CO_2 geçirgenlik oranına ve CO_2/CH_4 seçiciliğine etkisi araştırılmıştır. PVAm konsantrasyonu ve kaplama sayısı arttıkça, CO_2/CH_4 seçiciliği artmış fakat CO_2 geçirgenliği azalmıştır. Membranlar, glutaraldehit ya da sülfürik asit ile çapraz bağlandığında daha yüksek CO_2/CH_4 seçiciliğine sahip olurken CO_2 geçirgenlik oranı daha düşük çıkmaktadır. Saf besleme gazları için, kompozit hollow fiber membranlar ağırlıkça % 2'lik PVAm çözeltisiyle iki defa kaplanmış olup asit çözeltisi ve glutaraldehit ile çapraz bağlanmıştır. Sonuç olarak, 96 cm-Hg ve 298 K'deki gaz beslemesi için CO_2/CH_4 seçiciliği 206 ve saf CO_2'nin geçirgenliği $3.99x10^{-6}$ $cm^3cm^{-2}s^{-1}cmHg^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Test işlemlerinin yapıldığı 6 gün boyunca membranların performans kararlılığı hacimce % 50/50 oranında CO_2/CH_4 beslemesi için oldukça iyi bulunmuştur. Kararlı hal geçirgenlik değeri CO_2 için $3.0x10^{-6}cm^3cm^{-2}s^{-1}cmHg^{-1}$ ve CO_2/CH_4 için karalı hal seçicilik değeri 53 olarak hesaplanmıştır (Dong vd., 2006).

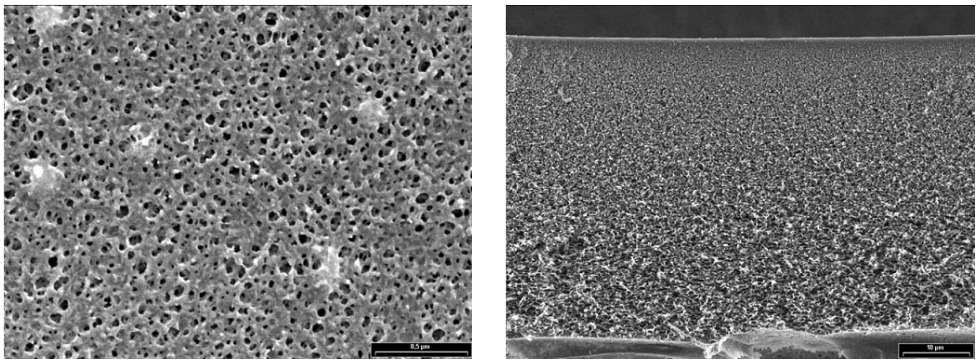
3.1.1 Polieterimid

Polieterimid (PEI), T_g değeri yaklaşık 217ºC olan amorf bir polimerdir (Şekil 3.1). Bu nedenle, poliviniliden florür (PVDF)'den daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmektedir ve yüksek mekanik dirence sahip olmasıyla bilinmektedir. Kimyasal kararlılığı selülozik polimerlere göre daha yüksek olmasına rağmen PDVF'den daha düşüktür (Nunes ve Peinemann, 2006).



Şekil 3.1 Polieterimidin kimyasal yapısı (Nunes ve Peinemann, 2006)

Membran hazırlamada kullanılan çözücüler ve çözücü karışımlarının bileşiminin değiştirilmesi ile elde edilen PEI çözeltilerinden çözücünün ayrılması sonucunda oluşan gözenekli asimetrik membran yapıları farklılık göstermektedir. Ticari olarak tercih edilen polieterimid General Electric (GE) tarafından üretilen Ultem 1000'dir. Asimetrik PEI'ler genellikle ultrafiltrasyon membranlarında ya da kompozit membranlarda destek tabaka için kullanılmaktadır ve Şekil 3.2'de görüldüğü gibi PEI membranlar gözenek boyutu küçük olan yoğun gözenekli bir yapıya sahiptir (Nunes ve Peinneman, 2006).



(a) (b)

Şekil 3.2 PEI membranın (a) yüzey ve (b) kesit alanı SEM görüntüleri (Nunes ve Peinemann, 2006)

İstenen membran özelliklerinin sağlanması amacıyla PEI'in diğer polimerler ile karışımları hazırlanmaktadır. Polimerler arası uyum sağlanarak süngerimsi yapının artması ve silindirik yapılı boşlukların bertaraf edilmesi sağlanmaktadır. Yüksek basınç ve hidrokarbon atmosferinde işlem yapılarak membranların sıkıştırma dayanımını arttırmak mümkündür. Asimetrik gözenekli membranların hazırlanması için PEI ile Matrimid karışımı, içi boş lif membranlarda gaz geçirgenliğinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır (Nunes, Peinemann, 2006).

Çizelge 3.2'de gaz geçirgenlik alanında kullanılan bazı polimerlerin çeşitli gazlara karşı geçirgenlikleri verilmiştir. Buna göre, CO_2/CH_4 için gaz geçirgenlik değerleri saf gazlar için düşük olmasına karşın, seçicilik değerleri diğer mühendislik termoplastikleri ile kıyaslanabilir durumdadır.

Çizelge 3.2 Gaz ayrımında kullanılan polimerlerin gaz geçirgenlikleri (Nunes ve Peinemann, 2006)

Polimerler	**Geçirgenlik 30 °C (Barrer*)**					**Seçicilik**
	H_2	N_2	O_2	CH_4	CO_2	($\alpha_{CO2/CH4}$)
Selüloz Asetat	2.63	0.21	0.59	0.21	6.3	30
Etil Selüloz	87	3.2	11	19	26.5	1.39
Polikarbonat		0.18	1.36	0.13	4.23	32.54
Polidimetilsiloksan	550	250	500	800	2700	3.375
Poliimid (Matrimid)	28.1	0.32	2.13	0.25	10.7	42.8
Polimetilpenten	125	6.7	27	14.9	84.6	37.71
Polifenilenoksit	113	3.81	16.8	11	75.8	5.75
Polisülfon	14	0.25	1.4	0.25	5.6	6.89
Polieterimid	7.8	0.047	0.4	0.035	1.32	22.4

*** 1 Barrer = 10^{-10} cm^3(STP) cm/cm^2s cmHg**

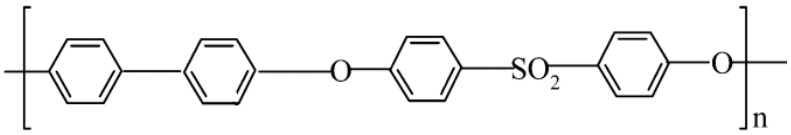
Staudt-Bickel ve Koros (1999), gaz geçirgenliğinde kayıp olmadan seçiciliği yükseltmek için çapraz bağlanmış ve doğrusal poliimidler sentezleyerek, CO_2'nin plastikleştirici etkisini azaltmayı amaçlamışlardır. Denemelerden –COOH gruplarının etilen glikol ile çapraz bağlanması sonucu oluşan poliimid membranlarla 35 atm basınca kadar saf CO_2'nin plastikleştirme etkisi göstermediği belirlenmiştir. Çapraz bağlanma derecesinin artması ile CO_2/CH_4 seçiciliğinin arttığı görülmüştür. Kimyasal çapraz bağlanma metodu ile elde edilen poliimidlerin CO_2/CH_4 ayrımı CO_2 geçirgenliğinde önemli bir kayıp olmadan iyileştirilmiştir.

Matsuyama (1999), polieterimid (PEI)/poli(vinil alkol) (PVA) karışım membranları üzerine çalışmıştır. Polimerik taşıyıcı PEI-PVA zincirleri ile birbirine dolanarak karışım membran içerisinde tutulmuştur. Besleme gazındaki CO_2'nin kısmi basıncının artmasıyla N_2 geçirgenliği sabit kalmasına rağmen CO_2 geçirgenliği azalmıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak CO_2'nin kolaylaştırılmış iletim mekanizmasıyla iletildiği ispatlanmıştır. Karışım membranı

içindeki PEI'in ağırlıkça yüzdesinin geçirgenliğe ve seçiciliğe etkisi araştırılmıştır. Buna göre, PEI ağırlık yüzdesinin artmasıyla birlikte CO_2'nin seçiciliği N_2'nin üstünde bir maksimum gösterirken, CO_2 ve N_2 geçirgenlikleri de artmaktadır. Bunun nedeninin PEI yüzdesinin artmasıyla membranın şişkinliğinin de artması olarak gösterilmiştir. Seçicilik, membranın ısıl işlem sıcaklığının artmasıyla önemli biçimde artmıştır. En yüksek seçicilik 160 ºC'de CO_2'nin kısmi basıncının 0.065 atm olduğu durumda 230 olarak elde edilmiştir.

3.1.2 Polifenilsülfon

Polifenilsülfon (PPSf), genellikle hızlı prototip ve hızlı üretim (doğrudan dijital imalat) uygulamalarında kullanılan kalıplanabilir bir termoplastik türüdür. Isıl ve kimyasal dayanımı yüksek bir malzemedir ve genellikle otomotiv ve havacılık sektörlerinde kullanılır. Ticari adı ise Radel R'dir [3]. Polifenilsülfonun yapısı Şekil 3.3'te gösterilmektedir.

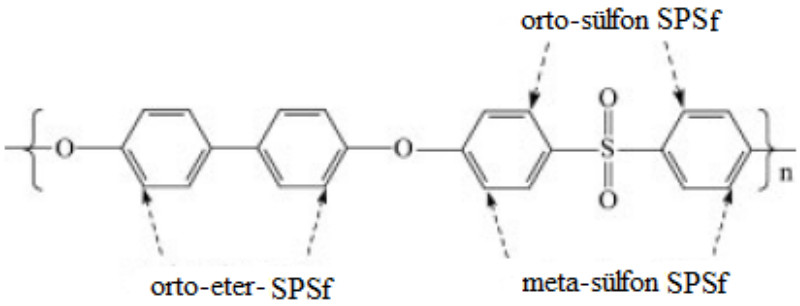


Şekil 3.3 Polifenilsülfonun yapısı [4]

Yakıt pilleri uygulamalarının ihtiyaçlarını karşılayabilmek için kullanılan proton değiştirici membranlar (PEM), yüksek proton iletkenliği ile iyonize olmayan molekül ve anyonlar için yüksek seçici geçirgenlik göstermelidir. Bunların yanında yüksek mekanik ve ısıl dayanım göstermelidir ve üretim maliyeti düşük olmalıdır. Membran hazırlamada kullanılan polimerlerin kimyasal yapısı, istenen özellikleri önemli ölçüde etkilediği için bu konu üzerinde yapılan çalışmalar sürmektedir. Yakıt pilleri için yapılan bu çalışmalardan biri de sülfolanmış polifenilsülfon ile hazırlanan membranlardır.

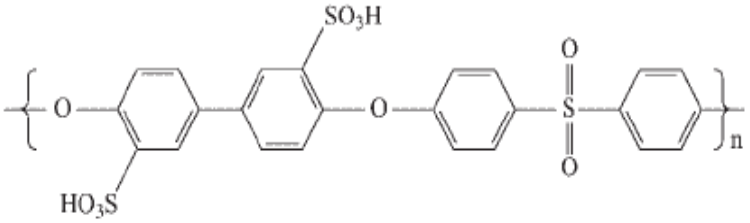
Xing ve Kerres (2006), polifenilsülfon yapısı üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Polifenilsülfonu farklı konumlarda sülfolayarak membranın ısıl dayanımı, kimyasal dayanımı, seçiciliği, geçirgenliği gibi özelliklerinin nasıl değiştiğini gözlemlemişlerdir.

- **Yakıt pilleri için kullanılan polifenilsülfon çeşitleri:** Yakıt pilleri için sülfolama çeşitleri çok büyük önem taşır. Çünkü proton iletiminden SO_3H grupları sorumludur. Sülfolanmış polifenilsülfon (SPPSf) sentezlemek için üç farklı sülfolama yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



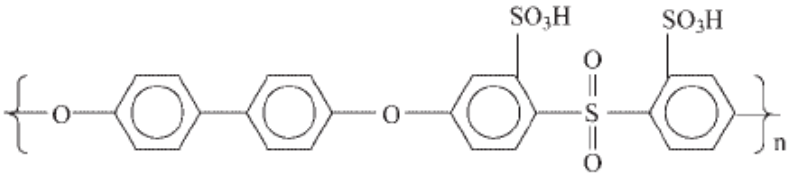
Şekil 3.4 Farklı şekillerde sülfolama yöntemleri (Xing ve Kerres, 2006)

❖ **Orto-eter SPPSf:** Sentezlenmiş orto-eter SPPSf yapısı Şekil 3.5'te gösterilmektedir (Xing ve Kerres, 2006).



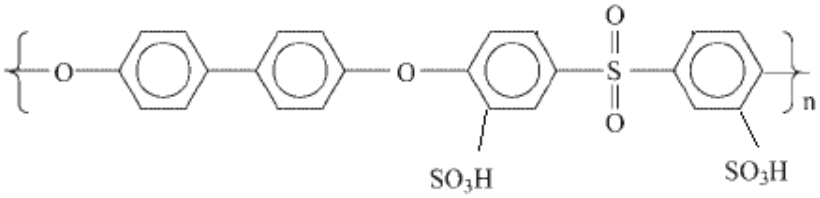
Şekil 3.5 Orto-eter SPPSf yapısı (Xing ve Kerres, 2006)

❖ **Orto-sülfon SPPSf: S**entezlenmiş orto-sülfon SPPSf yapısı Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6 Orto-sülfon SPPSf yapısı (Xing ve Kerres, 2006)

❖ **Meta-sülfon SPPSf**: **S**entezlenmiş meta-sülfon SPPSf yapısı Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Meta-sülfon SPPSf yapısı (Xing ve Kerres, 2006)

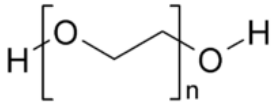
• **Yakıt pilleri için polifenilsülfon membran hazırlanması:** Yakıt pili uygulamaları için kullanılan homojen membranlar; polimerin ağırlıkça % 15-20 arasında N-metilpirolidon (NMP) içerisinde çözünmesi ve doğrudan petri kaplarına dökülmesi yöntemiyle

hazırlanmaktadır. Daha sonra artan sıcaklık ve vakum altında 24 saat boyunca kurutma işlemine tabi tutulur. Membranı asidik forma çevirmek için ise 90°C'de 48 saat boyunca % 10'luk HCl çözeltisi ve onu takiben 60°C'de 24 saat boyunca deiyonize su ile yıkama işlemi yapılmaktadır (Xing ve Kerres, 2006). Xing ve Kerres'in yaptıkları çalışma sonucunda, sülfolanmış polimer zincirlerinin termal olarak kararlı olduğu tespit edilmiştir. Meta-sülfon SPPSf zincirinin ısıl dayanımının, kimyasal dayanımının ve proton geçirgenliğinin orto-eter SPPSf ve orto-sülfon SPPSf zincirlerinden daha iyi olduğu saptanmıştır (Xing ve Kerres, 2006).

Di Vona vd. (2010), proton değiştirici membranları endüstride kullanılabilir hale getirmek amacıyla yeni hazırlama yöntemleri üzerinde çalışmışlardır. Termal kararlılığının yüksek ve membran maliyetinin düşük olması nedeniyle SPPSf kullanarak inorganik/organik hibrit membranlar hazırlamışlar ve farklı sürelerde ısıl işlemlere tabi tutarak membranların termal kararlılığını arttırmaya çalışmışlardır. Xing ve Kerres'in (2006) çalışmasından farklı olarak, membranların hazırlanmasında çözücü olarak NMP yerine dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılmıştır ve membranlar kullanıma hazır hale geldikten sonra 170°C'de 24, 48 veya 64 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Yaptıkları deneysel çalışmalarda, çözücü olarak DMSO kullanılarak ve bir takım ısıl işlemlerden geçirilerek hazırlanan SPPSf membranların endüstri uygulamalarında verimli bir şekilde kullanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır (Di Vona vd., 2010).

3.1.3 Polietilen glikol (PEG) katkılı membranlar

Polietilen glikol, etilen oksitin katalitik polimerizasyonu ile üretilen 1,2 epoksi polimerdir. Polimer zinciri iki metilen grup arasındaki bir bağlayıcı eter oksijenin birbiri ardına sıralanması ile oluşur. PEG molekül yapısının (Şekil 3.8) en önemli özelliği, tekrar eden bağlayıcı eter oksijenin yalnız bir elektron çiftiyle kuvvetli bir alıcı hidrojen bağı yapmasıdır. Böylece iki su molekülü bunlardan herhangi birine bağlanabilir (Albay, 2005).



Şekil 3.8 Polietilen glikolün yapısı (Yi, vd., 2005)

Polietilen glikol sanayide ve teknolojide yaygın bir kullanım alanına sahiptir. PEG; tutkal yapımı, kaplama, kozmetik, deterjan, gıda, metalurji, boya ve ilaç sanayi gibi endüstriyel açıdan önemli alanlarda kullanılmasının yanı sıra aynı alanlar içinde teknolojisi yüksek

ürünlerin elde edilmesinde de kullanılmaktadır; kanserli hastaların tedavisi bunlardan bir tanesidir (Albay, 2005).

Polietilen glikol, membranların geçirgenlik, seçicilik gibi özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Polietilen glikol katkılı membranlar kullanılarak karbondioksit seçiciliği önemli ölçüde artırılabilmektedir ve dolayısıyla gaz karışımlarından karbondioksit ayrılmasında yüksek performans sağlanabilmektedir (Scholes vd., 2007). PEG katkılı membranların CO_2 geçirgenlik ve seçicilik sonuçları Çizelge 3.3 ve 3.4'te gösterilmektedir.

Çizelge 3.3 Saf SR ve PEG katkılı SR/PEG membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri (Scholes vd., 2007)

Faz	**Katkı**	**CO_2 Geçirgenliği, (P_{CO2})**	**Seçicilik ($\alpha_{CO2/N2}$)**
Silikon kauçuk	-	14.3	11
Silikon kauçuk	Polietilen glikol	4.89	42

Scholes ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları çalışmaya göre, saf silikon kauçuk (SR) membran ile PEG katkılı silikon kauçuk membranın geçirgenlik ve seçicilik sonuçları karşılaştırıldığında Çizelge 3.3'de gösterildiği gibi PEG katkısının CO_2 geçirgenliğini düşürdüğü, buna karşılık seçiciliği 4 kat arttırdığı tespit edilmiştir (Scholes vd., 2007).

Çizelge 3.4 PEG katkılı AC/SR/CA/PEG kompozit membranların gaz iletkenlik ve seçicilik sonuçları [5]

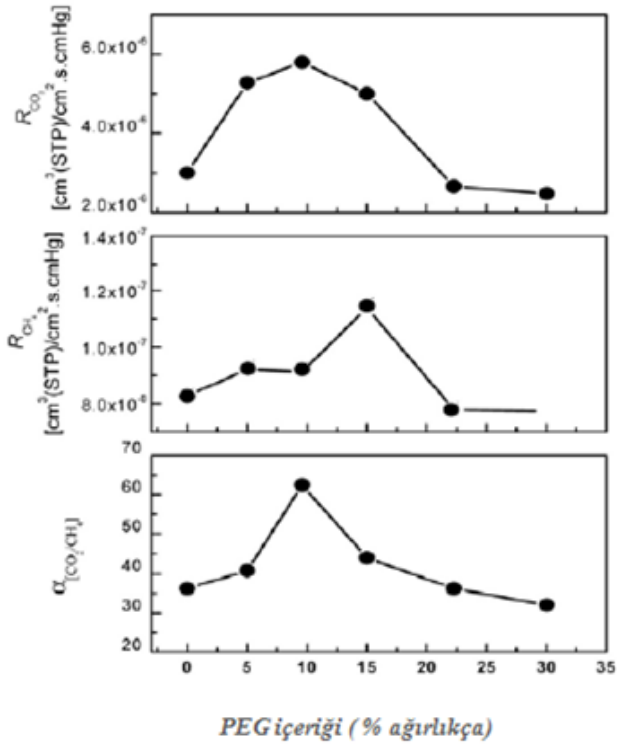
Kompozit Membranlar	**Gaz iletkenliği (GPU)***			**Seçicilik**	
	CO_2	**CH_4**	**N_2**	**CO_2/CH_4**	**CO_2/ N_2**
%20 AC/SR/CA	30.06	2.24	1.63	13.44	18.46
%10 PEG/%20 AC/SR/CA	20.97	2.41	1.39	8.72	15.07
%20 PEG/%20 AC/SR/CA	17.61	1.12	0.68	15.72	25.91
%30 PEG/%20 AC/SR/CA	14.93	0.92	0.49	16.24	30.34
%10 NaX/SR/CA	38.50	2.39	1.49	16.14	25.89
%10 PEG/%10 NaX/SR/CA	17.06	0.68	0.59	24.97	29.04
%20 PEG/%10 NaX /SR/CA	11.47	0.31	0.33	37.27	35.12
%30 PEG/%10 NaX /SR/CA	8.69	0.18	0.19	47.38	45.78

***GPU=1.10^{-6}cm^3.(STP).cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}**

Başka bir çalışmada ise aktif karbon (AC), silikon kauçuk (SR), selüloz asetat (CA) ile hazırlanan kompozit membran ve NaX zeolit, silikon kauçuk (SR), selüloz asetat (CA) ile

hazırlanan kompozit membranlara PEG katılarak; gaz iletkenlik ve seçicilik özellikleri incelenmiştir [5]. Çizelde 3.4'te gösterildiği gibi her iki çalışmada da kompozit membranlara çeşitli yüzdelerde PEG katkısı yapılmış; % 10'luk katkının hem gaz iletkenliğini hem de seçiciliği düşürdüğü fakat % 20 ve % 30'luk katkıların seçiciliği önemli ölçüde arttırdığı gözlemlenmiştir [5].

2005 yılında PEG katkılı polivinil amin (PVAm) membranların CO_2 ve CH_4 geçirgenliklerini inceleyen Chunhai ve arkadaşları iki gazın da geçirgenliklerinin PEG katkısıyla maksimum seviyeye ulaştığını belirlemişleridir. Ağırlıkça % 10 PEG katkılı PVAm membran, 5.8×10^{-6} cm^3 (STP)/cm^2.s.cmHg geçiş hızıyla maksimum CO_2 geçirgenliğine sahipken; ağırlıkça % 15 PEG katkılı PVAm/PEG membran 1.13×10^{-6} cm^3 (STP)/cm^2.s.cmHg geçiş hızıyla maksimum CH_4 geçirgenliğine sahiptir. % 10'luk PEG katkılı PVAm/PEG membranda CO_2/CH_4 seçiciliğinin ($\alpha_{CO2/CH4}$) maksimum değere ulaştığı görülmüştür ve bu değer 63.1 olarak tespit edilmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen CH_4, CO_2 geçirgenlikleri ve CO_2/CH_4 seçiciliği ($\alpha_{CO2/CH4}$) Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9 PEG yüzdelerine göre CO_2, CH_4 geçirgenlikleri ve CH_4/CO_2 seçiciliği (Chunhai vd., 2005)

CH_4 geçişi için en önemli faktörlerden biri kristalizasyonla değişim gösteren etkin geçiş yüzeyidir. Chundai ve arkadaşlarının (2005) yaptıkları çalışmada, PEG yüzdesinin % 15'in altında olduğu membranlarda, kristalinite PEG'in konsantrasyonun artmasıyla azalırken

bununla beraber CH_4 geçirgenliği de artmaktadır. PEG yüzdesinin % 15'in üstünde olduğu membranlarda ise CH_4 geçirgenliği kristalinitenin artmasından dolayı azalmaktadır (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5 PVC/PEG membranların CH_4, CO_2 geçirgenlik ve CO_2/CH_4 seçicilik ($\alpha_{CO2/CH4}$) değerleri

Membran	**Geçirgenlik, *P*(Barrer*)**		**Seçicilik($\alpha_{CO2/CH4}$)**
	P_{CO2}	P_{CH4}	
PVC/% 10 PEG4000 (25ºC)	0.84	0.018	46.47
PVC/% 30 PEG4000 (25ºC)	5.82	0.069	84

*** Barrer = 10^{-10} cm^3(STP) cm/cm^2s cmHg**

2008 yılında Sadeghia ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada polietilen glikol/polivinil klorür (PEG/PVC) karışım membranlarının gaz geçirgenliği ve seçiciliği üzerine PEG'in molekül ağırlığının etkisini incelemişlerdir. PEG'in molekül ağırlığı 400-4000 aralığında değişmektedir ve PVC/PEG karışım membranları, 60ºC'de PVC/PEG/dimetilformamid (DMF) çözücüsünün ısıl faz değişimine uğramasıyla hazırlanmıştır. Saf CO_2, CH_4, N_2 ve O_2'nin geçirgenlikleri 25ºC'de 20 bar besleme basıncında ölçülmüştür. 4000 molekül ağırlıklı PEG yüksek CO_2 geçirgenliği gösterirken, CO_2/CH_4, N_2/CO_2 ideal seçicilikleri düşük molekül ağırlıklı PEG içeriğine sahip diğer karışım membranlar ile karşılaştırılmıştır. Deneyler sonucunda, PVC/PEG4000 karışım membranlarının gaz geçirgenliklerinin PEG konsantrasyonunun (% ağırlık) artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Ağırlıkça % 10-20 ve 30 PEG 4000 içeren PVC/PEG karışımları, sırasıyla 0.84, 2.38 ve 5.82 Barrer CO_2 geçirgenliği gösterirken CO_2/N_2 için, ideal seçicilik 49'dan (PEG içeriği % 10), 109'a (PEG içeriği % 30) yükselmiştir. Benzer olarak CO_2/CH_4 ideal seçiciliği, 46.47'den (PEG içeriği % 10), 84'e (PEG içeriği % 30) yükselmiştir. CO_2/CH_4 seçiciliğinin CO_2/N_2 seçiciliğine göre daha düşük olmasının nedeni CH_4'ün N_2'ye göre daha fazla yoğuşabilirlik özelliğinin olmasıdır. Elde edilen sonuçlar, PVC/PEG 4000 karışım membranlarının ağırlıkça % 20 ve % 30 PEG içeriği ile ticari olarak kullanılabilirliğini göstermiştir.

Pebax/PEG200 karışım membranları ikili çözücü sistemiyle hazırlanarak gaz geçirgenlik özellikleri tartışılmıştır. Pebax/PEG örneklerinde, difüzyon aktivasyon enerjisi (E_D) değeri, sistemde bulunan plastikleştiriciden (düşük molekül ağırlıklı PEG); ısı emilim (H_s) değeri ise yapıda bulunan etilen oksit (EO) biriminden etkilenebilmektedir. Buna bağlı olarak CO_2 geçirgenliği de kayda değer şekilde etkilenmektedir. Plastikleştirici polimer zincir

hareketliliğini (gaz difüzyonu artar) arttırırken, EO birimleri polimer sisteminde CO_2 emilimini arttırmaktadır. Polimer matris içerisine katılan EO birimleri polimer polaritesini değiştirerek CO_2 taşınımına etki etmektedir. Diğer ölçümü yapılan H_2, N_2 ve CH_4 gazlarının geçirgenlik aktivasyon enerjisi (E_p) değerlerindeki düşüşün nedeni sıcaklık değişimiyle zincir hareketinin artması ile açıklanmıştır ve bu gazların CO_2'nin aksine EO birimleriyle kuvvetli etkileşime girmediğini göstermektedir. Çalışmaların sonucunda PEG'in CO_2'nin aktivasyon enerjisini etkilediği bulunmuştur (Car vd., 2008a).

Benzer başka bir çalışmada ise, Pebax ve PEG karışım membranları hazırlanarak H_2, N_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik ölçümleri yapılmış ve sonuçlar polimer özelliklerine ve membran morfolojisine bağlı olarak yorumlanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler CO_2 geçirgenliğinin artışının EO birimlerinin var oluşuna bağlanmış ve kısmi serbest hacimle açıklanmıştır. EO birimlerinin CO_2 geçirgenliğinin ve CO_2/hafif gaz seçiciliğinin yüksek olmasına yardımcı olduğu Lin ve Freeman'ın yaptıkları çalışmada gözlenmiştir (Lin ve Freeman 2005). Geçirgen amorf fazın artışıyla difüzyon katsayısı değeri yükselmektedir böylece geçirgenlik değerleri de artmaktadır. Polimer matris içerisindeki düşük molekül ağırlıklı PEG miktarının artması EO birimlerinin sistem içerisinde daha fazla yer alması anlamına gelmektedir ve bu durumda EO birimlerindeki polar eter oksijenleri CO_2 ile etkileşime geçmektedir. Karışım içerisindeki PEG oranı %30 olana kadar CO_2 çözünürlüğünde artış gözlenmiştir. Fakat CO_2/CH_4 seçicilik değerleri CH_4 geçirgenliğinin de CO_2 geçirgenliğine benzer artmasından dolayı değişmemiştir. PEG içeriğinin artmasıyla birlikte zincir esnekliliğinin de artması CH_4 ve N_2 gibi büyük moleküllerin hızlarını H_2'ye oranla korumuştur. PEG içeriğinin %20'nin üstünde olması durumunda geçirgenlik ve difüzivite güçlü şekilde artmıştır. Bu durum PEG200'ün kullanılmasıyla kristal faz oranındaki düşüşe bağlanmıştır. Difüzyon katsayısındaki artış ise serbest hacimdeki artışa bağlı olarak değişim göstermiştir. EO birimlerinin Pebax yapısına PEG olarak katılması, gaz taşınımına etki etmiştir. Membran matrisindeki yapısal (EO birimlerinin artışı) ve morfolojik (kristalliğin azalması) değişim kısmi serbest hacmin artmasına neden olmuştur ve uyumlu olarak CO_2/H_2 seçiciliği de artmıştır. Serbest hacmin artması difüzyon katsayısının artmasıyla ilişkilendirilmiştir (Car vd., 2008-b).

3.2 Polimerik Nanokompozit Membranlar

Son 20 yıl içinde, gaz ayırmada kullanılan polimerik membranların performansı ile ilgili önemli gelişmeler gözlemlenmiştir. Polimerik membranların yapıları, geçirgenlikleri ve seçicilikleri arasındaki ilişkilerin anlaşılmasında büyük ölçüde ilerlemeler kaydedilmiştir.

Bazı polimerik gaz ayırma membranları, endüstriyel alanda uzun süredir kullanılmaktadır. Örneğin, havayı bileşen gazlara ayıran ve 24 ton/saat debi ile saf azot üreten bir tesis, Praxair Co. tarafından Belçika'da 1996'da çalışmaya başlamıştır. Polimerik membranlar, esneklik ve çözelti işlenebilirliği olan spiral-sargı ve içi boş lif (hollow-fiber) membran modüllerine kolaylıkla uygulanabildikleri için diğer membranlara göre daha ekonomiktir (Cong vd., 2006).

Bir polimerin kimyasal yapısındaki modifikasyonlar, şeciciliğinde ve geçirgenliğinde gelişmeye yol açmaktadır. Bununla beraber membranların segment esneklikleri, genellikle benzer boyuttaki nüfuz eden molekülleri (penetrant) ayırma yeteneklerini sınırlar ve genellikle yüksek sıcaklıklarda performans kararlılıklarını kaybetmektedirler. İnorganik membran materyalleri ise, genellikle moleküler boyut farklılığı esasına göre ayırma yapmaktadırlar. Laboratuar boyutunda bu membranlar etkileyici gaz geçirgenliği ve ayırma performansı gösterirler. Buna rağmen kırılgan yapılarından dolayı büyük membranların fabrikasyonu hala zor ve pahalıdır. Bu amaçla bir polimer matris içinde nanometre düzeyinde dağılmış inorganik nano yapılı dolgular olarak tanımlanan polimer-inorganik nanokompozit (nano dolgulu) materyaller gaz ayırma işlemleri için incelenmektedir ve polimerik membranların ticari problemlerine çözüm sunabilme potansiyeline sahiptirler (Cong vd., 2006).

Nano dolgulu membranlar, polimerin ve inorganik dolguların üstün özelliklerini bir araya getirerek membranların özelliklerini daha da geliştirmektedir. Bu nedenle, polimer membranlar üzerinde yapılan modifikasyon çalışmaları sonucu nano dolgulu polimerik membran hazırlama çalışmaları son yıllarda yoğunlaşmaktadır.

Polimer-inorganik nanokompozit membranlar, genellikle saf polimer membranlarla karşılaştırıldığında daha yüksek gaz geçirgenliği gösterirler. Nanokompozit materyaller, hem polimerin hem de inorganik dolguların üstün özelliklerini bir araya getirebilirler. Örneğin, polimerin esneklik ve işlenebilirliğini inorganik dolgunun da seçiciliğini ve ısıl kararlılık özelliğini membran yapısında bir araya getirirler. Bununla birlikte, nanokompozit membranların gaz ayırma performansları, kimyasal modifikasyonlarla daha da geliştirilebilir. Organik fonksiyonel grupların, inorganik dolgu materyalin yüzeyine girmesi hem inorganik

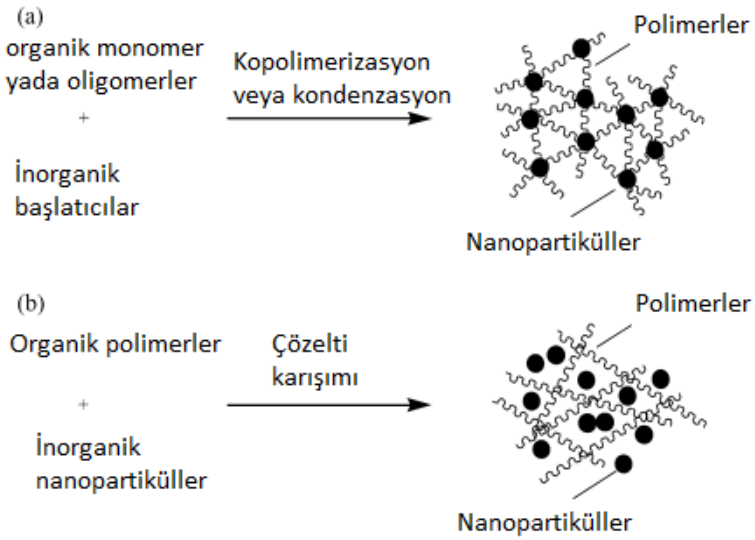
materyallerin polimerik matriste daha iyi dağılmasını hem de istenilen seçicilik ve geçirgenlikte penetrantların absorpsiyonunu ve taşınımını sağlar. Membran yapısı ya polimer matrisin çapraz bağlanma derecesi ya da nanokompozit materyalde polimer ve inorganik fazlar arasında bağların türüne göre kontrol edilebilir (Cong vd., 2006).

3.2.1 Polimer/inorganik nanokompozit membranları hazırlama yöntemleri

Şekil 3.10'da görüleceği üzere polimer-inorganik nanokompozit membranlar yapılarına göre ikiye ayrılmaktadırlar.

a. Polimer ve inorganik fazlar kovalent bağ ile bağlanırlar

b. Polimer inorganik fazlar hidrojen bağı ya da Van Der Waals kuvvetleri ile bağlanırlar



Şekil 3.10 Polimer-inorganik membranlarda farklı bağlanma şekilleri

Polimer ve inorganik materyallerin özellikleri arasındaki farklılıklar ve nano yapılı dolgu maddesinin kümeleşme hızındaki farklılıklardan dolayı, polimer-inorganik nanokompozit membranlar bilinen yöntemlerle hazırlanamazlar. Bu tür membranların üretiminde kullanılan başlıca üç yöntem mevcuttur (Cong vd., 2006): 1- Çözeltide karıştırma, 2- Yerinde polimerizasyon ve 3- Sol jel yöntemi.

3.2.1.1 Çözeltide karıştırma

Polimer-inorganik nanokompozit membranların üretiminde kullanılan basit bir yöntem olan çözeltide karıştırma yönteminde ilk olarak polimer bir çözücüde çözülerek çözelti haline getirilir ve daha sonra inorganik nano partiküller çözeltiye eklenerek karıştırmayla homojen şekilde dağıtılır. Nanokompozit membran bu çözeltinin bir yüzeye yayılarak çözücünün

uzaklaştırılması ile elde edilir. Bu yöntem uygulaması kolay olmasının yanında bütün inorganik katkılara uygulanabilir özelliktedir. Polimer ve inorganik bileşenlerin konsantrasyonlarının kontrolü kolaydır. Bunlara rağmen, inorganik maddelerin membran içerisinde kümeleşebilmektedir (Cong vd., 2006).

3.2.1.2 Yerinde polimerizasyon

Bu yöntemde nano partiküller, organik monomer ile çok iyi karıştırılır sonrasında monomerler polimerize edilir. İnorganik partiküllerin yüzeyindeki hidroksil, karboksil gibi bazı fonksiyonel grupların yüksek enerjili radyasyon, plazma ve diğer durumlarda radikaller, anyonlar ve katyonlar oluşturması ile monomerler inorganik partikül yüzeyinde polimerizasyonun başlamasını sağlarlar. Yerinde polimerizasyonda, fonksiyonel gruplu inorganik partiküller polimer zincirine inorganik bağlarla bağlanırlar. Bununla beraber, oluşan membranlarda inorganik nanopartiküllerin kümeleşmesinden kaçınmak yine de zor olmaktadır (Cong vd., 2006).

3.2.1.3 Sol jel yöntemi

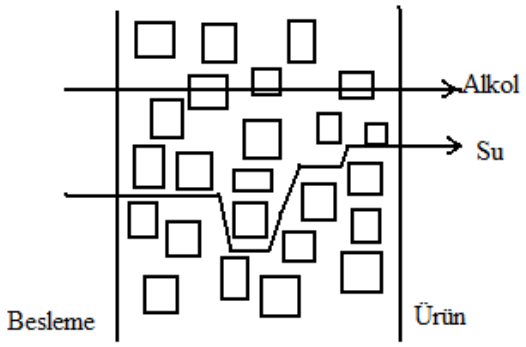
Sol jel yöntemi, nanokompozit membranların üretiminde çok yaygın kullanılan organik monomerler, polimerler, oligomerler ve inorganik nanopartiküllerin bir ön madde (precursor) ile bir çözelti içerisinde karıştırılması esasına dayanan bir yöntemdir. İnorganik ön madde, daha sonra hidrolize uğrar ve polimer matrisinde çok iyi dağılmış olan nano partiküller içine yoğunlaşır. Bu yöntemin avantajı reaksiyon koşullarının (oda koşullarında reaksiyonun meydana gelmesi, bileşenlerin konsantrasyon kontrolünün kolay olması) uygun olmasıdır. Ayrıca, organik ve inorganik bileşenler, membran yapısında moleküler ve nano düzeyde homojen olarak dağıtılırlar (Cong vd., 2006).

3.3 Nanokompozit Membran Hazırlamada Kullanılan Dolgu Maddeleri ve nano partiküller

Yüksek taşınım hızlarına, aynı zamanda yeterince yüksek bir seçicilikle ulaşılmasını sağlamanın bir yolu çözünme-difüzyon membranlarında membran matrisi içerisine bir adsorban katkı maddesi ilave etmektir. Bu adsorban maddeler arasında; silikat (zeolit), silika, çeşitli metal oksitler vb. gibi materyaller yer almaktadır.

Moleküler boyuttaki kanallarıyla zeolitlerin sürekli ayırma proseslerinde membran malzemesi olarak kullanımı veya ayırma performansını artırmak amacıyla polimerik malzemeler içerisine katılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Demirciyeva, 2006).

Literatür incelendiğinde membran özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla nano partiküller kullanılarak birçok çalışmanın yapıldığı anlaşılmaktadır. Hennepe vd. (1987), çözünme-difüzyon membranlarında dolgu maddesinin polimer matrisi içerisinde geçirgenliğe ve seçiciliğe etkisini incelemiştir. Bu çalışmaya göre, alkol/su karışımı için polimer ve dolgu maddesinin aynı bileşene karşı (örneğin alkole) seçicilik gösterdiği düşünülürse, dolgu maddesi bu bileşen için membranda çözünmeyi arttırır. Dolgulu membranlarda taşınımın şematik ifadesi Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Alkol molekülü membrandan taşınırken ardı ardına dizilmiş olan zeolit tanecikleri tarafından adsorplanıp desorplanırlar ve izledikleri yol zeolit gözeneklerinin içinden geçer. Eğer membran içerisinde yeterince alkol mevcut ise, zeolit gözenekleri alkol molekülleri ile dolu olduğundan su moleküllerinin gözeneklere girmesine engel olurlar ve su molekülleri zeolit taneciklerinin etrafından dolaşmak zorunda kalır. Katkı maddesinin adsorpsiyon-desorpsiyon etkisinin olmaması durumunda inert bir madde gibi davranarak difüzyon yolunu uzatacağı ve bununda akıyı düşüreceği fakat seçiciliği değiştirmeyeceği ifade edilir (Paul ve Kemp, 1973). Bu mekanizma membran geçirgenliğinin ve seçiciliğinin, polimerle aynı bileşene karşı seçicilik gösteren zeolit katkısı ile artmasını açıklamaktadır.



Şekil 3.11 Dolgulu membranlarda taşınımın şematik gösterimi (Demirciyeva, 2006)

Membran matrisine eklenen zeolit, karbon moleküler elek ve silika gibi inorganik dolgu maddeleri, yüksek gaz geçirgenliği ve seçicilik sağladığı için son yıllarda araştırmalarda oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Bu materyallerin gazlar için mükemmel ayırma performansı gösterdikleri ve ayırma özelliklerinin Robeson'un üst sınır çizgisinin üzerinde bulunduğu rapor edilmiştir. Bununla birlikte bu malzemeler yüksek basınç ve sıcaklık gibi

koşullara karşı dirençli, ısıl olarak kararlı olup iyi mekanik dayanıma ve kararlı gözenek yapısına sahiptirler. Bütün bu özellikler dikkate alındığında polimerin film haline gelme özelliği ve dolgu maddelerinin de performansı arttırıcı etkisi bir araya gelerek elde edilen membran materyalleri araştırmacılar için oldukça önem kazanmaktadırlar (Cong vd., 2006).

Farklı bir çalışmada nanopartiküllerin laboratuarda sentezlenerek polimer matrise katılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, sol jel yöntemiyle üretilmiş titanyum dioksit (TiO_2) ve florlanmış poli(amid-imid) esaslı nanokompozit membranlarının O_2, N_2, CO_2, H_2 ve CH_4 geçirgenlik verileri sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. CO_2 ve H_2 hariç diğer bütün gazlar, saf poli(amid-imid) ile karşılaştırıldığında nanokompozit membranlar için yüksek aktivasyon enerjisi göstermişlerdir. CO_2 ve H_2 geçirgenlikleri için aktivasyon enerjisindeki düşüş gazlar ve TiO_2 etkileşimine dayandırılmıştır. Poli(amid-imid) membranın seçiciliği CO_2/CH_4, He/CH_4 ve O_2/N_2 gibi seçilen gaz çiftleri için düşük TiO_2 içeriğine sahip membranlarda bile artmıştır. Çalışma sonucunda polimer matris içindeki seramik bileşenin arttırılmasıyla yüksek seçiciliğin sağlanabileceği görüşüne varılmıştır (Hu vd. 1997).

Kim ve Marand (2008), yaklaşık 80 nm partikül boyutuna sahip mezo gözenekli MCM-41 nano partiküllerini içeren katkılı matris membranlar hazırlamışlardır. Bu nano partiküller polimer/partikül ara yüzeyinin artmasını neden olmuş ve polimer matris içinde % 40'tan fazla moleküler elek eklenerek kompozit membran üretilmesine imkan sağlamıştır. Polimer matris olarak polisülfon kullanılmıştır ve mezo gözenekli silikanın dış yüzeyi hidrofobik trimetilsiliyil gruplarıyla modifiye edilmiştir. % 40 nano boyutlu MCM-41 silika içeren membranların gaz geçirgenlikleri saf polisülfona göre % 300 artmıştır. Ayrıca, amin fonksiyonel grubuna sahip MCM-41 ile hazırlanan nanokompozit membranlarda geçirgenlik kadar CO_2/CH_4 seçiciliği de artmıştır.

Gözeneksiz dumanlı silika nano partikülleri kullanılarak hazırlanan polisülfon nanokompozit membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik özellikleri incelenmiştir. H_2, He, O_2, N_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik deneyleri yapılmış ve time-lag yöntemiyle difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanmıştır. Çizelge 3.6'da gösterildiği gibi saf polisülfona göre silika katkılı PSf/Silika membranların O_2 geçirgenliği yaklaşık 4 kat artarken, CH_4 geçirgenliği ise yaklaşık 5 kat artmıştır. Silika içeriğinin artmasıyla gaz geçirgenliklerinin artmasının silikanın polisülfon matrisinde kümeleşerek polimerin zincir yapısını bozması ve yüzeyler arasında serbest hacim oluşturması nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Oluşan serbest hacimlerin artmasıyla difüzivite katsayılarının da artmış olduğu görülebilmektedir.

Moleküler hacmi büyük olan gazlar için difüzivite katsayılarındaki ve gaz geçirgenliklerindeki artış daha belirgin olarak gözlemlenebilmektedir. Yapılan çalışmalarda, silika katkısının seçicilik özelliğini istenilen seviyeye ulaştıramadığı görülmüştür (Ahn vd., 2008).

Çizelge 3.6 Saf PSf ve PSf/Silika membranların gaz geçirgenlik değerleri (Ahn vd., 2008)

Silika Yüzdesi	**Geçirgenlik, *P* (Barrer*)**					
	P_{H2}	P_{He}	P_{O2}	P_{CO2}	P_{N2}	P_{CH4}
Saf Polisülfon	11.8	11.8	1.4	6.3	0.24	0.22
% 5 Silika	13.8	13.1	1.8	7.7	0.31	0.29
% 10 Silika	15.9	14.9	2.0	9.3	0.40	0.38
% 15 Silika	22.7	20.1	3.4	12.9	0.67	0.62
% 20 Silika	32.3	27.7	5.0	19.7	1.12	1.10

*** Barrer = 10^{-10} cm^3(STP) cm/cm^2s cmHg**

Suzuki ve Yamada (2005), silika katkılı aşırı dallanmış poliimid membranın (HBPI/Silika) silika içeriği arttıkça CO_2, O_2 ve N_2 gazlarının geçirgenliklerinin arttığını fakat CH_4 gazının geçirgenliğinin azaldığını tespit etmişlerdir (Çizelge 3.7). Silika içeriği ile birlikte CH_4'ün geçirgenliğinin azalmasının sebebi ise difüzivite katsayısının azalmış olmasıdır. Buna bağlı olarak da membranın silika yüzdesi arttıkça CO_2/CH_4 seçiciliğinde ($\alpha_{CO2/CH4}$) artış gözlemlenmiştir (Suzuki ve Yamada, 2005).

Çizelge 3.7 Saf HBPI ve HBPI/Silika membranların CO_2, CH_4 geçirgenlik ve CO_2/CH_4 seçicilik değerleri (Suzuki ve Yamada, 2005)

Membran	**Geçirgenlik (Barrer*)**		**Seçicilik ($\alpha_{CO2/CH}$)**
	P_{CO2}	P_{CH4}	
HBPI	7.4	0.098	75
HBPI /% 10 SiO_2	10	0.092	114
HBPI /% 20 SiO_2	12	0.080	150
HBPI /% 30 SiO_2	19	0.080	238

*** Barrer = 10^{-10} cm^3(STP) cm/cm^2s cmHg**

1997 yılında yapılan bir çalışmada sol-jel metodu ile poliimid-silika nanokompozit membran hazırlanarak silikanın poliimid üzerindeki gaz geçirgenlik etkilerini incelenmiştir. Kullanılan membranlar döküm metodu ile hazırlanmıştır. İlk madde olan aromatik poliimid ısıl imidleşme yoluyla elde edilmiştir. Dimetilasetamide (DMAc) poliamik asit eklenmesi ile ısıtılarak hazırlanmıştır. Poliimid-silika kompoziti ise önceden hazırlanan Poli(amikasit)(PAA)/DMAc çözeltisine tetrametoksisilan (TMOS) ve su eklenmesi ile oluşmuştur. İlk ısıtma aşamasında PAA/silika film elde edilmiştir. Bu çalışmada N_2, O_2, CO_2, H_2, ve CH_4, gazları için öncelikle poliimid membranın ve daha sonra nanokompozit poliimid-silika membranın geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Nanokompozit membranın, poliimid membran ile karşılaştırıldığında daha yüksek geçirgenlik katsayısına sahip olduğu sonucu elde edilmiştir (Joly vd., 1997).

Kusakabe (1996), poliimid-silika kompozit membranları hazırlayarak CO_2 gazı için geçirgenliklerini incelemiştir. Bu çalışmada hazırlanan poliimid-silika membranın geçirgenliğinin saf poliimide göre 15 kat daha fazla olduğu görülmüştür.

Gaz geçirgenliği ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada, sol-jel metodu ile PAA ve farklı silika türleri kullanılarak hazırlanan poliimid-silika hibrit membranların gaz geçirgenlik özellikleri ve ısıl performansları incelenmiştir. Hibrit membranların gaz geçirgenlik özellikleri ve ısıl performansları incelenmiştir. Hibrit membranların camsı geçiş sıcaklığının silika miktarı ile orantılı olarak arttığı ve mükemmel gaz geçirgenlik özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Membranların H_2O/N_2 ve H_2O/CH_4 gazları için ayırma faktörlerinin saf poliimid membrana göre yüksek olduğu belirtilmiştir (Zhong vd., 2002).

% 28 oranında vinil asetat içeren etilen vinil asetat kopolimerinin (EVA) gaz ayırma özelliklerine silika nano partiküllerinin etkilerini araştırıldığı farklı bir çalışmada ısıl faz değişim yöntemiyle EVA ve hibrit EVA-silika membranları hazırlanmıştır. Tetraetilortosilikat'ın (TEOS) sol-jel mekanizmasıyla hidrolizi ile silika nano partikülleri hazırlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda, ağırlıkça % 5, 6 ve 10 silika içeren EVA-silika nanokompozit membranların CH_4 ve CO_2 gazları için 4, 6 ve 8 bar basınçtaki gaz geçirgenlikleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar, bütün gazlar için gaz geçirgenliklerinin ve CO_2/CH_4 ve N_2/O_2 gazlarının seçiciliklerinin silika içeriği ile birlikte önemli miktarda arttığını göstermiştir. Özellikle de CO_2 gazının seçiciliği bütün gazlar içinde en yüksek olarak silika içeriğinin arttırılmasıyla elde edilmiştir. Geçirgenlikteki bu artış, hibrit membran içinde gazın çözünürlük ve difüzivitesinin artmasıyla ilişkilendirilmiştir (Sadeghia vd., 2008).

Nano boyutlu gözeneksiz dumanlı silikanın kullanıldığı başka bir çalışmada Teflon AF2400'de penetrant geçirgenliğinin arttığı, benzer davranışın buhar seçici poliasetilenlerde de gözlendiği raporlanmıştır. Dumanlı silikanın yapıya katılmasıyla serbest hacim öğelerinin boyutları artmaktadır. Bu durum penetrant geçirgenliğinde ve difüzyon katsayısında artışla sonuçlanmaktadır ve bu da dumanlı silika dolgulu poliasetilen ile benzer sonuçlar oluşturmaktadır. Dumanlı silika dolgulu Teflon AF2400'de polimerin boyut seçiciliğinin düşmesiyle büyük moleküllerin geçirgenlikleri küçük gaz moleküllerine göre daha fazla artmıştır. Silika miktarının arttırılmasıyla serbest hacim artmaktadır ve bunun sonucu olarak membranda mezo gözenekli çatlaklar gözlenmiştir. Silika içeriğinin artması ile membranda oluşan bu çatlakların boyutları artmıştır. Termal analiz sonuçları ise polimerin bozunmasında dumanlı silikanın yavaşlatıcı etki yaptığını göstermiştir (Bernardo vd., 2009).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

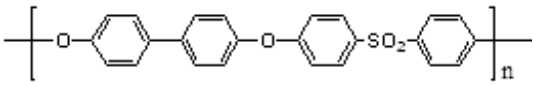
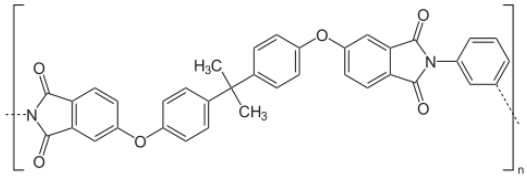
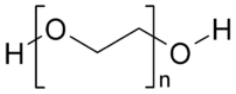
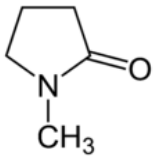
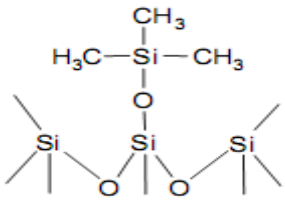
Bu tez çalışmasında, ilk olarak ticari polieterimid (PEI) matrisine gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerini geliştirmek amacıyla nano boyutlu inorganik katkı maddesi olarak hidrofobik dumanlı silika eklenerek PEI/Silika nano kompozit membranlar ve polimerik katkı olarak polietilen glikol (PEG) eklenerek PEI/PEG kompozit membranları hazırlanmıştır. PEI/Silika nanokompozit membranlarının morfolojik özellikleri incelenerek CO_2 ve CH_4 gaz geçirgenlikleri ölçülmüştür ve CO_2/CH_4 seçicilikleri hesaplanmıştır.

İkinci aşamada, hazırlanacak gaz ayırma membranları için polimerik matris olarak polifenilsülfon (PPSf) kullanılmıştır. PEI esaslı membranları hazırlamada olduğu gibi nano boyutlu inorganik katkı maddesi olarak hidrofobik dumanlı silika ve polimerik katkı olarak PEG eklenerek; PPSf/PEG, PPSf/Silika ve PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranları hazırlanmıştır. PPSf esaslı membranların CO_2 ve CH_4 gazı geçirgenlikleri ölçülmüştür ve CO_2/CH_4 seçicilikleri hesaplanmıştır.

4.1 Kimyasal Maddeler

Membran hazırlamada kullanılan nano boyutlu dolgu malzemesi gözeneksiz yapıda ticari hidrofobik dumanlı silikadır (Cabosil TS 530) ve Cabot Co. firmasından temin edilmiştir. Silika partiküllerinin ortalama çapı 12 nm'dir ve trimetilsiliyil yüzey fonksiyonel grupları bulunmaktadır. Çözücü olarak polimer ve katkı maddeleri için en uygun olan n-metil-2-pirolidon (NMP) kullanılmıştır. PEI esaslı membranın hazırlanmasında GE Plastics'ten temin edilen Ultem® 1000 (Pittsfield, MA) ticari polieterimid kullanılmıştır. Membran hazırlamada kullanılan PPSf Aldrich firmasından temin edilmiştir. PEI ve PPSf membranların döküm çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan NMP saflaştırılmadan kullanılmıştır. PPSf, PEI, PEG ve silika etüvde kurutulduktan sonra kullanılmışlardır. Membran hazırlamada kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri Çizelge 4.1'de listelenmiştir.

Çizelge 4.1 Membran hazırlamada kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri

Kimyasal Madde	**Kimyasal Formülü**	**Özellikler**
Polifenilsülfon (PPSf)		Aldrich Yoğunluk (g/ml) : 1.29 Tg (°C): 208 Erime akışkanlık endeksi: 14-20/10 dk 400°C 2.16 ASTM D 1238
Polieterimid (PEI, Ultem® 1000)		GE Plastics (Pittsfield, MA) Mw=30000 g/mol Yoğunluk (g/ml) : 1.27 Tg (°C): 217
Polietilen glikol (PEG)		Merck Molekül Ağırlığı (g/mol): 6000 Hidroksil sayısı: 16-22 Yoğunluk (g/ml) : 1.1 E.N(°C):58-63
N-metil-2-pirolidon (NMP)		Acros Molekül Ağırlığı (g/mol): 99.13 Yoğunluk (g/ml): 1.030 K.N (°C) : 202 Saflık derecesi: % 99.5
Cabosil TS 530 (Hidrofobik silika, SiO_2)		Cabot Co. d = 11.1-13.3 nm Yoğunluk (g/ml): 2.20 Yüzey alanlı (B.E.T.) (m^2/g): 205-245

4.2 Kullanılan Cihazlar

FTIR spektrumları "Perkin Elmer Spectrum One" marka FTIR cihazı ile alınmıştır.

TA Instrument Q500 model Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile membranların kütle kaybı sıcaklığa bağlı olarak bulunmuştur.

Membran kırık kesit yüzeyleri altın kaplanarak Jeol JSM-6400 Model Taramalı elektron mikroskopi cihazı (SEM) ile incelenmiştir.

4.3 Membranların Hazırlanması

4.3.1 PEI esaslı membranların hazırlanması

PEI kullanılarak saf ve nano boyutta silika içeren polimerik membran döküm çözeltileri çözücü olarak seçilen NMP çözücüsünde tamamen çözülmüştür. Polimer+katkı/çözücü oranı ön denemelerden sonra ağırlıkça 10/90 olarak belirlenmiştir. Elde edilen membran döküm çözeltileri homojen dağılımın sağlanması için manyetik karıştırıcı ile 30 dk. karıştırıldıktan sonra silika nano partiküllerinin kümeleşmesini engelleyerek homojen dağılması ve hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için 40ºC'de ultrasonik banyoda 30 dk. bekletildikten sonra petri kaplarına döküm yapılmıştır. Petri kaplarındaki membran çözeltileri vakum etüvünde 70ºC'de 24 saat, 90ºC'de 1 saat, 120ºC'de 1 saat ve 150ºC'de 2 saat ısıl program uygulanarak vakum ortamında çözücü uzaklaştırılmış ve ağırlıkça % 1-20 oranlarında silika içeren nano dolgulu PEI/Silika membranlar hazırlanmıştır. Elde edilen membranların kalınlıkları dijital mikrometre ile 5 farklı noktadan ölçüm yapılarak belirlenmiştir (90-125 µm) ve membranlar gaz geçirgenlik ölçümünde kullanılıncaya kadar oda sıcaklığında saklanmıştır. PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranlar yukarıda belirtilen ısıl program uygulandığında yüzeyde derin çatlaklar meydana gelmiştir. Bu nedenle PEI/Silika, PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranlar farklı bir ısıl program uygulanarak 40ºC'de bir hafta vakum etüvünde NMP'nun uzaklaştırılmasıyla elde edilmişleridir. Her iki şekilde elde edilen membranların CH_4 ve CO_2 gaz geçirgenlikleri gaz geçirgenlik ölçüm sistemiyle belirlenmiştir.

4.3.2 PPSf esaslı membranların hazırlanması

Saf PPSf membran döküm çözeltisi, ağırlıkça % 1-15 PEG içeren PPSf/PEG membran döküm çözeltileri ve ağırlıkça % 1-15 oranında silika nano partikülleri ile ağırlıkça % 1-15 oranında PEG içeren PPSf/PEG/Silika membran döküm çözeltileri polimer+katkı miktarı ağırlıkça % 10 olacak şekilde NMP'da çözülerek hazırlanmıştır. Polimerlerin tamamen çözünmesinden sonra homojen dağılımının sağlanması için manyetik karıştırıcı ile 30 dk. karıştırılmıştır. Elde edilen membran çözeltileri silika nano partiküllerinin kümeleşmesini engelleyerek homojen dağılması ve hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için 40ºC'de ultrasonik banyoda 30 dk. karıştırıldıktan sonra petri kaplarına döküm yapılmıştır. Membran çözeltilerine vakum etüvünde 70ºC'de 24 saat, 90ºC'de 1 saat, 120ºC'de 1 saat ve 150ºC'de 2 saat şeklinde ısıl program uygulanarak çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır ve PPSf esaslı membranlar elde edilmiştir. Hazırlanan membranların kalınlıkları dijital mikrometre ile 5 farklı noktadan yapılan ölçümün ortalaması alınarak belirlenmiştir (90-125 µm) ve membranlar gaz

geçirgenlik ölçümünde kullanılıncaya kadar oda sıcaklığında saklanmıştır. CO_2 ve CH_4 gaz geçirgenliklerinin ölçülmesi amacıyla gaz geçirgenlik sisteminde membran hücrelerine yerleştirilmiştir. Membranlar aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

Membran kodu: Polimer-X-Y

Polimer: PEI veya PPSf

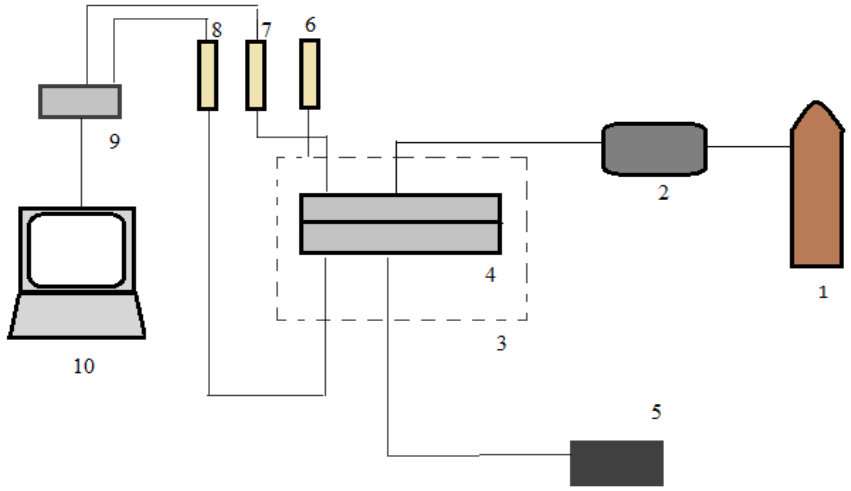
X: PEG ağırlık yüzdesi

Y: Silika ağırlık yüzdesi

Örnek: PPSf-5-15 (ağırlıkça % 5 PEG ve % 15 silika)

4.4 Gaz Geçirgenlik Ölçümü

Bu çalışmada kullanılan gaz geçirgenlik ölçüm sistemi Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

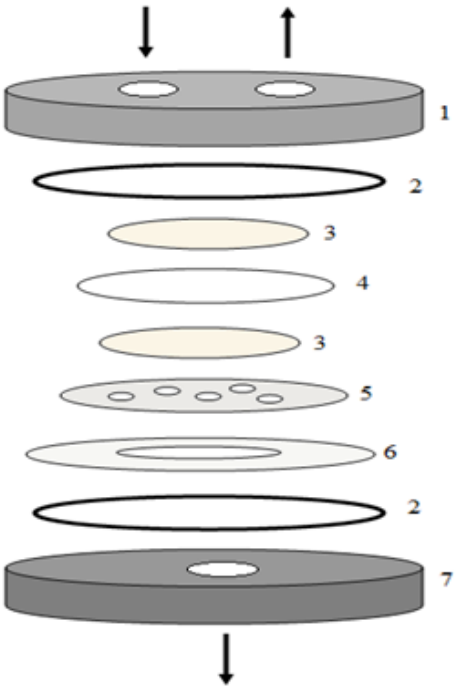


1. Gaz tüpü
2. Genleşme tankı
3. Isıtma kabini
4. Membran hücresi
5. Vakum pompası
6. Sıcaklık sensörü
7. Üst basınç sensörü
8. Alt basınç sensörü
9. Veri toplayıcı
10. Bilgisayar

Şekil 4.1 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi

Gaz geçirgenlik ölçüm deneylerinde ortam ve sistem koşullarının önemi oldukça büyüktür. Öncelikle sıcaklığın sabit tutulması için sıcaklık kabinleri kullanılmıştır ve kabinin sıcaklık kontrolü sağlanmıştır. Geçirgenlik sisteminde sabit hacim değişken basınç yöntemi kullanılarak ölçüm yapılmaktadır. Bu nedenle hataların en aza indirgenmesi amacıyla basınç değişimlerinin istenilen hassasiyette ölçülebilmesi için hassas basınç sensörleri kullanılmıştır.

Ölçüm sistemlerinde kullanılan membran hücresi membranlara zarar vermeyecek şekilde tasarlanmıştır. Membran hücresi, arasına membranın sıkıştırılabileceği alt ve üst olmak üzere iki parçadan meydana gelmiştir. Meydana gelebilecek gaz kaçaklarının önlenmesi için alt ve üst parçalarda viton malzemeden yapılmış o-ringler, gözenekli alüminyum ve silikon destek bulunmaktadır. Bu parçaların arasında gaz kaçaklarını önlemek için vazelin kullanılmıştır.



1. Üst parça
2. O-ring
3. Süzgeç kağıdı
4. Membran
5. Gözenekli alüminyum destek
6. Silikon destek
7. Alt parça

Şekil 4.2 Membran hücresi

Gaz geçirgenlik ölçüm deneyi aşağıdaki belirtilen işlemler takip edilerek yapılır:

- Hazırlanan membran, Şekil 4.2'de gösterildiği gibi membran hücresine yerleştirilir ve gaz kaçağı olmaması için her bir cıvata eş zamanlı olarak sıkılır.
- Isıtma kabini 35±0.01ºC sabit ölçüm sıcaklığına ayarlanır.
- Membran hücresinin sabit hacimli alt bölümüne vakum uygulanır.
- Data kayıt programı ile membran hücresi sabit hacimli bölümünde basınç değişimi en az 12 saat kaydedilerek kaçak hızı hesaplanır ve geçirgenlik ölçümünde hesaba katılır.
- Sisteme beslenecek gaz basıncı 3±0.1 bar olarak sabit tutulur ve membran hücresinin üst bölümündeki vana yardımıyla sisteme gaz beslenir ve data kayıt programı ile alt basınç değişimi kaydedilir.
- Kaydedilen veriler kullanılarak membranın geçirgenlik ve time-lag yöntemi ile difüzyon katsayıları hesaplanır.

4.5 Membran Karakterizasyonu

FTIR spektrumları “Perkin Elmer Spectrum One” marka FTIR cihazı ile alınmıştır. Elde edilen spektrumlar sayesinde membran yapımında kullanılan maddelerin ve fonksiyonel grupların membran molekül yapısında oluşturduğu değişim gözlenmiştir.

TA Instrument Q500 model Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile membranların kütle kaybı sıcaklığa bağlı olarak bulunmuştur. Böylece membran yapısındaki gerçek madde miktarları yüzdesel olarak görülmüştür. Ayrıca membranın ısıl kararlılığının yapıya katılan silika ve PEG ile değişimi izlenmiştir. 10 mg civarındaki numuneler penlere yerleştirildikten sonra oda sıcaklığından 1000°C’ye kadar 10°C/dk hızla azot ortamında ısıtılmıştır.

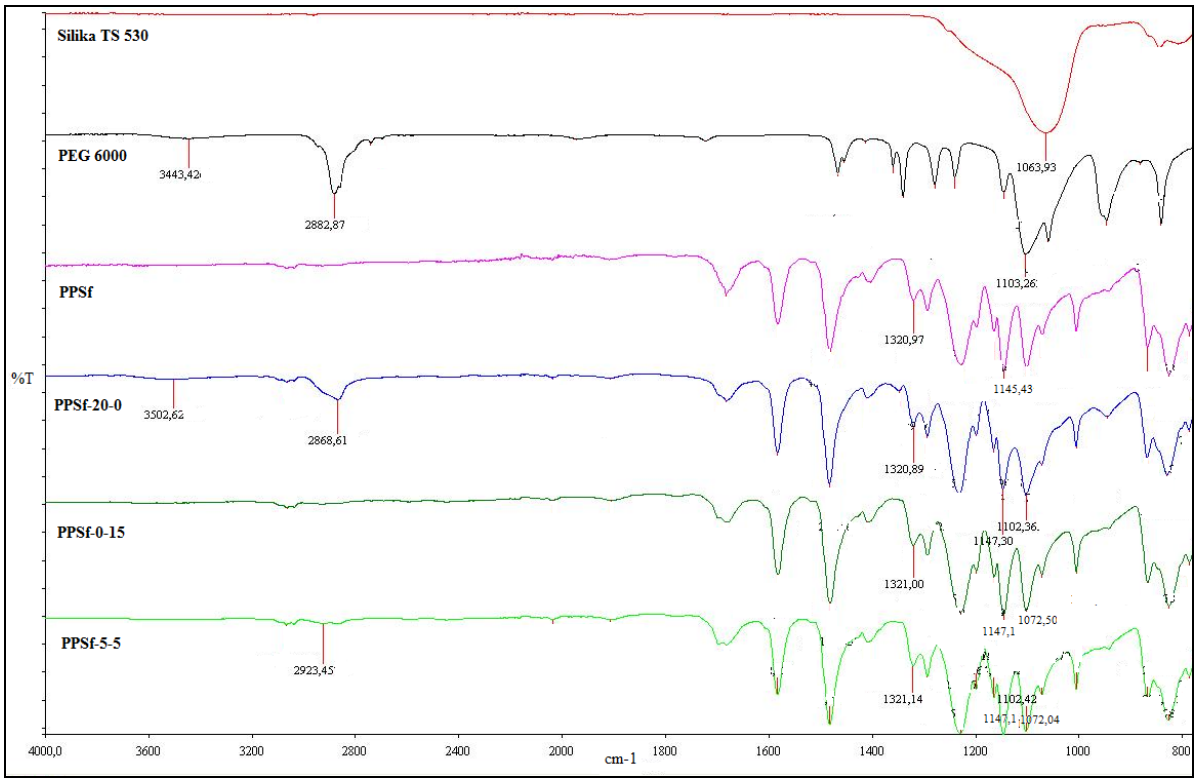
Saf ve katkılı membranların morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bu amaçla membran numuneleri çentik açıldıktan sonra sıvı azot kullanılarak kırılmıştır. Membran kırık kesit yüzeyleri altın kaplanarak Jeol JSM-6400 Model Taramalı elektron mikroskopi cihazı ile incelenmiştir. Elde edilen fotoğrafların görüntülenmesinde 15 kV elektrik voltajı kullanılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Membran Karakterizasyonu

5.1.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi ile elde edilen spektrumlardaki absorpsiyon bantları yardımıyla hazırlanan membranlarda meydana gelebilecek değişimler incelenmeye çalışılmıştır. Saf PPSf, PPSf/Silika, PPSf/PEG ve PPSf/PEG/Silika membranların FTIR spektrumları Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

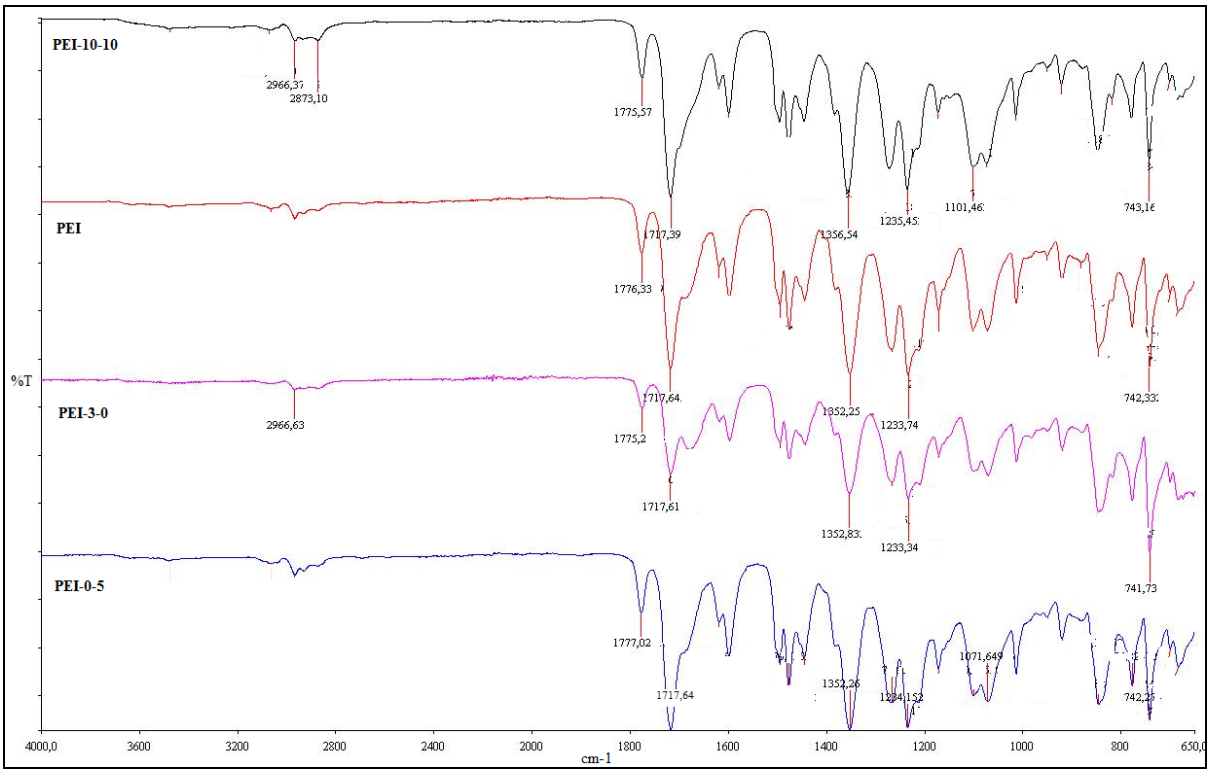


Şekil 5.1 Silika, PEG 6000, PPSf ve PPSf-20-0, PPSf-0-15 ve PPSf-5-5 membranların FTIR spektrumları

Silika, 1063 cm^{-1}'de Si-O-Si titreşim gerilimi piki ile karakterize edilmektedir (Thangaraja, vd., 2010). Saf PEG 6000'in spektrumuna bakıldığında, 2883 cm^{-1}'de C-H gerilim pikleri, 1103 cm^{-1}'de C-O gerilim pikleri, 3443 cm^{-1}'de OH gerilim pikleri görülmektedir (Leonardi, vd., 2007). PPSf'a ait spektrumda, 1320m^{-1} ve 1145 cm^{-1}'de sırasıyla S-O asimetrik ve simetrik gerilim bantları görülmektedir (Di Vona, vd., 2010). Bu sonuçlara göre çözeltiden döküm yöntemiyle elde edilen PPSf/PEG, PPSf/Silika ve PPSf/PEG/Silika membranlarda organik ve inorganik bileşenler birbirlerine kimyasal olarak değil Van der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağı ile bağlanmaktadır; membran hazırlama sürecinde beklendiği gibi herhangi

bir kimyasal reaksiyon meydana gelmemektedir. PPSf/PEG, PPSf/Silika ve PPSf/PEG/Silika membranlarına ait spektrumlarda tüm bileşenlerin karakteristik absorpsiyon ve/veya gerilim bantları görülebilmektedir.

Şekil 5.2'de PEG içeren PEI-10-10 ve PEI-3-0'ın spektrumlarında, Şekil 5.1'de verilen PEG 6000'in spektrumunda gösterildiği gibi PEG'e ait 2890 cm^{-1}'de C-H gerilim pikleri, 1110 cm^{-1}'de C-O gerilim pikleri, 3350 cm^{-1}'de OH gerilim pikleri membran yapısında görülmektedir. Silika içeren PEI-0-5 membranın spektrumunda silika nano partikülleri, 1063 cm^{-1}'de Si-O-Si gerilim piki ile karakterize edilmektedir. Saf PEI membranın FTIR spektrumundaki imid karbonil asimetrik ve simetrik gerilim bantları 1777 ve 1717 cm^{-1}'de, C-N gerilim ve eğilme bantları 1352 ve 742cm^{-1}'de, aromatik eter C-O-C 1234 cm^{-1}'de karakterize edilmektedir (Chen, vd., 2006). Spektrumlar birlikte incelendiğinde hazırlanan membranlarda bütün bileşenlerin karakteristik piklerinin mevcut olduğu anlaşılmaktadır ve organik/inorganik bileşenlerin birbirlerine kimyasal olarak değil Van der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağı ile bağlandığı kanısına varılmıştır.

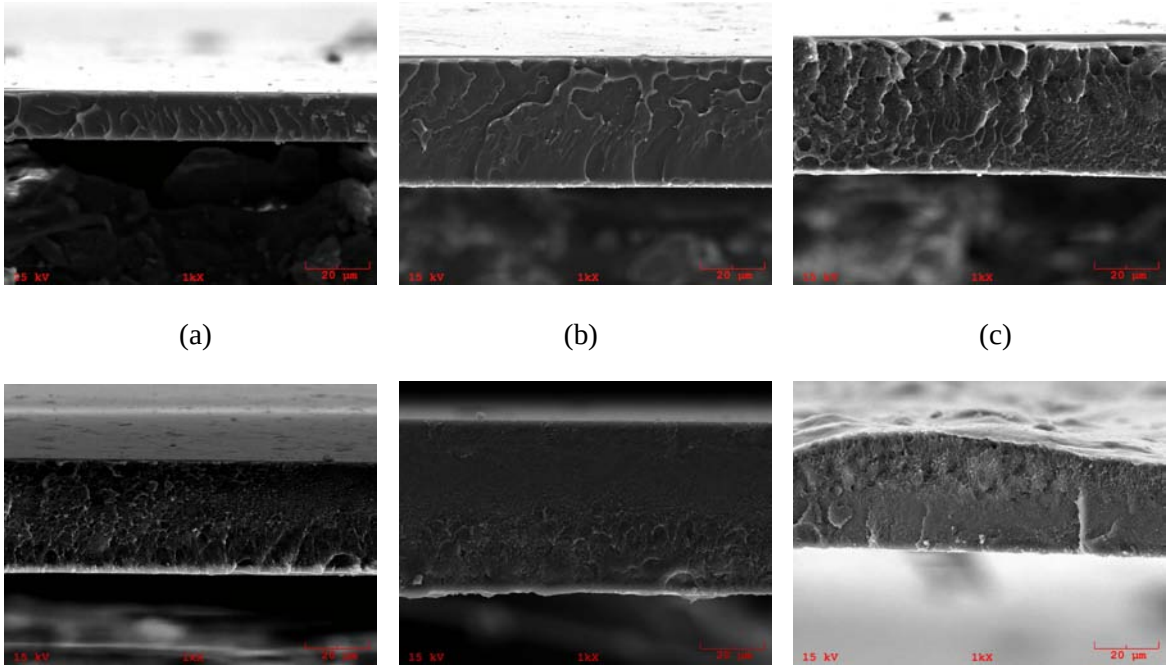


Şekil 5.2 PEI-10-10, saf PEI, PEI-3-0 ve PEI-0-5 membranların FTIR spektrumları

5.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Şekil 5.3'te farklı silika içeriklerine sahip PEI membranların SEM mikrograflarına yer verilmektedir. SEM görüntülerinden saf PEI membranın (Şekil 5.3 a) silindirik gözenekli ve

asimetrik yapıda elde edildiği, fakat silika içeriğinin artması ile daha küçük gözenek çapında asimetrik membran morfolojisinin oluştuğu görülmektedir (Şekil 5.3 b-f). PEI-0-20'ye ait fotoğraftan, membranın süngerimsi yapıda olduğu ve faz ayrımı olmadan silika nano partiküllerinin etrafının polimer ile sarıldığı anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar 2008 yılında Ahn ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir; PSf, silika ve NMP ile hazırlanan membranlarda silika miktarı arttıkça boşluklar küçülmüş ve yapı kompozit bir hal almıştır (Ahn, 2008).



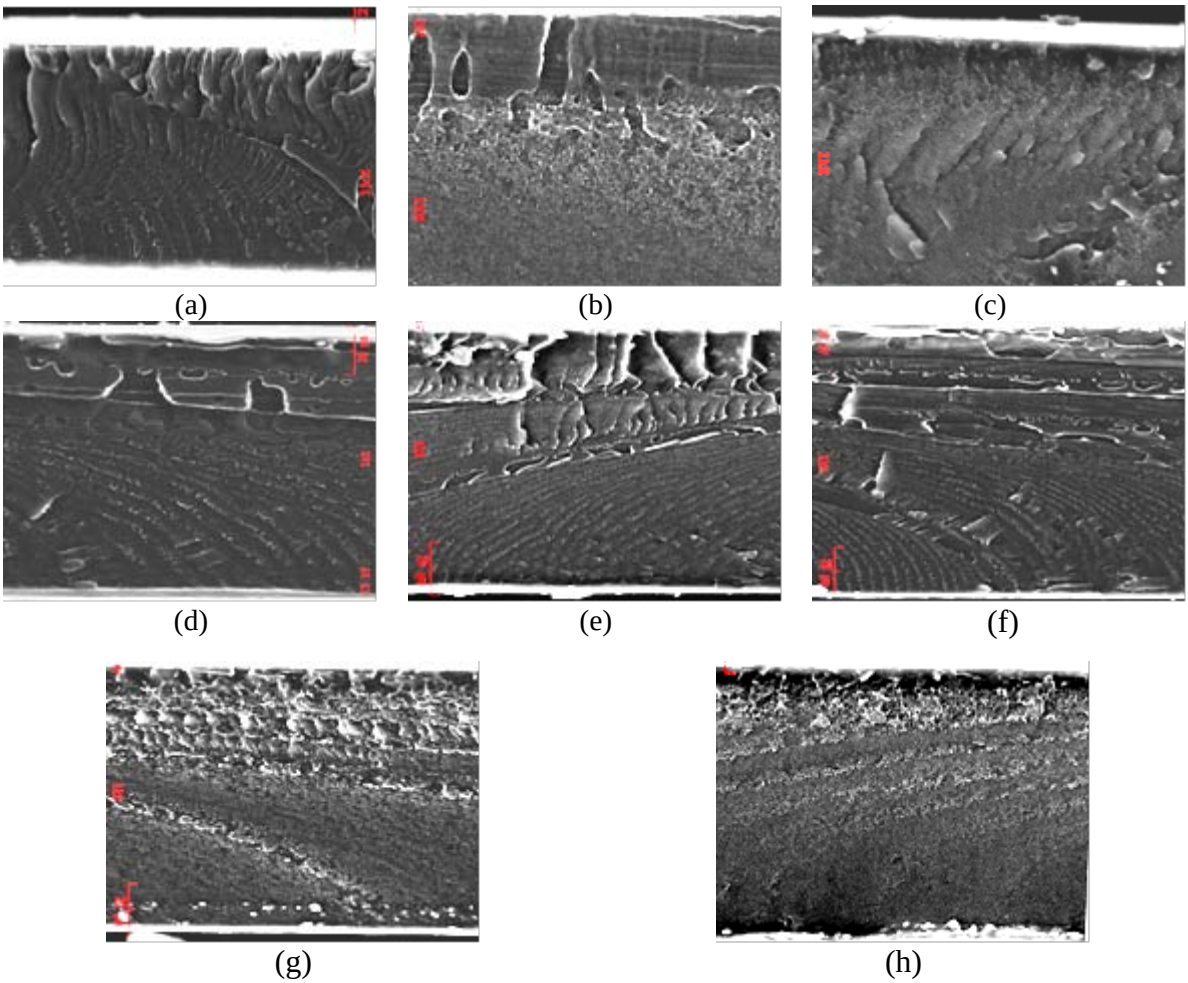
(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Şekil 5.3 Saf ve silika katkılı PEI membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PEI; (b) PEI-0-1; (c) PEI-0-5; (d) PEI-0-10; (e) PEI-0-15 ve (f) PEI-0-20

Şekil 5.4'te saf PPSf ve PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranların SEM mikrografları gösterilmektedir. SEM görüntülerinden saf PPSf membran yapısında (Şekil 5.4 a) silindirik boşluklar oluştuğu görülmektedir. PPSf membran yapısına silika katılmasıyla silindirik boşlukların dolarak küçük gözenekli süngerimsi asimetrik yapı elde edildiği anlaşılmaktadır (Şekil 5.4 b,c). PPSf yapısına PEG katılmasıyla küresel gözenekli bir morfolojinin oluştuğu ve PEG miktarının artmasıyla gözeneklerin artarak genişlediği görülmektedir (Şekil 5.4 d,e ve f). Kim ve Lee'nin yaptıkları çalışmada PEG'in membran yapısına etkisi incelenmiştir ve benzer şekilde polisülfon (PSf) yapısına katılan PEG ile gözenek miktarının arttığı ve gözeneklerin genişlediği belirlenmiştir (Kim ve Lee, 1998). PPSf/PEG membranlarına silika katılmasıyla ise PEG nedeniyle oluşan gözeneklerin silika nano partikülleri ile dolarak süngerimsi yoğun asimetrik membranların elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.4 g,h). SEM

mikrograflarından, membran yüzeyinde hatalar bulunmadığı ve yüzeyde asıl seçiciliğin sağlandığı gözeneksiz tabakanın oluştuğu anlaşılmaktadır.

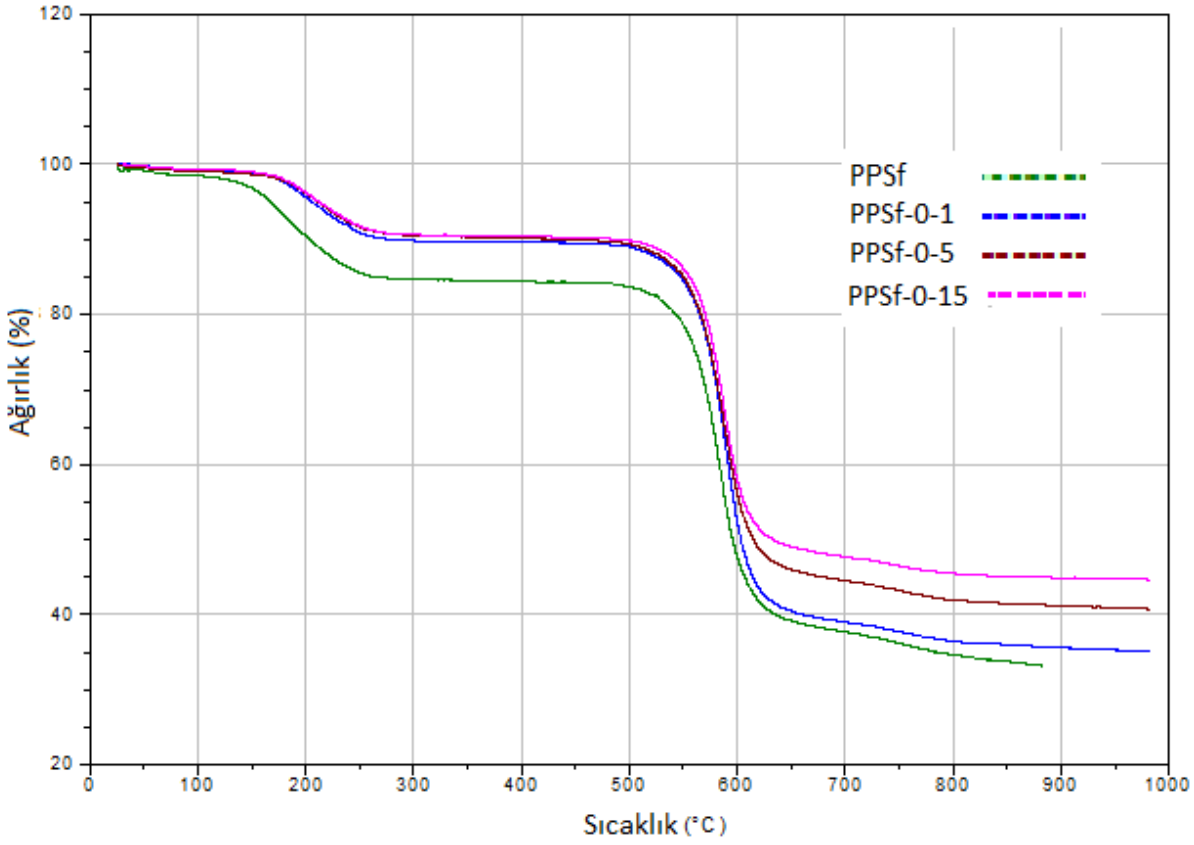


Şekil 5.4 Saf, silika ve/veya PEG katkılı PPSf membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PPSf-0-0; (b) PPSf-0-5; (c) PPSf-0-15; (d) PPSf-5-0; (e) PPSf-10-0; (f) PPSf-15-0; (g) PPSf-5-5 ve (h) PPSf-5-15

5.1.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

PPSf matrisine farklı oranlarda silika nano partiküllerinin katılmasıyla elde edilen PPSf/Silika nanokompozit membranlarının termogravimetrik analiz sonuçlarına Şekil 5.5'te yer verilmiştir. Termogramlardan membranların kütle kayıplarının iki basamaklı olarak meydana geldiği görülmektedir. Saf PPSf ve PPSf/Silika nanokompozit membranlarında görülen ilk aşamadaki yaklaşık % 10'luk kütle kaybı 170-250°C sıcaklıları arasında meydana gelmektedir ve membran yapısında kalan NMP çözücüsünün yapıyı terk etmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Membran yapısında NMP kalmasının nedeni olarak membran ısıl işlem sıcaklığının 150°C seçilmiş olması gösterilebilir; vakum altında bu sıcaklıkta çözücü uzaklaştırma işlemi yapılmasına rağmen NMP'nun kaynama noktası (202°C) altında

çalışılması NMP'u tamamen ortamdan uzaklaştırmaya yetmemiştir (Demirciyeva, 2006). Ana kütle kaybı, membranlar için sırasıyla 556, 562, 559 ve 562°C'de gerçekleşmiş olup silika içeriğinin artmasıyla genel olarak bozunma sıcaklığı da saf PPSf membranına göre yükselmiştir.

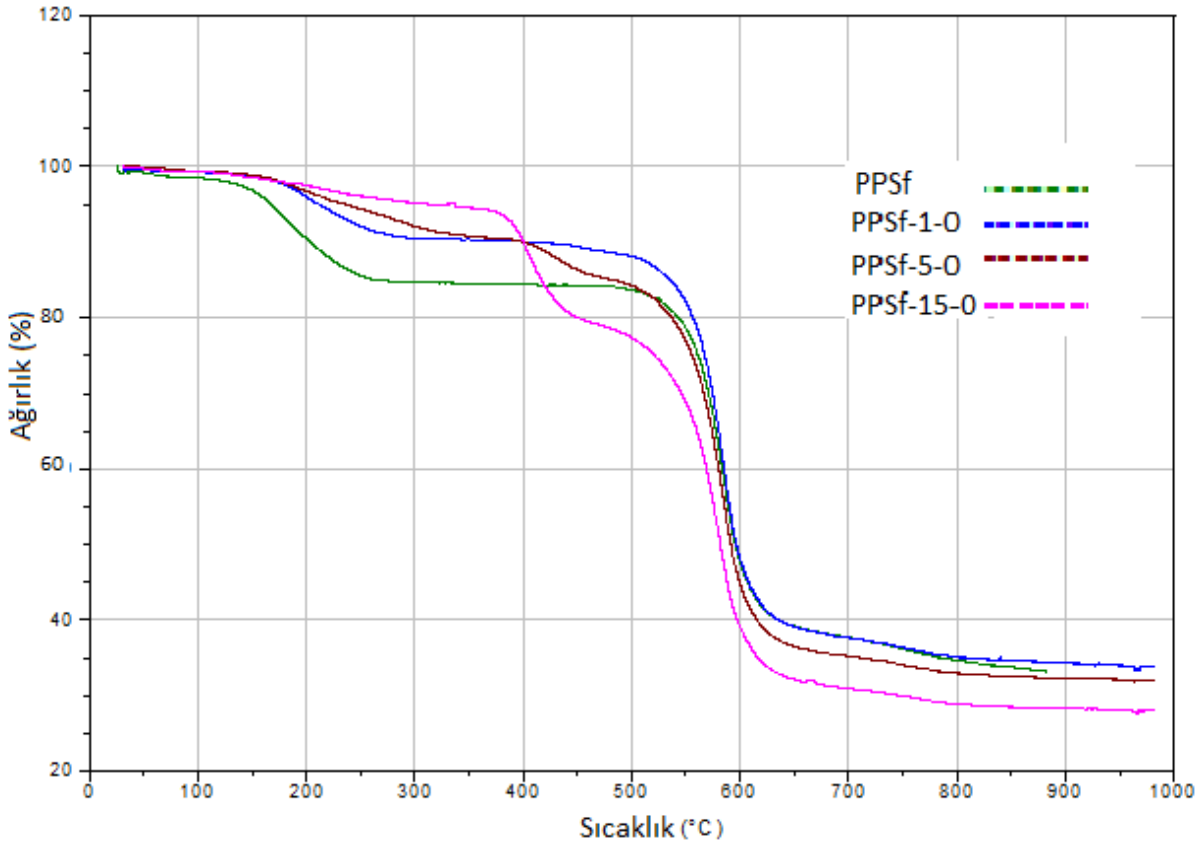


Şekil 5.5 Saf PPSf ve silika katkılı PPSf-0-1, PPSf-0-5, PPSf-0-15 membranların termogramları

Isıl kararlılıktaki iyileşmenin nedeni ısıl kararlılığı yüksek olan silika nano partiküllerinin yapıya katılması ve polimer-silika faz uyumunun sağlanmasıdır. Silika miktarı arttıkça kalıntı miktarı artmaktadır dolayısıyla ana kütle kaybı azalmaktadır. Bunun nedeni nanokompozit membranlarda eklenen silika miktarının artması ile polimer yüzdesinin azalması ve 800°C'nin üzerine kadar silika partiküllerinin kararlı olmasıdır (Li vd., 2007).

Şekil 5.6'da PPSf matrisine farklı oranlarda PEG katılmasıyla elde edilen PPSf/PEG kompozit membranlarının termogravimetrik analiz sonuçlarına yer verilmiştir. Şekil 5.6'da yer alan membranların termogramlarında kütle kayıplarının üç basamaklı olarak meydana geldiği görülmektedir. İlk basamaktaki kütle kaybı 170°C civarında, ikinci basamaktaki kütle kaybı 380°C civarında ve ana kütle kaybı 550°C civarında meydana gelmektedir. Saf PPSf ve PPSf/PEG nanokompozit membranlarda görülen ilk aşamadaki kütle kaybı 170-250°C

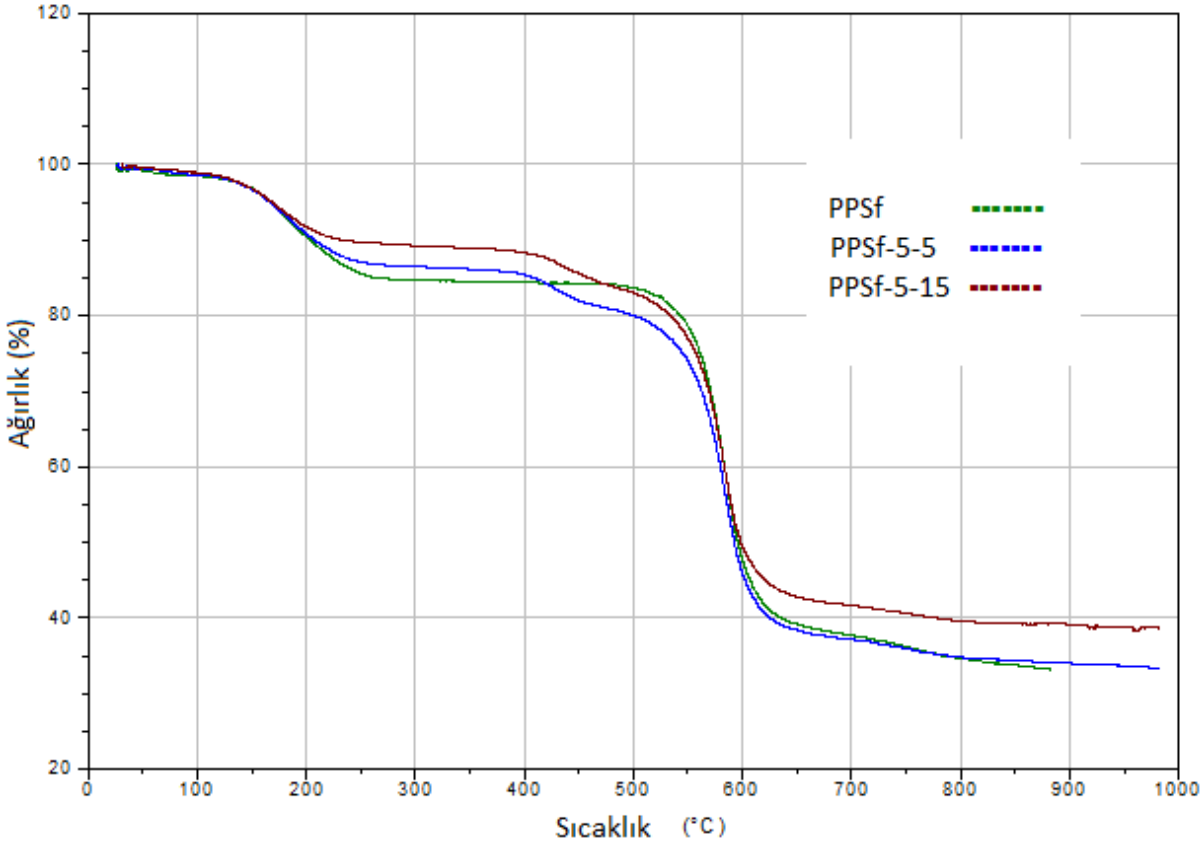
arasında meydana gelmekte olup membran yapısında kalan NMP çözücüsünün yapıyı terk etmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir (Demirciyeva, 2006). İkinci basamaktaki kütle kaybı yapıya ikinci polimer olarak eklenen PEG molekülünün bozunma sıcaklığını veren kütle kaybıdır ve 300°C üzerinde meydana gelmektedir. PEG moleküllerinin ısıl kararlılığı çalışma sıcaklığından (150°C) yüksek olduğundan PPSf matrisli membranlar etkilenmemiştir. Saf PPSf, PPSf-1-0 ve PPSf 5-0 membranları için ısıl bozunma sıcaklığı 556°C olup farklılık göstermemiştir. PPSf-15-0 membranının ana kütle kaybı ise 553°C'de meydana gelmiştir ve saf PPSf membrana göre ısıl kararlılıkta bir azalma gözlenmiştir. Bunun nedeninin PEG moleküllerinin düşük ısıl kararlılıklarının PPSf matrisini etkilemeye başlaması olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.6 Saf PPSf ve PEG katkılı PPSf-1-0, PPSf-5-0, PPSf-15-0 membranlarının termogramları

Şekil 5.7'de PPSf matrisine farklı oranlarda PEG ve silika katılmasıyla elde edilen PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranlarının termogravimetrik analiz sonuçlarına yer verilmiştir. Şekil 5.7'de yer alan membranların kütle kayıplarının Şekil 5.6'daki duruma benzer şekilde üç basamaklı olarak meydana geldiği görülmektedir. İlk basamakta, membran yapısında kalan NMP uzaklaşmış ikinci basamakta ise PEG bozunmuştur. Üçüncü basamak

ana bozunma basamağı olup PPSf, PPSf-5-5 ve PPSf-5-15 membranları için sırasıyla 556, 558 ve 559 °C'de bozunma başlamaktadır. Şekil 5.6'da bahsedildiği gibi ağırlıkça % 5 PEG eklenmesinin bozunma sıcaklığına etkisi olmamıştır. Fakat membran yapısına silika eklenmesinin Şekil 5.5'de açıklandığı gibi ısıl kararlılığı arttırma etkisi burada görülebilmektedir.



Şekil 5.7 Saf PPSf ve PEG ve silika katkılı PPSf-5-5, PPSf-5-15 membranlarının termogramları

Sonuç olarak, membran yapısına katılan PEG ve silikanın kendi ısıl kararlılık özellikleriyle membran matrisini etkiledikleri TGA verilerinden gözlenmektedir. Membran yapısındaki PEG miktarının ağırlıkça % 15 olması membran ısıl kararlılığını azaltırken, silika oranının artması ısıl kararlılığı arttırmaktadır. Farklı çalışmalarda da termal analiz sonuçlarına göre dumanlı silikanın polimer bozunma sıcaklığında geciktirici etkisi olduğu kanıtlanmıştır (Bernardo vd., 2009).

5.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

5.2.1 PEI matrisli membranların gaz geçirgenlik sonuçları

Membran matrisi olarak seçilen PEI'in CO_2 gaz geçirgenliğini ve CO_2/CH_4 seçiciliğini arttırmak amacıyla polimerik membran matrisine PEG ve hidrofobik yüzey fonksiyonel grupları bulunduran silika nano partikülleri eklenerek PEI/Silika, PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika nanokompozit membranları hazırlanmıştır. Membran hazırlama işlemlerinde çözücü uzaklaştırma ve tavlama için ısıl işlem iki farklı sıcaklıkta (40°C ve 150°C) yapılmıştır ve sıcaklık değişiminin membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle 40°C ve 150°C'de hazırlanan saf PEI ve silika katkılı PEI/Silika nanokompozit membranların gaz geçirgenlik sisteminde CO_2 ve CH_4 gazları ile ölçümleri sonucunda gaz geçirgenlik ve CO_2/CH_4 seçicilik değerleri elde edilmiştir.

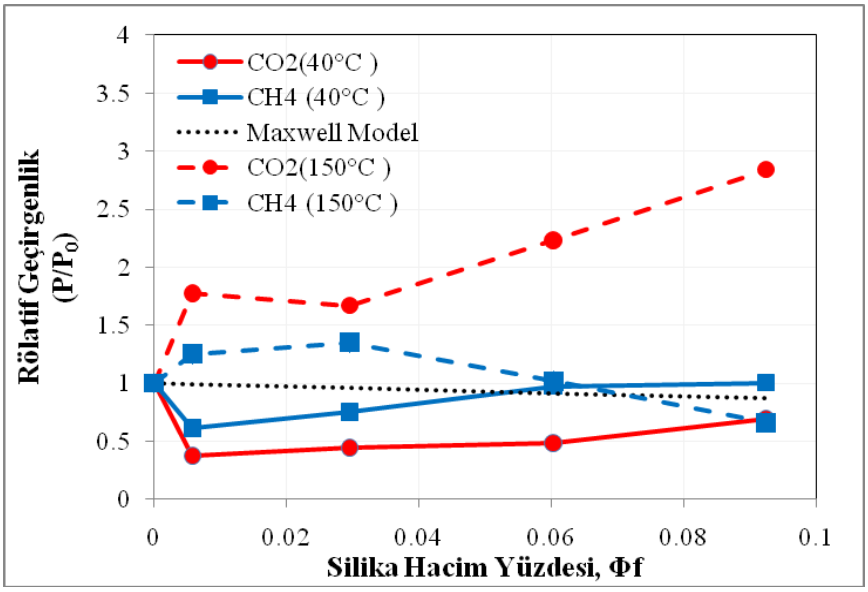
Çizelge 5.1 PEI/silika membranların CO_2 ve CH_4 gazları için geçirgenlik, CO_2/CH_4 seçicilik değerleri, çözünürlük ve difüzyon katsayıları

T (°C)	**Membran kodu**	**Geçirgenlik Katsayısı, P** (Barrer*)		**($\alpha_{CO2/CH4}$)**	**Difüzyon Katsayısı, D** ($10^{-8}cm^2/s$)		**Çözünürlük Katsayısı, S** ($m^3(STP)/cm^3$ atm)		**$D_{CO2/CH4}$**	**$S_{CO2/CH4}$**
		CH_4	**CO_2**		**CH_4**	**CO_2**	**CH_4**	**CO_2**		
40	**PEI 0-0**	0.166	1.189	7.16	1.73	2.48	0.096	0.479	1.43	4.90
	PEI 0-1	0.102	0.444	4.35	1.02	0.57	0.100	0.779	0.56	7.79
	PEI 0-5	0.125	0.529	4.23	1.58	0.63	0.079	0.840	0.40	10.63
	PEI 0-10	0.162	0.576	3.56	0.86	0.64	0.188	0.900	0.74	4.79
	PEI 0-15	0.167	0.827	4.96	1.12	1.38	0.149	0.599	1.23	4.02
150	**PEI 0-0**	0.040	0.340	8.487	0.19	0.219	0.156	1.183	1.15	7.58
	PEI 0-1	0.050	0.604	12.036	0.39	0.44	0.096	1.037	1.13	10.80
	PEI 0-5	0.054	0.568	10.480	0.21	0.52	0.198	0.824	2.48	4.16
	PEI 0-10	0.041	0.759	18.615	0.10	0.63	0.301	0.921	6.30	3.06
	PEI 0-15	0.026	0.967	36.483	0.11	0.51	0.183	1.455	4.64	7.95

*** 1 Barrer = 10^{-10} cm^3(STP) cm/cm^2s cmHg**

PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranları 40°C ısıl işlem sıcaklığında hazırlanabilmiştir fakat PEG ile PEI matrisleri arasında meydana gelebilecek etkileşimden dolayı ve uyuşumsuzluktan

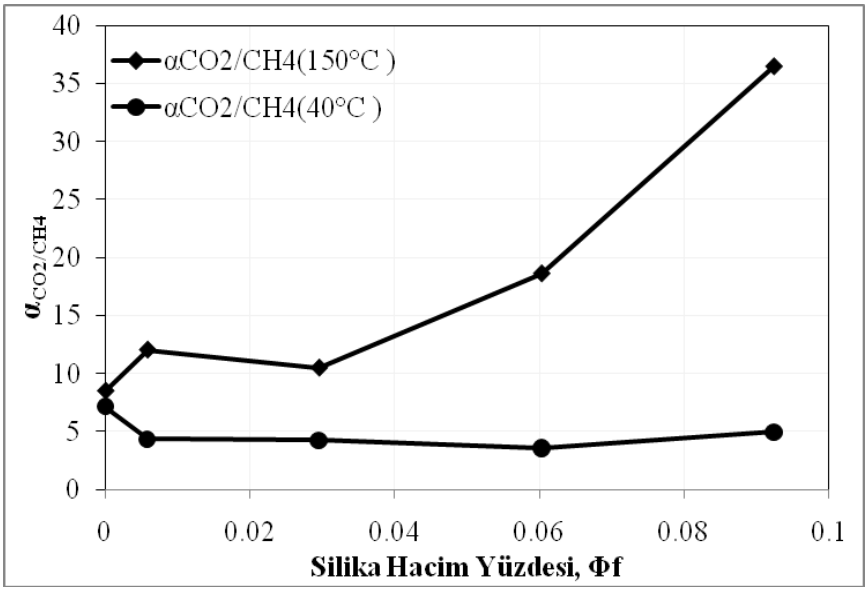
oluştuğu düşünülen gözle görülmeyen yüzeysel hatalar nedeniyle bu membranların gaz geçirgenlik ölçümleri yapılamamıştır. 150°C'de ısıl işlem sırasında ise PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranlarda PEG ve PEI arasındaki uyuşmazlıktan olduğu düşünülen çatlaklar meydana geldiği için gaz geçirgenlik ölçümleri yapılamamıştır. Bu durumda 40°C ve 150°C'de hazırlanan PEI/Silika nanokompozit membranların CO_2 ve CH_4 gazları ile geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.8 Farklı sıcaklıklarda hazırlanan PEI/Silika membranların CH_4 ve CO_2 gazları için rölatif geçirgenliğinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

Şekil 5.8'de iki farklı sıcaklıkta hazırlanan PEI/Silika nanokompozit membranların CO_2 ve CH_4 gazı rölatif geçirgenliklerinin (silika katkılı membranın geçirgenliğinin saf membranın geçirgenliğine oranı) silika miktarı ile değişimi gösterilmektedir. Silika miktarı ile rölatif geçirgenlik değerlerinin değişimi için Maxwell modeli eğrisi Bölüm 2.6.5'te verilen 2.12 ve 2.16 eşitlikleri ile hesaplanmıştır. 40°C'de hazırlanan PEI/Silika nanokompozit membranların CO_2 ve CH_4 gazları için bulunan rölatif geçirgenlik değerlerinin silika miktarı ile arttığı ve Maxwell modeline uyumlu olarak değişmediği belirlenmiştir. 150°C'de hazırlanan PEI/Silika nanokompozit membranların rölatif geçirgenlik değerlerine bakıldığında her iki gaz için de geçirgenlik değerlerinin saf PEI membrana göre arttığı bulunmuştur. Fakat silika hacim yüzdesi % 3'ün üzerinde olduğu durumda CH_4 gaz geçirgenliği değerinin Maxwell modeline uygun olarak azaldığı ve CO_2 gaz geçirgenlik değerinin arttığı görülmektedir. Bu sonuçlara benzer şekilde, Ahn ve arkadaşlarının PSf matrisine nano boyutlu hidrofobik silika ekleyerek PSf/Silika nanokompozit membranlarını hazırladıkları ve gaz geçirgenlik performanslarını inceledikleri bir çalışma yapmışlardır ve PSf membran matrisine eklenen nano boyutlu

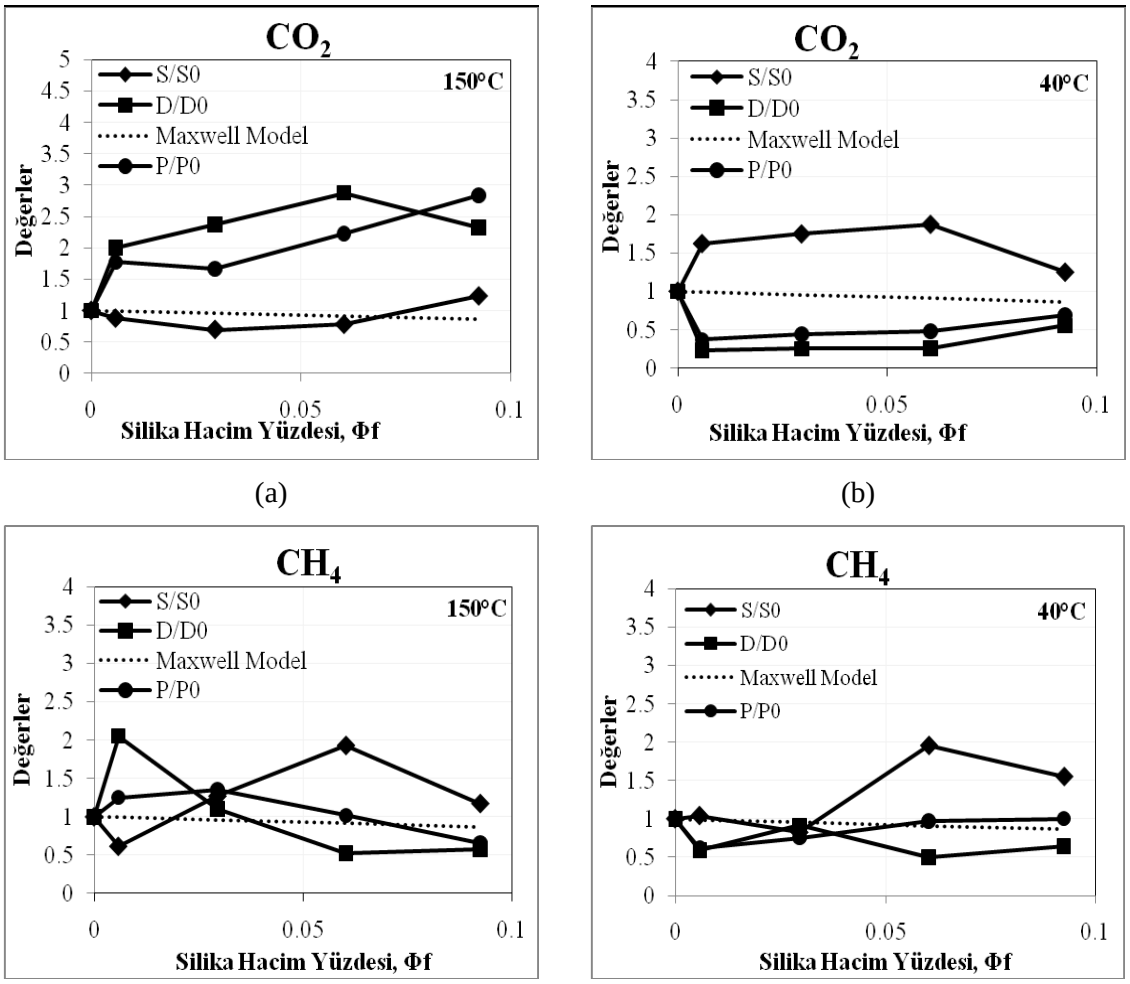
silikanın CO_2 gaz geçirgenliğini arttırdığı bulunmuştur (Ahn, 2008). 150°C'de hazırlanan PEI/Silika nanokompozit membranlarının CO_2 gaz geçirgenliğindeki bu artışın hidrofobik gözeneksiz silika nano partiküllerinin CO_2 ile etkileşiminden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. 40°C'de hazırlanan PEI/Silika membranların gaz geçirgenlik değerlerinin 150°C'de hazırlanan membranlara göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni Demirciyeva tarafından yapılan çalışmada da belirtildiği gibi, düşük sıcaklıkta hazırlanan membran yapısında kalabilecek NMP çözücüsünün gaz geçirgenliğini olumsuz etkileyebileceği şeklinde açıklanabilir (Demirciyeva, 2006).



Şekil 5.9 Farklı sıcaklıklarda hazırlanan PEI/Silika membranların CO_2/CH_4 seçicilik değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

Şekil 5.9'da iki farklı sıcaklıkta hazırlanan PEI/Silika nanokompozit membranların ölçülen gaz geçirgenlik değerlerinden hesaplanan CO_2/CH_4 seçiciliklerinin (α) silika hacim yüzdesi ile değişimi gösterilmektedir. 40°C'de hazırlanan membranların CO_2/CH_4 seçicilik değerleri silika miktarının arttırılmasına rağmen saf PEI membranın seçicilik değerinden daha düşük hesaplanmıştır. Bu sonuç, 40°C'de hazırlanan membranların yapısında çözücünün kalması nedeniyle geçirgenlik değerlerini etkilemesi şeklinde açıklanabilmektedir. 150°C'de hazırlanan membranlarda ise silika miktarı arttıkça seçicilik değerinin saf PEI membrana göre PEI-0-15 kodlu membranda yaklaşık 35 kat arttığı bulunmuştur. Sonuç olarak düşük tavlama sıcaklığında (40°C) hazırlanan PEI/Silika nanokompozit membranların yapısında kalan NMP'nun ölçümü yapılan penetrant gaz ile membran matrisinin etkileşimine olumsuz etkisinden dolayı gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin azalmasına neden olmaktadır.

Yüksek tavlama sıcaklığında (150°C) membranlar hazırlandığında membran yapısında kalan NMP'nun azalması ile CO_2 gazı geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin arttığı bulunmuştur.



Şekil 5.10 PEI/Silika membranlarının CO_2 ve CH_4 gazları için gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

PEI/Silika nanokompozit membranları için elde edilen sonuçlar Şekil 5.10'da rölatif gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük katsayıları ile silika hacim yüzdelerinin değişimi olarak gösterilmiştir. Silikanın PEI matrisine katılmasıyla hem 40°C hem de 150°C'de hazırlanan PEI/Silika karışım membranların, rölatif difüzyon ve rölatif geçirgenlik katsayılarının birbirleriyle orantılı olarak hareket ettiği gösterilmektedir. 150°C'de hazırlanan membranların CO_2 için rölatif geçirgenlik değerleri doğrusal olarak ve Maxwell eğrisinin aksine artmaktadır.

5.2.2 PPSf matrisli membranların gaz geçirgenlik sonuçları

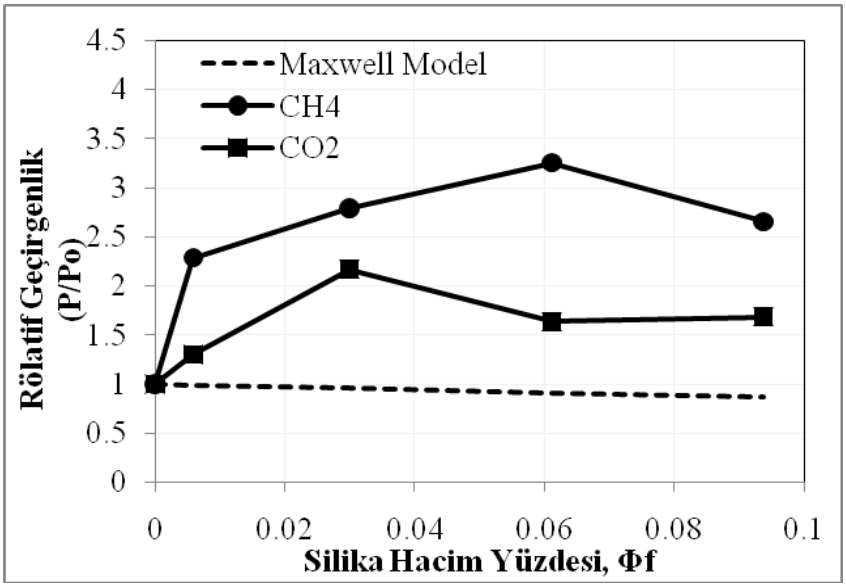
PPSf/Silika ve PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranların 35ºC'de yapılan gaz geçirgenlik ölçüm deneylerinden elde edilen geçirgenlik sonuçlarına göre seçicilik, difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanmıştır ve Çizelge 5.2'de listelenmiştir.

Çizelge 5.2 PPSf/Silika ve PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranların CO_2 ve CH_4 gazları için geçirgenlik, CO_2/CH_4 seçicilik değerleri, çözünürlük ve difüzyon katsayıları

Membran kodu	**Geçirgenlik Katsayısı, P** (Barrer*)		**($\alpha_{CO2/CH4}$)**	**Difüzyon Katsayısı, D**($10^{-8}cm^2/s$)		**Çözünürlük Katsayısı, S** ($m^3(STP)/cm^3atm$)		**$D_{CO2/CH4}$**	**$S_{CO2/CH4}$**
	CH_4	**CO_2**		**CH_4**	**CO_2**	**CH_4**	**CO_2**		
PPSf 0-0	0.024	0.302	12.39	0.600	0.890	0.031	0.275	1.41	8.92
PPSf 1-0	0.016	0.360	22.29	0.411	0.690	0.030	0.402	1.68	13.30
PPSf 5-0	0.036	0.223	6.42	0.473	0.832	0.057	0.300	1.76	5.24
PPSf 10-0	0.055	0.324	5.86	0.452	0.672	0.093	0.369	1.49	3.95
PPSf 15-0	0.043	0.367	8.55	0.710	1.150	0.046	0.242	1.62	5.27
PPSf 0-1	0.056	0.393	7.93	0.475	0.637	0.090	0.513	1.34	5.70
PPSf 0-5	0.068	0.656	9.63	0.421	0.997	0.123	0.503	2.37	4.09
PPSf 0-10	0.079	0.495	6.23	0.526	0.606	0.120	0.611	1.15	5.09
PPSf 0-15	0.065	0.509	7.85	0.761	0.858	0.065	0.450	1.13	6.92
PPSf 5-1	0.032	0.307	9.52	0.648	0.663	0.040	0.357	1.02	8.87
PPSf 5-5	0.037	0.629	17.05	0.434	0.728	0.052	0.746	1.68	14.37
PPSf 5-10	0.041	0.323	7.96	0.353	0.400	0.087	0.613	1.13	7.00
PPSf 5-15	0.049	0.417	8.50	0.396	0.749	0.094	0.422	1.89	4.47

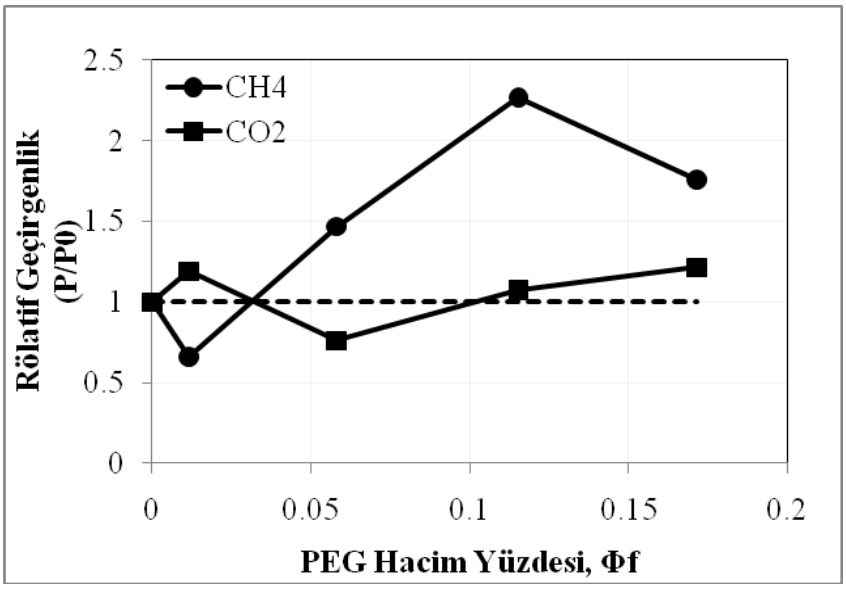
*** 1 Barrer = 10^{-10} cm^3(STP) cm/cm^2s cmHg**

Şekil 5.11'de PPSf/Silika nanokompozit membranlarının rölatif geçirgenlikleri silika hacim yüzdesinin bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. PPSf/Silika nanokompozit membranlarının rölatif geçirgenliklerinin saf PPSf membrana göre Maxwell modelinin aksine hem CO_2 hem de CH_4 gaz geçirgenliklerinin arttığını göstermektedir. PPSf membran matrisine hidrofobik ve gözeneksiz silika nano partiküllerinin katılmasıyla birlikte membranın penetrant gazlar ile etkileşiminin arttığı ve böylece CO_2 ve CH_4 gazları için geçirgenliklerin arttığı söylenebilir.



Şekil 5.11 PPSf/Silika membranların CH_4 ve CO_2 gazları için rölatif geçirgenliğinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

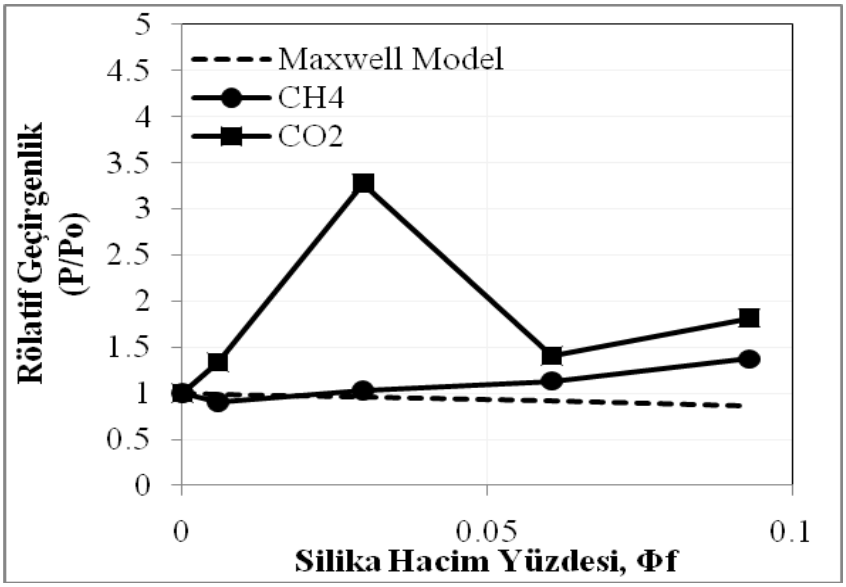
PPSf membran matrisine CO_2 geçirgenliğini artırmak amacıyla PEG eklenerek elde edilen membranların gaz geçirgenlik sonuçları Şekil 5.12'de gösterilmektedir. Membran yapısında PEG miktarı hacimce % 5'in üzerinde olduğunda CH_4 geçirgenliği saf PPSf membrana göre belirgin şekilde artarken, CO_2 geçirgenliği ise az miktarda artmıştır. Bu durum, PEG eklendiğinde membran yapısındaki morfolojik değişim sırasında oluşan gözeneklerin membranı CH_4 gazına daha geçirgen hale getirdiğini düşündürmektedir.



Şekil 5.12 PPSf/PEG membranların CH_4 ve CO_2 gazları için rölatif geçirgenliğinin PEG hacim yüzdesi ile değişimi

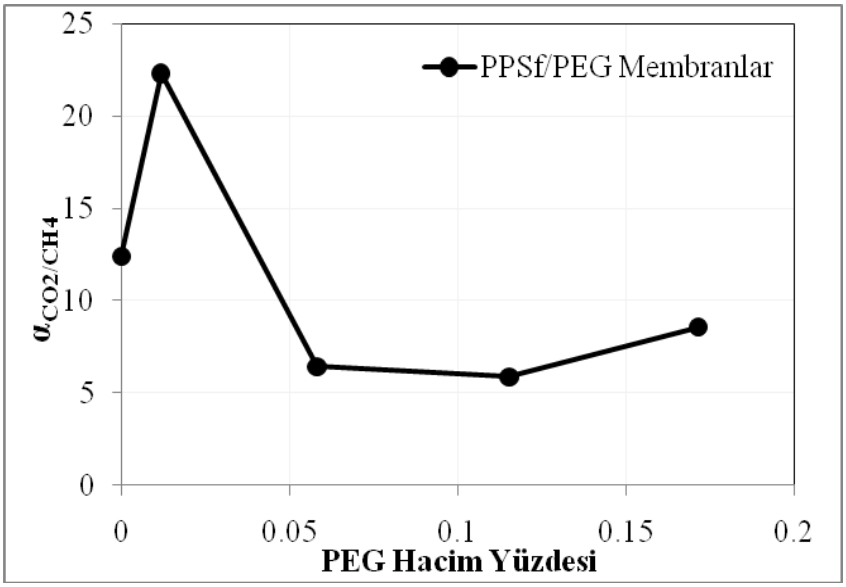
Şekil 5.13'te membran matrisinde PEG oranı ağırlıkça % 5 sabit tutularak ve silika miktarı değiştirilerek hazırlanan PPSf/PEG/Silika membranlarının rölatif geçirgenlikleri silika hacim

yüzdesinin bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Sonuçlar, PPSf/PEG membranlarının yapısına silika katılmasıyla Maxwell modelinin aksine saf PPSf membrana göre hem CO_2 hem de CH_4 gaz geçirgenliklerinin arttığını göstermektedir. CO_2 gaz geçirgenliği saf PPSf membrana göre PPSf-5-5 kodlu membranda en fazla yaklaşık 3.5 kat artmıştır. CH_4 gaz geçirgenliğinde ise doğrusal olarak bir artış meydana gelmiştir ve PPSf-5-15 kodlu membranda en fazla 1.5 katlık artış gözlenmiştir.



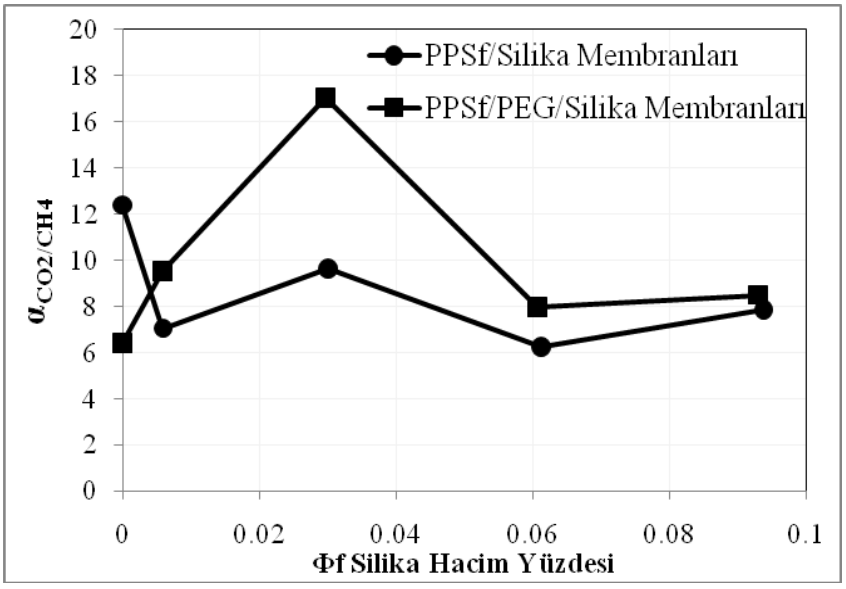
Şekil 5.13 PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranların CH_4 ve CO_2 gazları için rölatif geçirgenliğinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

Şekil 5.14'te PPSf/PEG membranların hesaplanan CO_2/CH_4 seçiciliklerinin PEG hacim yüzdesi ile değişimi gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde membran yapısına farklı oranlarda PEG eklenmesinin PPSf 1-0 membranı hariç saf PPSf membranına göre seçicilik değerini artırmadığı aksine daha düşük değerler elde edilmesine neden olduğunu göstermektedir. PPSf/PEG membranların en yüksek seçicilik değeri ($\alpha_{CO2/CH4}$=26.70) PPSf 1-0 membranı için bulunmuştur. PPSf/PEG membranlarında PEG miktarının ağırlıkça % 1'in üzerinde olması membran morfolojisinde daha büyük gözeneklerin oluşmasına neden olmaktadır ve bu nedenle CH_4 geçirgenliği artmaktadır (Car vd., 2008a; 2008b). Bu membranların PEG miktarının artması ile CO_2/CH_4 seçiciliğinin azalması CH_4 geçirgenliğinin de artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.14 PPSf/PEG membranlarının CO_2/CH_4 seçicilik değerlerinin PEG hacim yüzdesi ile değişimi

PPSf/Silika ve ağırlıkça % 5 oranında PEG içeren PPSF/PEG/Silika membranlarının seçicilik değerleri yapıya katılan silika hacim yüzdesine bağlı olarak Şekil 5.15'te karşılaştırılmaktadır. Şekil 5.15'ten görüldüğü gibi PPSf membran matrisine silika katıldığında elde edilen CO_2/CH_4 seçicilik değerleri tüm silika miktarlarında saf PPSf membranın seçicilik değerinden daha düşüktür fakat % 5 PEG içeren membranları için daha yüksek seçicilik değerleri bulunmuştur. Özellikle ağırlıkça % 5 PEG ve % 5 silika içeren PPSf/PEG/Silika membranı için oldukça yüksek CO_2/CH_4 seçicilik değerine ($\alpha_{CO2/CH4}$=20.40) ulaşılmıştır.

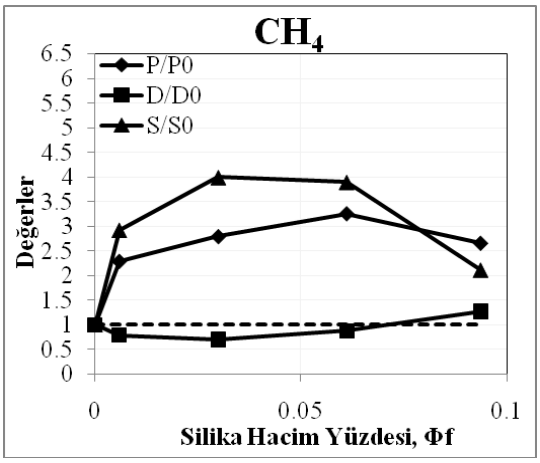


Şekil 5.15 PPSf/Silika ve % 5 PEG içeren PPSF/PEG/Silika membranlarının CO_2/CH_4 seçicilik değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

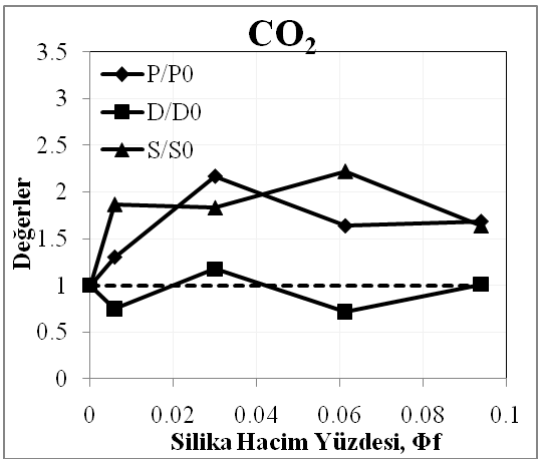
Genel olarak PPSf esaslı membranların CO_2 ve CH_4 gazları için elde edilen geçirgenlik ve CO_2/CH_4 seçicilik değerleri incelendiğinde, membran matrisine yalnızca silika katılmasıyla elde edilen PPSf/Silika nanokompozit membranlarına göre PPSF/PEG/Silika nanokompozit membranları ile daha yüksek seçicilik değerleri elde edilmiştir. Aynı zamanda sadece PEG eklenerek hazırlanan PPSF/PEG membranları ile elde edilen değerlerle de karşılaştırdığımızda PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranlarının gaz geçirgenlik performansının daha iyi olduğu belirlenmiştir.

PPSf esaslı tüm membranların CO_2 ve CH_4 gazları için difüzyon ve çözünürlük katsayıları sırasıyla Eşitlik (2.17) ve Eşitlik (2.3) kullanılarak hesaplanmıştır. PPSf/Silika ve PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranları için elde edilen sonuçlar Şekil 5.15'te rölatif gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük katsayıları ile silika hacim yüzdelerinin değişimi gösterilen ve PPSf/PEG membranları için elde edilen sonuçlar Şekil 5.16'da PEG hacim yüzdelerinin değişimi olarak gösterilmiştir. PEG ve silika katkılarının PPSf matrisine ayrı ayrı ya da birlikte katılmasıyla elde edilen PPSf/PEG karışım membranların, PPSf/Silika ve PPSf/PEG/Silika nanokompozit membranların rölatif difüzyon katsayılarının saf PPSf membrana göre daha düşük olmasına karşılık rölatif çözünürlük ve geçirgenlik katsayılarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

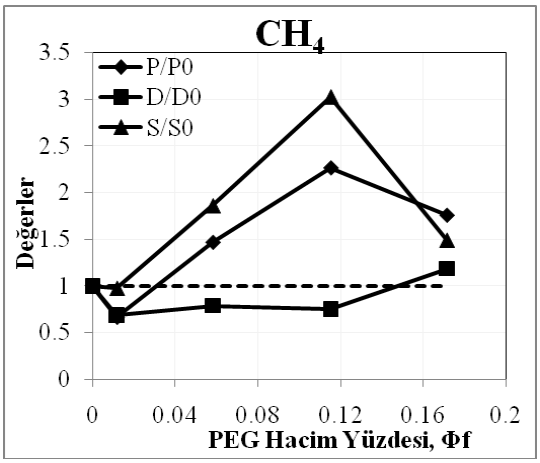
Membran yapısına PEG eklenerek hazırlanan PPSf/PEG membranlarının CO_2 geçirgenliğinin artması amorf yapılı PEG'in çoğu asidik gazı yapısında yüksek miktarlarda çözebilmesi ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Kim ve Lee tarafından PEBAX/silika hibrid membranları ile yapılan çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur (Kim ve Lee, 2001). Bu çalışmada açıklandığı gibi membran yapısına silika eklenmesi PEG fazının yeniden yönlenmesine ve gaz moleküllerinin difüzyon yolunu sınırlandırarak ve/veya daha kıvrımlı bir yapı oluşturarak difüzivitenin değişmesine neden olabilmektedir. Bunun yanında membran yapısına eklenen amorf ve gözeneksiz silika nanopartikülleri PEG'in oluşturduğu gözenekleri doldurarak polimer matris ile silika arasında oluşabilecek etkileşim nedeniyle gaz difüzyonu azalırken çözünürlük ve geçirgenliğin artmasına neden olabilmektedir.



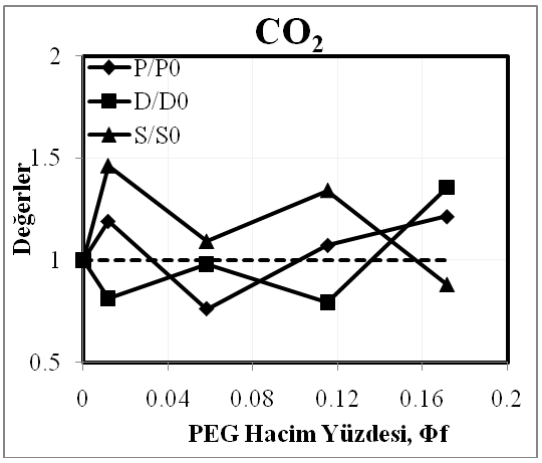
a) PPSf/Silika



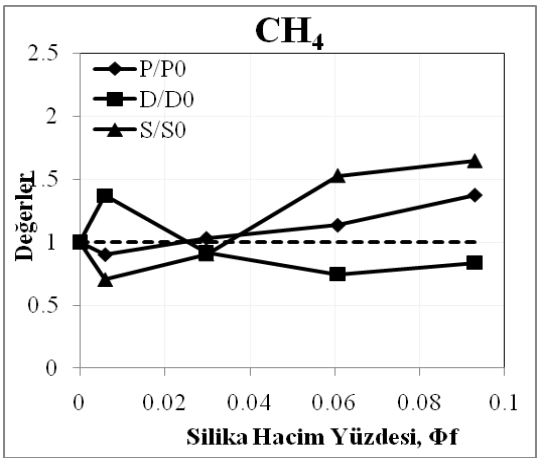
b) PPSf/Silika



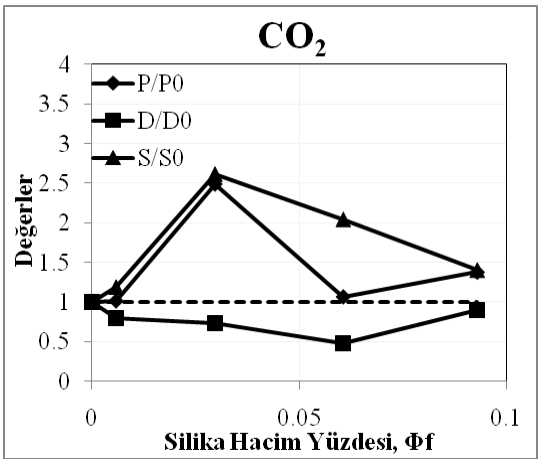
c) PPSf/PEG



d) PPSf/PEG



e) PPSf/PEG/Silika



f) PPSf/PEG/Silika

Şekil 5.16 PPSf/Silika membranlarının CO_2 ve CH_4 gazları için gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, PEI ve PPSf polimerlerinin ve bu polimerlere organik ve inorganik katkıların katılmasıyla elde edilen membranların CH_4 ve CO_2 gaz geçirgenlikleri incelenmiştir.

Fosil yakıtların yakılmasıyla ortaya çıkan CO_2 emisyonu dünyadaki iklim değişimlerinin ve küresel ısınmanın nedeni olarak görülmektedir. Buna rağmen gelecek yıllarda da fosil kaynaklar dünyanın tercih ettiği enerji kaynakları olarak kullanılmaya devam edecektir. Bu nedenle enerji alanında CO_2'in atmosfere salımını azaltmak amacıyla yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri de CO_2/CH_4 ayrımını membranların kullanımıyla gerçekleştirmektir. Bu amaçla kullanılacak membranların CH_4'a göre CO_2 geçirgenliğinin daha yüksek olması istenmektedir. CO_2/CH_4 ayrımı için kullanılan ticari membranlar genellikle selüloz asetat, polisülfon ve poliimidden hazırlanmaktadır. Çalışmalarımızda matris olarak PEI ve PPSf polimerlerinin seçilmesinin nedeni PEI'in CO_2 geçirgenliğinin yüksek olduğunun bilinmesi, PPSf'nun kullanım amacıda bu alanda henüz çalışma olmamasıdır.

Yapılan termal gravimetrik analizler PPSf matrisli membranların yüksek sıcaklıklara dayanıklı olduğunu ve silika içeriğinin artmasıyla ısıl kararlılığının da arttığını göstermiştir. SEM analizleri membran yapısına silika ve PEG katılmasıyla birlikte gözenek boyutlarının ve dağılımının saf membrana göre değiştiğini ortaya koymuştur. Bu durumun gaz geçirgenliğine etkisi incelendiğinde ise, saf PPSf membranının ölçümünden elde edilen CH_4 ve CO_2 geçirgenlik sonuçlarına göre PEG ve/veya silika katkılı membranlarda yüksek geçirgenlik değerleri elde edildiği fakat seçiciliğin düştüğü gözlenmiştir. Matris yapısına silika ve PEG birlikte eklendiğinde elde edilen geçirgenlik ve seçicilik değerleri yalnızca PEG veya silika eklenmiş olan membranlara göre daha iyi olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni olarak PEG molekülünün yapıya girmesiyle değişen membran morfolojisinin silika ile düzelmesi gösterilebilir. Ayrıca literatür çalışmalarında silika ve PEG'in CO_2 ile etkileşimlerinin olması nedeniyle CO_2 geçirgenliğine etkisi olduğu da belirtilmiştir.

Yüksek sıcaklıkta hazırlanan PEI membranların CH_4 geçirgenliği, düşük sıcaklıkta hazırlananlara göre azalmakta, CO_2 geçirgenliği pek fazla değişmemektedir ve seçicilik de bu şekilde artmaktadır. Yapıda kalan çözücü miktarı azaldıkça gaz geçirgenlik değerleri de artmaktadır. Bu nedenle membranların yüksek sıcaklılarda hazırlanması gerekmektedir.

İleriki çalışmalarda, %1-10-15 oranlarında PEG içeren PPSf/PEG/Silika membranlar hazırlanarak gaz geçirgenlikleri ölçülecek ve elde edilen sonuçlarla karşılaştırılacaktır. Elde edilen tüm membranların H_2, N_2, CH_4, CO_2 geçirgenlikleri ölçülecektir ve CH_4/N_2, CO_2/N_2, H_2/CO_2, H_2/CH_4 ve H_2/N_2 seçicilikleri hesaplanacaktır. Tavlama sıcaklığının polimer yapısına ve gaz geçirgenliğine etkisinin araştırılması amacıyla daha yüksek sıcaklıkta hazırlanan membranların gaz geçirgenlik ölçümleri yapılacaktır ve elde edilen diğer değerlerle karşılaştırılacaktır.

KAYNAKLAR

Ahn, J., Chunga, W., Pinnau, I. ve Guiver, M.D., (2008), "Polysulfone/Silica Nanoparticle Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation", Journal of Membrane Science, 314:123–133.

Albay, N.Z., (2005), "Polietilen Glikol-Tuz-Su Sistemlerinde Viskozite Tayini'', Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye.

Al-Juaied, M. ve Koros, W. J. (2005), "Performance Of Natural Gas Membranes İn The Presence Of Heavy Hydrocarbons", Journal of Membrane Science,274:227-243.

Atalay, O.Ç., Şenatalar, E.A. ve Ersolmaz, T. B. (2006), "Zeolit Katkılı Polimerik Gaz Ayırma Membranları", İ.T.Ü. Dergisi 1:91-102.

Baker, R.W., Clussler, E.L., Eykamp, W., Koros, W.J., Riley, R.L. ve Strathman, H. (1991), "Membrane Separation Systems-Recent Developments and Future Directions", Noyes Data Corporation, New Jersey, 27-70.

Bernardo, P., Drioli, E. ve Golemme, G. (2009), " Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art", Industrial & Engineering Chemistry Research, 48:4638-4663.

Bungay, P. M., Lonsdale, H. K. ve De Pinho, M. N. (1983), "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications" NATO ASI Series, Mathemetical and Physical Sciences, 181:438-439.

Buys, H.C.W.M., Van Elven, A., JANSEN, A. ve Tinnemans, A.H.A. (1990), "Aromatic Copolyimide Membranes for High Temperature Gas Seperations: H_2/CH_4, H_2/N_2 and O_2/N_2" Journal of Applied Polymer Science, 41:1261-1270.

Bülbül, İ. (1994), "Membranlarla Gaz Ayırma", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Cao, C., Wang, R., Chung, T.S. ve Liu, Y. (2002), "Formation of High-Performance 6FDA-2,6-DAT Asymmetric Composite Hollow Fiber Membranes for CO_2/CH_4 Separation", Journal of Membrane Science, 209:309–319.

Car, A., Stropnik, C., Yave, W. ve Peinemann, K. (2008a), "Pebax/Polyethylene Glycol Blend Thin Film Composite Membranes for CO_2 Separation: Performance with Mixed Gases", Separation and Purification Technology 62:110-117.
Car, A., Stropnik, C., Yave, W. ve Peinemann, K. (2008b), "PEG Modified Poly(Amide-b-Ethylene oxide) membranes for CO_2 separation", Journal of Membrane Science 307: 88-95.

Chapel, D., Ernst, J. ve Mariz, C., (1999), "Recovery of CO_2 from Flue Gases: Commercial Trends" Presented at the Canadian Society of Chemical Engineers Annual Meeting, Saskatoon, Saskatchewan, Canada, October 4-6.

Chen, B. K., Su, C., Tseng, T., ve Tsay, M.C. (2006), "Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties", Polymer Bulletin, 57:671-68.

Chenar, M.P., Soltanieh, M., Matsuura, T., Tabe-Mohammadi, A. ve Sadeghi, M. (2008), "Application of Cardo-type polyimide (PI) and Polyphenylene Oxide (PPO) Hollow Fiber Membranes in Two-Stage Membrane Systems for CO_2/CH_4 Separation", Journal of Membrane Science, 324:85-94.

Chunhai Y., Zhi W., Meng L., Jixiao W. ve Shichang W., (2005), "Facilitated Transport of CO_2 through Polyvinylamine/Polyethylene Glycol Blend Membranes", Chemical Engineering Research Center, School of Chemical Engineering and Technology, State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Cong, H., Radosz, M., Towler, B.F. ve Shen, Y. (2006), "Polymer-İnorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation" Seperation and Purification Technology, 55:197-214.

Demirciyeva, F. (2006), **"**Membran Yöntemi Kullanarak Metan-Karbondioksit Gaz Karışımından Metanın Ayrıştırılması", Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Di Vona, M.L., Sgreccia, E., Tamilvanan, M., Khadhraoui, M., Chassigneux, C. ve Knauth, P. (2010), "High Ionic Exchange Capacity Polyphenylsulfone (SPPSU) and Polyethersulfone (SPES) Cross-Linked by Annealing Treatment: Thermal Stability, Hydration Level and Mechanical Properties", Journal of Membrane Science, 154:1-2.

Dong, C., Wang, Z., Yi, C. ve Wang, S. (2006), "Preparation of Polyvinylamine/Polysulfone Composite Hollow-Fiber Membranes and Their CO_2/CH_4 Separation Performance", Wiley InterScience, 101:1885-1891.

Durmaz Hilmioğlu, N. Yıldırım, A. E. ve Tülbentçi, S., (2004), "Etilasetat/su karışımının pervaporasyon ile ayrılabilirliği için sorpsiyonunun incelenmesi", Altıncı Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir.

Duval, J.M., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps ve G., Smolders, C.A. (1993), "Adsorbent Filled Membranes for gas Separation. Part 1. Improvement of the Gas Separation properties of Polymeric Membranes by Incorporation of Microporous Adsorbents", Journal. Membrane Science, 80:189-198.

Hennepe, H.J.C., Smolders, C.A., Bargeman, D. ve Mulder, M.H.V. (1987), "C.A Zeolite-Filled Silicone Rubber Membranes. Part 1: Membrane Preparation and Pervaporation Results", Journal of Membrane Science,35:39.

Hu, Q., Marand, E., Dhingra, S., Fritsch, D., Wen, J. ve Wilkes, G. (1997), "Poly(Amide-Imide)/TiO_2 Nano-Composite Gas Separation Membrane: Fabrication and Characterization", Journal of Membrane Science, 135:65-79.

Joly, C., Goizet, S., Schrotter, J.C., Sanchez, J. ve Escoubes, M. (1997) "Sol–Gel Polyimide-Silica Composite Membrane: Gas Transport Properties", Journal of Membrane Science, 130:63-74.

Kim, Y.J., Glass, T.E., Lyle, G.D. ve Mcgrath, J.E. (1997), "Kinetic and Mechanistic Investigations of the Formation of Polyimides under Homogeneous Conditions", Macromolecules, 26:1344-1358.

Kim, J. H. ve Lee, K. H. (1998), "Effect of PEG Additive on Membrane Formation by Phase Inversion", Joumal of Membrane Science, 138:153-163.

Kim, H. J. ve Lee, M. Y. (2001) "Gas permeation Properties of Poly(amide-6-b-ethylene oxide)-Silica Hybrid Membranes", Journal of Membrane Science, 193:209-225.

Kim, S. ve Marand, E. (2008), "High Permeability Nano-Composite Membranes Based on Mesoporous MCM-41 Nanoparticles in A Polysulfone Matrix", Microporous and Mesoporous Materials, 114:129-136.

Koros, W. J. ve Chern., R. T. (1987), Separation of Gaseous Mixtures Using Polymer Membranes ", Chapter 20 Handbook of Separation Process Technology , John Wiley&Sons , New York.

Koros, W.J. ve Fleming, G.K. (1993) "Membrane Based Gas Seperation", Journal of Membrane Science, 83:1-80.

Koros, W. J. ve Mahajan, R. (2000), "Pushing the Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation" Journal of Membrane Science, 175:181-96.

Kusakabe, K., Ichıkı, K., Hayashi, J., Maeda, H. ve Morooka, S. (1996), "Preparation and Characterization of Silica-Polyimide Composite Membranes Coated on Porous Tubes for CO_2 Separation", Journal of Membrane Science, 115:65-75.

Leonardi, D., Barrera, M. G., Lamas, M.C. ve Salomón, C. J. (2007), "Development of Prednisone:Polyethylene Glycol 6000 Fast-Release Tablets From Solid Dispersions: Solid-State Characterization, Dissolution Behavior and Formulation Parameters", AAPS PharmSciTech, 108:4-12.

Li,Y., Fu, S., Li, Y., Pan, Q., Xu, G. ve Yue, C., (2007), "Improvements in Transmittance, Mechanical Properties and Thermal Stability of Silica Polyimide Composite Films by a Novel Sol–gel Route", Composites Science and Technology, 67:2408-2416.

Lin, H. ve Freeman, B.D. (2010), "Materials Selection Guidelines for Membranes that Remove CO_2 From Gas MixturesJournal of Molecular Structure, 739:57-74.

Loeb, S. ve Sourirajen, S., (1964), U.S. Patent 3,153,132.

Matsuyama, H., Terada, A., Nakagawara, T., Kitamura ve Y., Teramoto, M. (1999), "Facilitated Transport of CO_2 Through Polyethylenimine/Poly(Vinyl Alcohol) ,Blend Membrane", Journal of Membrane Science, 163:221–227.

Mikawa, M., Nagaoka, S. ve Kawakami, H. (2002), "Gas Permeation Stability of Asymmetric Polyimide Membrane with Thin Skin Layer: Effect of Molecular Weight of Polyimide", Journal of Membrane Science, 208:405-414.

Mulder, M. (1991), Basic Prinsiples of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Nunes, S. P. ve Peineman, K. V. (2006), "Membran Technology in the Chemical Industry", Second Edition, WILEY-VCH, Germany.

Obrein, K.C., Koros W.J. ve Barbaria, T.A. (1986), "A New Technique for Measurement of Multicomponent Gas Transport Trough Polymeric Thin Films", Journal of Membrane Science, 29:229-238.

Okumuş, E., Kelley, D. ve Bac, N. (2002), "Polyimide-Zeolite Beta Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation", North American Membrane Society, NAMS 2002, Membrane Characterization Session I, Oral Presentation, 17 May 2002.

Öztürk, B., (1997), "Remolval of Acidic Gases Flue Gases Using Membrane Contactors," Yüksek Lisans Tezi, Salford.

Paul, D.R. ve Kemp, D.R. (1973), "The Diffusion Lang in Polymer Membranes Containing Adsorptive Filler", Journal of Membrane Science, 41:79.

Pinnau, I. ve Koros, W. J. (1991),"Structures and Gas Separation Properties of Asymmetric Polysulfone Membranes Made by Dry, Wet, and Dry/Wet Phase Inversion " Journal Applied Polymer Science, 43:1491.

Pye, D. G., Hoehn, H. H. ve Panar, M. (1976), "Measurement of Gas Permeability of Polymers 1. Permeabilities in Constant Volume/Variable Pressure Apparatus", Journal Application of Polymer Science, 20:1921-1931.

Prasad, R. ve Thompson, D. (1990) "Advanced Membrane Process For High Purity Nitrojen", Paper Presented in the Session on Membrane Based-Gas Seperation at AIChE Topical Conference on Seperation At The Annual Meeting, Miami Beach, Florida, November.

Rao, M.B. ve Sircar, S., (1993), "Nanoporous Carbon Membranes for Separation of Gas Mixtures by Selective Surface Flow", Journal of Membrane Science, 85: 253-264.

Ren, J., Chung, T., Li, D., Wang, R. ve Liu, Y. (2002), "Development Of Asymmetric 6FDA-2,6 DAT Hollow Fiber Membranes for CO_2/CH_4 Separation 1. The İnfluence of Dope Composition and Rheology on Membrane Morphology and Separation Performance", Journal of Membrane Science, 207:227-240.

Reuvers, B. (1987), "Membrane Formation: Diffision Induced Demixing Processes in Ternary Polymeric Systems", PhD. Thesis Univercity of Twente, Enschede, Netherlands.

Robeson, L. M. (2008), "The upper bound revisited", Journal of Membrane Science, 320:390-400.

Sadeghia, M., Khanbabaei, G.,Dehaghani, A:S., Sadeghi, M., Aravand, M.A., Akbarzade, M. ve Khattia, S. (2008), "Gas Permeation Properties of Ethylene Vinyl Acetate–Silica Nanocomposite Membranes", Journal of Membrane Science, 322:423-428.

Scholes, C.A., Kentish, S.E. ve Stevens G.W., (2007), "Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications", Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, VIC, 3010, Australia.

Seader, J.D. ve Henley, E.J. (2006), Seperation Process Principles, John Wiley&Sons, New York.

Shishatskiy, S., Pauls, J. R., Nunes, S. P. ve Peinemann, K. V. (2010), "Quaternary Ammonium Membrane Materials for CO_2 Separation", Journal of Membrane Science, 359:44-53.

Sridhar, S., Suryamurali, R., Smitha, B. ve Aminabhavi, T.M. (2006), "Development of Crosslinked Poly(Ether-Block-Amide) Membrane for CO_2/CH_4 Separation", Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 297:267-274.

Staudt-Bickel, C. ve Koros, W.J. (1999), "Improvement of CO_2/CH_4 Separation Characteristics of Polyimides by Chemical Crosslinking", Journal of Membrane Science, 155:145-154.

Suzuki, T. ve Yamada, Y. (2005), "Physical and Gas Transport Properties of Novel Hyperbranched Polyimide-Silica Hybrid Membranes", Polymer Bulletin, 53:139-146.

Şafak, M. (2003), "Gaz Ayırma İşlemleri İçin Modifiye Poliimid Membranların Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Thangaraja A., Savitha, V. ve Jegatheesan, K. (2010), "Preparation and Characterization of Polyethylene Glycol Coated Silica Nanoparticles for Drug DeliveryApplication", International Journal of Nanotechnology and Applications, 4:31-38.

Vu, D.Q., Koros, W.C. ve Miller, S.J. (2003), "Effect of Condensable İmpurity in CO_2/CH_4 Gas Feeds on Performance of Mixed Matrix Membranes Using Carbon Molecular Sieves", Journal of Membrane Science, 221:233-239.

Wind, J. D., Paul, D. ve Koros, W. (2004), "Natural Gas Permeatıın in Polyimide Membranes", Journal of Membrane Science, 228:227-236.

Xing, D. ve Kerres, J. (2006), "Improved Performance of Sulfonated Polyarylene Ethers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Polymer Advance Technology, 17: 591-597.

Yi, C., Wang, Z., Li, M., Wang, J. ve Wang, S., (2005), "Facilitated Transport of CO_2 Through Polyvinylamine/Polyethlene Glycol Blend Membranes", Desalination, 193:90-96.

Zhong, S., Li ve C., Xiao, H. (2002), “Preparation and Characterization of Polyimide-Silica Hybrid Membranes on Kieselguhr-Multlite Supports”, Journal of Membrane Science, 188:151-163.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] http://www.bilesim.com.tr
[2] http://www.ipcc.ch/pdf/technical-papers/paper-IV-en.pdf
[3] http://www.freepatentsonline.com/7344585.pdf
[4] http://de.quadrantplastics.com/assets/base2/pdfs/German/safetydatasheet/pbi/MSD_RADEL_PPSU_LSG_01122005.pdf
[5] http://www.freepatentsonline.com/7344585.pdf

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	26.11.1985	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1999-2003	Kenan Evren Anadolu Lisesi
Lisans	2003-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Kimya Müh. Bölümü
İkinci Lisans	2005-2009	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2009-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim dalı
Çalıştığı Kurum		
	2010-Devam ediyor	Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Araştırma Görevlisi