İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİT KATKILI POLİİMİD MEMBRANLAR İLE DOĞALGAZIN SAFLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Enver ERPEK

(506061010)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 22 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Metin H. ACAR

Doç.Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Günümüzde geleneksel gaz ayırma yöntemlerinin yerini birçok avantajlarından dolayı membran gaz ayırma sistemleri almaktadır. Bu alanda özellikle aromatik poliimidler üstün kimyasal ve ısıl kararlılıklarından dolayı membran malzemesi olarak tercih sebebi olmaktadır. Polimerik matris içerisine inorganik malzemelerin dağıtılmasıyla hazırlanan katkılı membranlar ise yüksek seçicilik değerlerinden dolayı giderek önem kazanmaktadır. Bu tezde poliimid ve zeolit kullanılarak doğalgazın saflaştırılması uygulamalarına yönelik katkılı membran geliştirilmesi amaçlanmıştır.

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

Her yönden bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. Seniha Güner'e, tecrübesini benimle paylaşarak çalışmamı kolaylaştıran Araş. Gör. Dr. Çiğdem Atalay-Oral'a, ölçümlerimde bana yardımcı olan Yük. Müh. Işık Yavuz'a, laboratuar çalışmalarım sırasında her türlü kolaylığı gösteren Dr. Oğuz Karvan'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

Aralık 2008 Kimya Müh. Enver ERPEK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR iv
TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vii
SEMBOL LİSTESİ viii
ÖZET ix
SUMMARY x

1. GİRİŞ ve AMAÇ 1
1.1 Membran Esaslı Gaz Ayırma 1
1.2 Doğal Gazın Saflaştırılmasına Genel Bakış 4
1.3 Tezin Amacı 8
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 9
2.1 Poliimidler 9
2.1.1 Giriş 9
2.1.2 Poliimid Sentezi 9
2.1.3 Aromatik Poliimidler 11
2.2 İnorganik Malzeme Katkılı Polimerik Membranlar 14
3. DENEYSEL ÇALIŞMA 23
3.1 Polimer ve Zeolit Seçimi 23
3.2 Zeolit-Polimer Arayüzeyinde Yapışma Sağlamak Üzere Kullanılacak Yöntem 26
3.3 Kullanılan Kimyasallar 27
3.4 Polimer Sentezi 30
3.5 Membran Hazırlama 34
3.6 Polimer ve Membran Karakterizasyonu 39
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 43
5. VARGILAR VE ÖNERİLER 57
KAYNAKLAR 59
EKLER 65

KISALTMALAR

6FDA : 4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik dianhidrid
ODA : Oxidianilin
DAM : 2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin
mMPD : 4-Metil-1,3-fenilendiamin
PMDA : Piromellitik dianhidrid
6FpDA : 4,4 (Heksafloroizopropiliden) dianilin
4MPD : m-Fenilendiamin
DABA : 3,5-Diaminobenzoik Asit
PDMS : Polidimetilsiloksan
PES : Polietersülfon
PC : Polikarbonat
PVAc : Poly(vinil asetat)
BAPP : 2,2-bis[4- (4-aminofenoksi) fenil] propan
THF : Tetrahidrofuran
DMF : N-N-dimetilformamid
NMP : N-Metilpirolidon
DCM : Diklorometan
DCB : Diklorobenzen
DMAc : N-N-dimetilasetamid
FTIR : Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA : Termal Gravimetrik Analiz
GPC : Jel Geçirgenlik Kromotografisi
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
IGA : Akıllı Gravimetrik Analiz
TAP : 2,4,6-Triaminopirimidin

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1	: Doğal gazın saflaştırma öncesi ve sonrası bileşimi …….	4
Tablo 1.2	: Amin absorpsiyonu ve membranlı CO_2 uzaklaştırma sistemlerinin karşılaştırılması……...	5
Tablo 3.1	: Seçilen poliimidlerin CO_2/CH_4 gaz çifti için literatürdeki geçirgenlik ve seçicilik değerleri ….....	23
Tablo 3.2	: CO_2 ve CH_4 gazlarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ….	25
Tablo 3.3	: Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri ……..	27
Tablo 3.4	: Kullanılan çözücülerin özellikleri ……	29
Tablo 3.5	: Kullanılan diğer kimyasalların özellikleri ……	30
Tablo 3.6	: Monomerlerin kurutulma sıcaklıkları ve süreleri…….....	33
Tablo 3.7	: IGA numunelerinin kurutulma şartları ……..…….....	41
Tablo 4.1	: Sentezlenen polimerlerin kütlece ortalama molekül ağırlıkları ve Polidispersite değerleri …….....	45
Tablo 4.2	: Hazırlanan membranların yoğunlukları…….....	45
Tablo 4.3	: Hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklıkları ……...	47
Tablo 4.4	: Hazırlanan membranların 550°C'ye kadar ısıl bozunma oranları	48
Tablo 4.5	: Saf 6FDA-ODA ve 6FDA-mMPD poliimidlerinin ve ilkleme yöntemiyle hazırlanan % 20 zeolit katkılı membranların gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri	53
Tablo 4.6	: Saf 6FDA-DAM poliimidinin ve uyumlaştırıcı ilavesi yöntemiyle hazırlanan %20 zeolit katkılı membranların gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri …….	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	**:** Membran esaslı ayırma prosesinin şeması	1
Şekil 1.2	**:** İçi boş lif membran modülü …….....	2
Şekil 1.3	**:** Membran esaslı gaz ayırma proseslerinin başlıca uygulamaları	3
Şekil 1.4	**:** Doğal gazdan CO_2 ayırımı için membranlar üzerine yapılan çalışmalar …….....	6
Şekil 1.5	**:** Tipik bir polimerik membranın CO_2 gazına karşı davranışı	6
Şekil 1.6	**:** CO_2/CH_4 ayırma uygulaması için Robeson grafiği .....…	7
Şekil 2.1	**:** Poliamik asit ve poliimid oluşum mekanizması	9
Şekil 2.2	**:** Katkılı membran hazırlanması …….	14
Şekil 2.3	: Katkılı membranlarda kafes içi elek yapısının SEM görüntüsü	16
Şekil 2.4	: Silan grupları ile zeolitlerin modifiye edilmesi ……	17
Şekil 2.5	: %20 zeolit 4A katkılı PC, %20 zeolit 4A ve %2 pNA katkılı membranların SEM görüntüleri …….	18
Şekil 2.6	: Katkılı membranların arayüzünde oluşabilecek morfolojik sorunların gaz ayırma üzerine etkileri	20
Şekil 3.1	**:** Seçilen poliimidlerin Robeson grafiğindeki yerleri.....	24
Şekil 3.2	**:** CO_2 ve CH_4 gazlarının kinetik çapları ile seçilen zeolitlerin çaplarının kıyaslanması .....……..	25
Şekil 3.3	**:** Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin molekül yapıları.	27
Şekil 3.4	**:** 4A (a) ve SAPO-34 (b) zeolitlerinin kanal ve kafes yapıları….	28
Şekil 3.5	**:** 2,4,6-Triaminopirimidin molekül yapısı	28
Şekil 3.6	**:** Kullanılan çözücülerin molekül yapıları	29
Şekil 3.7	**:** Kullanılan diğer kimyasalların molekül yapıları	30
Şekil 3.8	**:** Sentezlenen polimerlerin yapıları	30
Şekil 3.9	**:** Poliimid sentezinin reaksiyon mekanizması .....…….....	31
Şekil 3.10	**:** İmidleşme reaksiyon düzeneği …….....	33
Şekil 3.11	**:** Saf polimerik membran hazırlama aşamaları	34
Şekil 3.12	**:** İlkleme işleminin akım şeması	36
Şekil 3.13	**:** Uyumlaştırıcı kullanılarak katkılı membran hazırlama akım şeması …….....	37
Şekil 3.14	**:** Zeolit katkılı membran hazırlama ……..……	38
Şekil 3.15	**:** Gaz geçirgenlik deney düzeneği …….....	42
Şekil 4.1	**:** Sentezlenen 6FDA-DAM poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları	43
Şekil 4.2	**:** Sentezlenen 6FDA-ODA poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları …….	43
Şekil 4.3	**:** Sentezlenen 6FDA-mMPD poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları	44
Şekil 4.4	**:** Saf 6FDA-DAM membranının DSC termogramı	46
Şekil 4.5	**:** 6FDA-DAM membranının TGA grafiği ….....	47

Şekil 4.6 **:** 6FDA-DAM + TAP + Zeolit 4A katkılı membranın SEM görüntüleri ……..... 49
Şekil 4.7 **:** 6FDA-mMPD + Zeolit 4A katkılı membranın SEM görüntüleri …… 50
Şekil 4.8 **:** 6FDA-ODA + Zeolit 4A katkılı membranın SEM görüntüleri 50
Şekil 4.9 **:** Zeolit 4A ve SAPO-34'ün 35°C'de adsorpsiyon kapasiteleri 51
Şekil 4.10 : 6FDA-DAM esaslı membranların 35°C'de adsorpsiyon kapasiteleri ……..…….…….….. 51
Şekil 4.11 : 6FDA-mMPD esaslı membranların 35°C'de adsorpsiyon kapasiteleri …… 52
Şekil 4.12 : 6FDA-ODA esaslı membranların 35°C'de adsorpsiyon kapasiteleri …….. 52
Şekil 4.13 : 6FDA-ODA esaslı membranların CO_2\CH_4 ayırma özellikleri…….. 55
Şekil 4.14 **:** 6FDA-mMPD esaslı membranların CO_2\CH_4 ayırma özellikleri .....…….. 55
Şekil 4.15 : 6FDA-DAM esaslı membranların CO_2\CH_4 ayırma özellikleri 56
Şekil A.1 : %2 TAP katkılı 6FDA-DAM membranının DSC termogramı 65
Şekil A.2 : %2 TAP ve %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-DAM membranının DSC termogramı 66
Şekil A.3 : %2 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranının DSC termogramı 66
Şekil A.4 : Saf 6FDA-mMPD membranının DSC termogramı 67
Şekil A.5 : %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-mMPD membranının DSC termogramı 67
Şekil A.6 : %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-mMPD membranının DSC termogramı 68
Şekil A.7 : Saf 6FDA-ODA membranının DSC termogramı 68
Şekil A.8 : %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-ODA membranının DSC termogramı 69
Şekil A.9 : %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-ODA membranının DSC termogramı 69
Şekil B.1 : %2 TAP katkılı 6FDA-DAM membranının TGA grafiği 70
Şekil B.2 : %2 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranının TGA grafiği 70
Şekil B.3 : %2 TAP ve %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-DAM membranının TGA grafiği 71
Şekil B.4 : Saf 6FDA-mMPD membranının TGA grafiği 71
Şekil B.5 : %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-mMPD membranının TGA Grafiği 72
Şekil B.6 : Saf 6FDA-ODA membranının TGA grafiği 72
Şekil B.7 : %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-ODA membranının TGA grafiği 73
Şekil B.8 : %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-ODA membranının TGA grafiği 73

SEMBOL LİSTESİ

$\mathbf{T_g}$	**:** Camsı geçiş sıcaklığı
P	**:** Geçirgenlik
D	**:** Difüzyon katsayısı
S	**:** Çözünürlük katsayısı
α	**:** Seçicilik
$\mathbf{M_w}$	**:** Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
$\mathbf{M_n}$	**:** Sayıca ortalama molekül ağırlığı

ZEOLİT KATKILI POLİİMİD MEMBRANLAR İLE DOĞALGAZIN SAFLAŞTIRILMASI

ÖZET

Son yirmi yılda gaz ayırma amaçlı polimerik membranlar üzerine yapılan çalışmalar giderek hız kazanmıştır. Ancak, günümüzde kullanılan mevcut polimerik membranlar istenilen yüksek seçicilik değerlerini karşılamakta yetersiz kalmaktadır.

Poliimidler, polimerlerle etkileşime giren ve korozif etkiye sahip gaz besleme akımlarının ayrılmasında yüksek ısıl kararlılıkları, kimyasal dirençleri ve üstün mekanik özellikleri ile gelecek vaat eden malzemelerdir. 6FDA esaslı poliimidler yüksek geçirgenlik ve makul seçicilik değerleri ile ayrıca dikkat çekmektedirler.

Bu tezde, 6FDA-ODA, 6FDA-mMPD ve 6FDA-DAM poliimidleri ile 4A ve SAPO-34 zeolitleri kullanılarak zeolit katkılı polimerik membranlar hazırlanmıştır. Zeolit-polimer arayüzünde bağlanmanın sağlanması için uyumlaştırıcı (TAP) ilavesi veya ilkleme yöntemi uygulanmıştır. Uyumlaştırıcı olarak katılan düşük molekül ağırlıklı katkı maddelerinin, polimer yapısında meydana getirdikleri hidrojen köprülerinden dolayı serbest hacmi dolayısıyla da gaz geçirgenlik değerlerini düşürdüğü bilinmektedir. Yüksek geçirgenliğe sahip 6FDA esaslı poliimidler zeolit katkısı ile elde edilecek seçicilik artışına karşın geçirgenlikte meydana gelebilecek düşüşü tolere edebileceği düşünülmektedir.

Poliimidler dean-stark kapanı ve NMP çözücüsü kullanılarak tek reaktör sentez yöntemine göre sentezlenmiştir. İmidizasyon adımında oluşan suyun azeotrop olarak ortamdan ayrılması için o-diklorbenzen kullanılmıştır. Sentezlenen polimerler DSC, TGA, GPC ve yoğunluk ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Uyumlaştırıcı veya ilklenmiş zeolit ilavesi ile katkılı membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan katkısız ve katkılı membranların yapıları SEM ve 35ºC'deki saf gaz geçirgenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Zeolitlerin, polimerlerin ve katkılı membranların adsorpsiyon davranımları 35ºC ve maksimum 10 bar basınca kadar IGA cihazı ile ölçülmüştür.

Uyumlaştırıcı ilavesinin 6FDA-DAM esaslı membranda iki farklı etkisi olmuştur. Bunlardan birincisi antiplastizant etkisinden dolayı poliimidin geçirgenliğini arttırmıştır. İkinci etkisi ise, 4A ve SAPO-34 zeolitleri ile poliimid arayüzeyinde yapışmayı sağlayarak membranın seçicigeçirgenlik değerini geliştirmiştir. 4A ve SAPO-34 zeolitlerinin 6FDA-ODA ve 6FDA-mMPD poliimidlerine katılmasıyla hazırlanan katkılı membranların, saf membranlara kıyasla geçirgenlikleri düşmüş, seçicilikleri artmıştır. Hazırlanan bütün katkılı membranlar arasında en iyi seçicigeçirgenlik değerlerini %2 TAP ve %20 zeolit 4A katkılı ve %2 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranlar vermiştir.

PURIFICATION OF NATURAL GAS WITH ZEOLITE FILLED POLYIMIDE BASED MIXED MATRIX MEMBRANES

SUMMARY

Polymeric membranes have been studied in detail for many gas separation applications for the past two-decades. However, the current polymeric membranes are still inadequate to fully supply the demand of high permselectivity.

Polyimides are promising materials in separation of plasticizing and corrosive gas streams due to their outstanding thermal and chemical stability, and good mechanical properties. 6FDA based polyimides are attractive due to their high permeabilities and moderate selectivities.

In this study, mixed matrix composite (MMC) membranes are prepared using 6FDA-ODA, 6FDA-mMPD, and 6FDA-DAM polyimides as the polymeric matrices and zeolites 4A and SAPO-34 as the dispersed phases. A compatibilizing additive (2,4,6-triaminopyrimidine (TAP)) is used in order to enhance the contact at the zeolite-polymer interphase by forming hydrogen bonding. Use of low molecular weight additives as compatibilizers has been reported to cause a significant reduction in the permebility of polymers. 6FDA based polymers can afford a reduction in permeability in return for an enhancement in selectivity due to the zeolite filler.

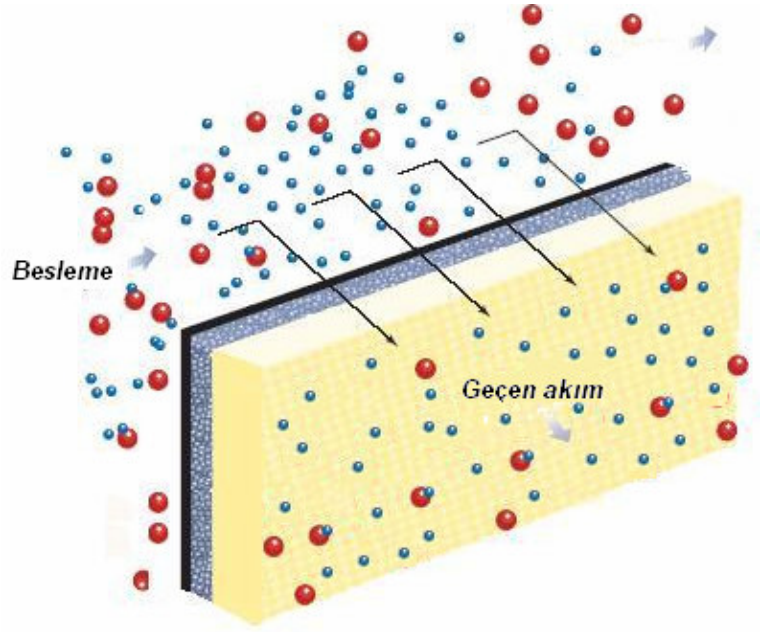
Polyimides are synthesized by one-pot rule using a dean-stark trap and N-methyl pyrollidone (NMP) as the solvent. o-Dichlorobenzene is used to remove H_2O as an azeotrop during the imidization step. The polymers are characterized by DSC, TGA, GPC and density measurements. The MMC membranes are prepared by casting-evaporation method. Membranes are characterized by SEM and single gas permeation measurements at 35^oC. Mass uptake measurements for the zeolite, polymer, and MMC membrane are also carried out at several pressures up to 10 bar at 35^oC by using Intelligent Gravimetric Analyser (IGA).

Addition of compatibilizer has improved seperation properties of 6FDA-DAM polyimide due to its antiplasticization effect. Incorporation of zeolite 4A and SAPO-34 significantly enhanced permselectivity of this polymer further. MMC membranes prepared by dispersion of primed zeolite 4A and Sapo-34 into 6FDA-ODA and 6FDA-mMPD polyimides showed higher permselectivity. All membranes were concluded to be commercially viable, especially the 6FDA-DAM membranes prepared with the addition of 2% TAP and 20% zeolite 4A or SAPO-34 have shown a better performance for CO_2/CH_4 seperation.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

1.1 Membran Esaslı Gaz Ayırma

Membran iki faz arasında bulunan ve bir itici güç sayesinde moleküllerin bir fazdan diğer faza taşınımını sağlayan seçici geçirgen bir tabakadır. İtici güç basınç, kimyasal potansiyel, elektrik potansiyeli ve sıcaklık farkları olabilir. Şekil 1.1'de temel olarak bir membran üzerinden gerçekleşen ayırım gösterilmektedir.



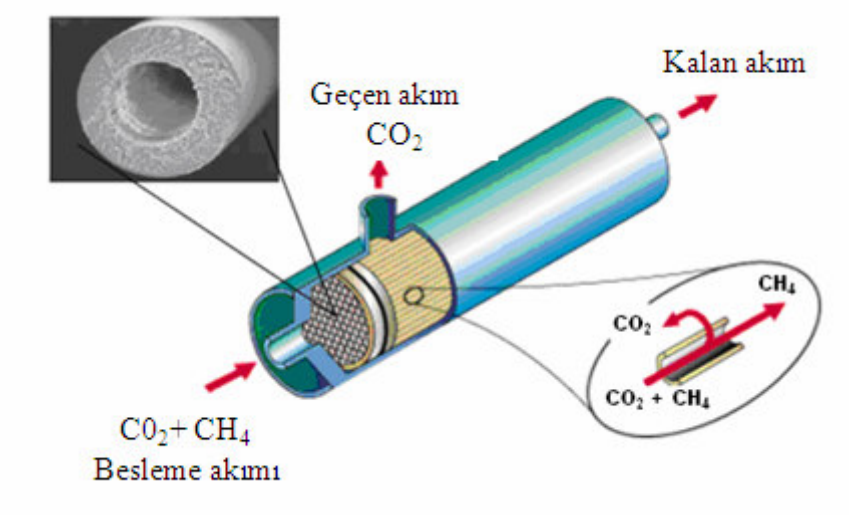
Şekil 1.1: Membran esaslı ayırma prosesinin şeması

Membran teknolojisi birçok avantajlarından dolayı diğer ayırma işlemlerine alternatif olarak sunulmaktadır. Bu avantajlar düşük enerji tüketimi, kolay kapasite arttırımı, sürekli ayırma, hibrid kullanımlarda diğer ayırma işlemlerine kolay uyum, katkı maddesi istememesi ve özel koşullar gerektirmemesi olarak sıralanabilir [1].

Ticari uygulamalarda membranın yüksek geçirgenlik, yüksek seçicilik, ısıl, kimyasal ve mekanik dayanıklılık göstermesi ve uzun ömürlü olması istenir [2]. Literatürdeki çalışmalar genel olarak membranın yukarıda verilen özelliklerini sağlaması üzerine yoğunlaşmıştır. Yüksek seçicilik, ürün saflığının yüksek olmasını sağlayacak, ayırma

işlemini daha verimli yapacak; yüksek geçirgenlik ise gerekli membran alanını ve itici gücü azaltıp membran sisteminin yatırım ve işletim maliyetini azaltacaktır [3].

Endüstride en çok kullanılan membran tipi asimetrik membranlardır. Bu tip membranlarda en dışta ayrılmanın gerçekleştiği yoğun membran katmanı, iç kısmında ise geçirgenliği daha yüksek olan ve mekanik destek sağlayan gözenekli katman bulunmaktadır. Membranlar uygulama alanlarında yaygın olarak spiral sargı veya içiboş lif formunda kullanılmaktadır. Tipik bir içiboş lif modülü 10^6 kadar liften oluşabilir (Şekil 1.2) [4]. Bu şekilde oluşturulan bir membran modülü, yapısında m^3 başına yaklaşık 10.000 m^2 membran yüzeyine sahiptir, dolayısıyla ürün verimi oldukça yüksektir. [5].

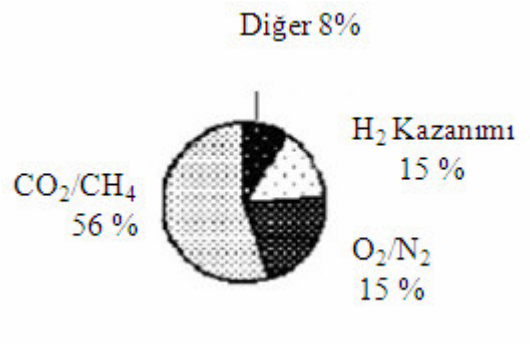


Şekil 1.2: İçiboş lif membran modülü [5].

Gaz karışımlarının membran prosesi ile ayırılması geleneksel ayırma proseslerine (distilasyon, absorbsiyon, adsorbsiyon) alternatif olarak ortaya çıkmış ve son 25 yıl içinde büyük önem kazanmıştır. Gaz ayırma prosesleri yıllık yaklaşık olarak sadece ABD'de 100 milyon dolarlık bir pazara sahiptir [6]. Şekil 1.3'de membran esaslı gaz ayırma uygulamalarının dağılımı gösterilmiştir.

Başlıca gaz ayırma uygulamalarındna birisi havadan O_2 ve N_2 eldesidir. Dünya çapında üretilen kimyasallar sıralamasında azot (üçüncü) ve oksijen (beşinci) oldukça önemli bir paya sahiptir [7]. %98-99 saflıktaki azot gazı yakıt depolama tankları ve borularında sıkıştırıcı gaz olarak kullanılmaktadir. Böylece alev alma tehlikesine karşı inert ortam sağlanmaktadır. Ayrıca, ısıtma proseslerinde, gıdaların

taşınması ve depolanmasında oksidasyonu engellemek amacıyla inert gaz olarak tercih edilmektedir. Oksijence zengin hava ise (%30-40), yanma proseslerindeki verimi artirmak ve organik kimyasalların oksidasyonunu hızlandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Ancak havanın azotça zengin olmasından dolayı azot gazına yönelik olan pazar oksijen gazına göre daha gelişmiştir.



Şekil 1.3: Membran esaslı gaz ayırma proseslerinin başlıca uygulamaları [8].

Hidrojen gazı kazanımı ise membranların ticari uygulamalarında ilk sırayı almaktadır [9]. Hidrojen, doğalgazdan buhar reformingi, petrol ürünü olan yağların arıtılmış akımlarından veya suyun elektroliziyle elde edilebilir. Petrolün belli bir fraksiyonu olan yağlardan elde edilen hidrojen, arıtılmış akımlardan hidrojen üretimini ticari olarak değerli hale gelmektedir. Bu şekilde geri kazanılan hidrojen, amonyak ve metanol sentezinde, yağların hidrojenasyonunda, çevre dostu yakıt üretiminde kullanmaktadır [10].

Diğer önemli bir uygulama alanı da doğal gazın saflaştırılmasıdır. Doğal gazın, dünya çapında yaklaşık pazar değeri 22 milyar dolardır. Bunun yanında çevreci bir yakıt olduğu da düşünüldüğünde, doğal gazın saflaştırılması üzerine araştırma yapılması gereken konuların başında gelmektedir [8]. Dünya çapında fosil yakıt rezervlerinin azalmasıyla birlikte doğal gaza olan yönelim de giderek artmaktadır. Bu artış ile birlikte mevcut olan doğal gaz rezervlerinin daha verimli kullanılabilmesi için saflaştırma yöntemleri üzerindeki çalışmalar da hız kazanmıştır.

1.2 Doğal Gazın Saflaştırılmasına Genel Bakış

Doğal gaz kullanımının yıllık olarak sürekli artması ile birlikte, bilim adamları doğal gaz kaynaklarının daha verimli kullanılması için araştırmalara başlamıştır. Doğal gaz, dünya çapında kullanım alanı yaygın olan fosil yakıtlara göre daha çevre dostudur ve hidrojen/karbon oranı daha yüksektir. Doğal gaz kaynakları doğada bulunduğu haliyle yüksek oranda metan içermektedir ve metan yüzdesi ne kadar yüksek ise o kadar saftır. Ancak bazı kaynaklarda safsızlık oranı %30'a çıkabilmektedir. Tablo 1.1'de görüldüğü üzere bu safsızlıklar başlıca karbondioksit, hidrojen sülfür, azot, su ve bazı hafif hidrokarbonlardan oluşmaktadır [11]. Bütün bu safsızlıklar içerisinde en yüksek oran karbondioksite aittir ve doğal gazın ticari olarak kullanılabilmesi için karbondioksit değerinin %2'nin altında olması gerekmektedir.

Tablo 1.1: Doğal gazın saflaştırma öncesi ve sonrası bileşimi [11].

Bileşen	Beslemedeki Miktar	Ticari Üründeki Miktar
CH_4	70-80%	90%
CO_2	5-20%	<2%
C_2H_6	3-4%	3-4%
C_3-C_5 arası	~3%	~3%
N_2	1-4%	<4%
H_2S	<100 ppm	<4 ppm
H_2O	Doygun	<100 ppm
C_6 ve daha yüksek karbonlu hidrokarbonlar	0,5-1%	0,5-1%

Doğal gazdan CO_2 ayrımı ;

- Doğal gazın ısıl değerini arttıracağından,
- Doğal gazın taşınım ve dağıtılmasında boru hattında korozyonu azaltacağından,
- Boru hattından geçecek gaz hacmini azaltacağından,
- CO_2 ve SO_2 gibi gazların atmosfere salınımını önleyeceğinden,

dolayı önemlidir [12].

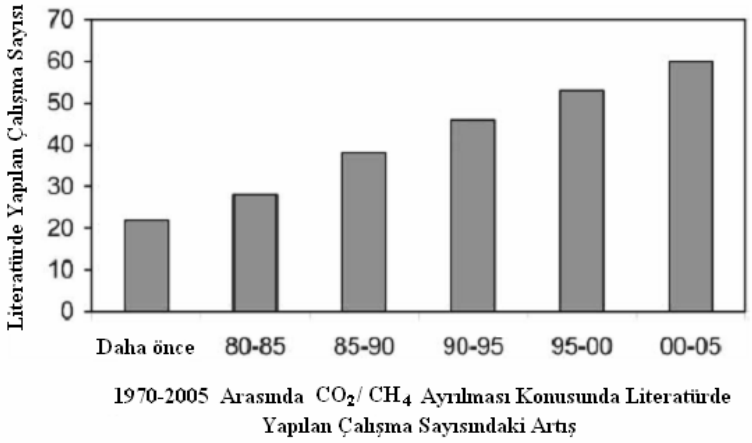
Doğal gazın saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılan yöntem amin absorbsiyonudur. Yüksek besleme akış hızında ve besleme basıncı düşük olduğunda, amin sistemler ekonomik olarak membranlardan daha avantajlıdır [13]. Ancak bunun yanında, tekrar kullanılabilen bir proses düzeneğine sahip olmayışı ve işletim masraflarının oldukça yüksek olması nedeniyle endüstride yeni gaz ayırma teknikleri üzerine çalışmalar başlatılmıştır. Bu tekniklerin başında da membran esaslı gaz ayırma gelmektedir [14]. Tablo 1.2'de amin absorpsiyonu ve membran esaslı gaz ayırımı arasındaki farklar belirtilmiştir.

Doğal gazdan CO_2 uzaklaştırılması için membran sistemlerinin kullanılması 1980 yılında başlamıştır ve Şekil 1.4'te de görüldüğü gibi bu tarihten itibaren doğal gaz saflaştırılmasında membran kullanımı üzerine yapılan çalışmalar da hızla artmıştır. Asit gazların uzaklaştırılması için genellikle selüloz asetat ve poliimid gibi camsı polimerler tercih edilmiştir [15]. Selüloz asetat membranların yüksek basınçlı besleme akımlarına karşı plastize olması ile son yıllarda poliimid membranlar üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmıştır.

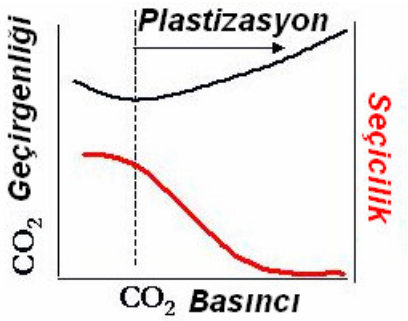
Tablo 1.2: Amin absorbsiyonu ve membranlı CO_2 uzaklaştırma sistemlerinin karşılaştırılması [14].

	Faktör	**Amin sistemi**	**Membranlı sistem**
İşletme sorunları	**Hidrokarbon kaybı**	Çok düşük	Koşullara bağlı
	Düşük CO_2 bileşimlerinde kullanılma	Evet (ppm mertebesine kadar)	Hayır (%2'nin altında zor)
	Enerji kullanımı	Orta veya yüksek	Düşük
	İşletme maliyeti	Orta	Düşük veya orta
	Bakım maliyeti	Düşük veya orta	Düşük
	İşletme kolaylığı	Göreceli olarak orta	Göreceli olarak kolay
	Çevreye etkisi	Karmaşık	Düşük
Sermaye	**Ön işlem maliyetleri**	Düşük	Düşük veya orta
	Geri dönüşüm	Kullanılmıyor	Koşullara bağlı
	Yerinde kurulum süreci	Uzun	Orta
	Hazır olma süresi	Büyük sistemler için uzun	Orta

Plastizasyon terimi temel olarak, bir gazın polimerik membran içerisinde çözünerek geçici olarak membran yapısında oluşturduğu şişme durumudur. Bu şişme durumu polimer zincirlerinde serbest hacmi artırır ve artan serbest hacim ile de zincir hareketliliği artar. CO_2 gazı gibi kritik sıcaklığı ve çözünürlüğü yüksek olan asit gazları yüksek basınçlı besleme akımı içerisinde bulunuyor ise membran yapısında oluşan şişme ile diğer gazların geçişi de kolaylaşır dolayısıyla seçicilik değeri düşer [16]. Şekil 1.5'te tipik bir membranın CO_2 gazına karşı davranışı görülmektedir. Gaz karışımının CO_2/CH_4 olduğu düşünülürse plastizasyon, seçiciliği düşüreceğinden doğalgazın saflaştırılması sırasında karşılaşılabilecek ciddi sorunlardan bir tanesidir [17].



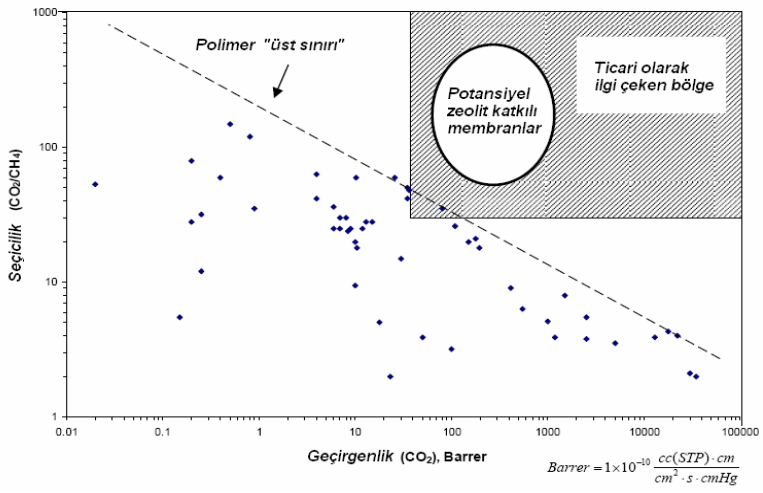
Şekil 1.4: Doğal gazdan CO_2 ayırımı için membranlar üzerine yapılan çalışmalar [8].



Şekil 1.5: Tipik bir polimerik membranın CO_2 gazına karşı davranışı [10].

Plastizasyon etkileri nedeniyle günümüzde, doğal gaz uygulamalarında kullanılan selüloz asetat yerini yüksek seçiciliğe sahip poliimid ve poliaramid membranlara bırakmaya başlamıştır. Tokyo'da doğal gaz üreten bir fabrikada yapılan çalışmada selüloz asetat ve poliimid membranlar CO_2 ayrımında karşılaştırılmış ve araştırma sonucunda membrandan geçmeyen akımdaki CO_2 konsantrasyonunun zamanla artışının poliimid membranlarda selüloz asetata kıyasla daha düşük olduğu ve poliimid membranların uygulama süresi (2 sene) boyunca seçicilik değerlerini koruduğu görülmüştür [18].

Poliimidler üstün mekanik ve ısıl özelliklere sahip, kimyasal direnci yüksek temel mühendislik polimerlerindendir ve bu özelliklerinden dolayı doğal gazdan CO_2 ayrımı için uygun bir seçimdir [19]. Robeson 1991 yılında CO_2/CH_4 için o zamana kadar üretilmiş olan polimerik membranların seçiciliğe karşılık geçirgenlik değerlerini gösteren bir grafik çizip, doğrusal bir üst sınır çizgisi tanımlamıştır [15]. Daha sonra 1999 yılında gaz ayırmaları uygulamalarında daha çok kullanılmakta olan polimerlere göre bu grafik tekrar güncellenmiştir (Şekil 1.6). Robeson grafiği olarak adlandırılan seçicilik-geçirgenlik grafiklerinde üst sınır çizgisinin üstüne çıkabilmek için literatürde katkılı membran ve çapraz bağlanmış polimerik membran çalışmaları gibi stratejiler geliştirilmiştir [20]. Katkılı membranlarda zeolit ve benzeri malzemeler polimer matrisi içine katılarak membranın gaz ayırma özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu tip membranlarda polimerik faz ile moleküler elek arasındaki zayıf bağlanma önemli bir engel teşkil etmektedir. Bölüm 2'de zeolit katkılı membranlar hakkında daha geniş bilgi verilecektir.



Şekil 1.6: CO_2/CH_4 ayırma uygulaması için Robeson grafiği [19]**.**

1.3 Tezin Amacı

CO_2/CH_4 ayrımı için endüstride katkılı membran kullanmasına yönelik çalışmalar giderek artmaktadır. Zeolit katkılı membran hazırlama teknolojisini geliştirmek temelde ve pratikte bir dizi sorunun çözümünü gerektirmektedir. Uygun zeolit-polimer uyumu sağlanmadığı takdirde, membranlı ayırma işlemlerinde zeolit katkılı membranların kullanılması, geçerli bir alternatif olmayacaktır.

Polimer-zeolit uyumunu etkileyen en önemli etmen, polimer-zeolit arafazındaki yapışmadır. Bu yapışmanın iyi olmaması, polimer içerisine dağılmış zeolit taneciklerinin çevresinde boşluklar oluşmasına yol açar. Zeolit taneciklerinin çevresinde boşlukların oluşması, zeolit katkılı membranın seçiciliğinin önemli derecede düşmesine neden olur [17]. Zeoliti polimere bağlamak için çeşitli yöntemler denenmiştir. Zeolit ile polimerin yapışmasını sağlayan uyumlaştırıcı ilavesi, "ilkleme" olarak adlandırılan zeolit taneciklerinin polimere katılmadan önce uygun bir polimer tabakası ile kaplanması ve zeolit taneciklerinin yüzeyine silan grupları bağlanması bu yöntemler arasındadır. Uyumlaştırıcı ilavesi, antiplastizan etkisi nedeniyle polimer geçirgenliğinde büyük bir düşüşe neden olmaktadır ve bu nedenle bu konu üzerine çok fazla çalışma yapılmamıştır. Ancak doğru uyumlaştırıcı, polimer, zeolit seçimi yapıldığında, bu düşüş avantaja dönüştürülebilir. Yüksek geçirgenliğe sahip polimerlerle katkılı membran hazırlanmasında bu yöntem kullanılabilir.

Bu çalışmada uyumlaştırıcı ilavesi ve ilkleme yöntemleri kullanılarak CO_2/CH_4 ayrımına yönelik poliimid esaslı katkılı membran hazırlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan membranların fiziksel, ısıl ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Membranların ayırma özellikleri ise saf gaz ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Geçirgenlik, geçen molekülün polimerdeki difüzyon ve adsorpsiyona bağlı olduğundan gravimetrik adsorpsiyon ölçümleri yapılarak polimer, zeolit ve katkılı membranın adsorpsiyon özellikleri de belirlenmiştir.

Bu çalışmanın odağı doğalgazın saflaştırılması olduğundan karakterizasyon sonuçlarına bağlı olarak hazırlanan membranların CO_2/CH_4 ayırımı için uygun olması öngörülmüş ve çalışmalara bu hedef doğrultusunda yön verilmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

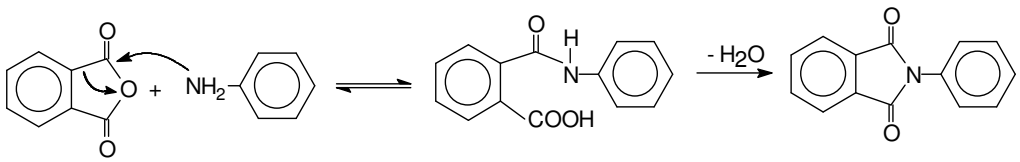
2.1 Poliimidler

2.1.1 Giriş

Poliimidler, adım polimerizasyonu polimerleri olarak kategorize edilmekle beraber aromatik yada alifatik dianhidrid ve diaminlerin stokiyometrik miktarlarından oluşmaktadırlar. Poliimid sentezi için tek gereksinim dianhidridler ve diaminler olduğundan, yeni poliimidler yaratmak için sonsuz olanak olduğu düşünülebilir. Poliimidlerin endüstriyel açıdan önemli hale gelmesini sağlayan birçok eşsiz fiziksel özellikleri bulunmaktadır. Üstün ısıl kararlılık, düşük dielektrik sabiti ve ısıl genleşme katsayısı bu özelliklerdendir. Ayrıca poliimidler çok iyi gaz ayırma özelliği de göstermektedir [21].

2.1.2 Poliimid Sentezi

Poliimidler, bir dianhidrit ile bir diaminin dipolar aprotik çözücü ortamında reaksiyonu ile poliamik asit oluşturması ve daha sonra oluşan poliamik asidin dehidratasyonu (imidleşme) ile sentezlenirler. Şekil 2.1'de görüldüğü üzere poliamik asit oluşumu sırasında amin grubundaki –H, anhidrit grubundaki ester yapısını açarak asit oluşturur. İkinci adım olan poliimid oluşumu sırasında ise oluşan asit yapısının –OH grubu ile keton yapısındaki –H, ortamdan su olarak ayrılır ve halka kapanır (siklodehidrasyon). Literatürde poliimid senteziyle ilgili üç farklı yöntemden bahsedilmektedir. Sentezinin ilk adımı olan poliamik sentezi bütün yöntemler için aynı şekilde gerçekleşmektedir. Farklılık imidleşme adımından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.1: Poliamik asit ve poliimid oluşum mekanizması

2.1.2.1 Isıl İmidleştirme

Isıl imidleştirme, poliamik asidi, poliimide dönüştürmek için kullanılan, ısı uygulama basamaklarından oluşan bir yöntemdir. Tipik katı hal imidleştirme yöntemi, vakum ya da N_2 atmosferinde poliamik asit çözeltisinin bir yüzey üzerinde ince film haline getirilip ısıya tabi tutulması ile gerçekleştirilir [22]. Poliamik asiti poliimide dönüştürmek için kullanılan ısıtma stratejisi iki sebepten dolayı önemlidir. Öncelikle siklodehidrasyon reaksiyonu süresince oluşan ve sıkışan hava ve su, film dışına difüze olmak için zamana ihtiyaç duymaktadır. İkinci olarak ısıtma süresince imidleştirme derecesinin, zincir hareketliliğine bağlı olmasıdır [23]. Isıtma prosedürü diamin ve dianilhidrid gruplarının türüne bağlıdır. Zincir hareketliliğinin, azot ve karbonil asit arasındaki nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları için gerekli olduğuna inanılmaktadır. Buna rağmen çözücünün azalmasıyla poliamik çözeltisinin viskozitesi arttığından, kalan çözücü, oluşan filmin plastizasyonu için gereklidir [24]. Plastizasyon, yüksek imidleştirme dereceleri için gerekli olan zincir hareketliliğini sağlamaktadır. Bu noktada basit gözüken bu reaksiyonun tam olarak anlaşılmadığı da belirtilmelidir [25].

2.1.2.2 Kimyasal İmidleştirme

Kimyasal imidleştirme, aktivasyon enerjisini düşüren ve bununla birlikte poliimid sentezini sağlayan mekanik bir yoldur. Aktivasyon enrjisi düştüğünde poliamik asitin siklodehidrasyonu 100^oC'nin altında gerçekleşebilmektedir. Mekanik yol, su çekme ajanları ve katalizörlerle kolaylaştırılmaktadır. Tipik su çekme ajanları asetik anhidrid yada diğer anhidrid temelli asitler içermektedir [26]. Katalizörler ise trietilamin ve pridinlerdir. Genellikle asitin katalizöre stokiyometrik olarak oranı 4 iken asidin dianhidrite oranı 7'dir. Ancak her ürünün oluşumu, katalizöre, çalışılan asite ve asit ile katalizörün stokiyometrik oranına bağlıdır. Genellikle katalizör olarak trietilamin kullanımı sadece imid oluştururken, pridin katalizörü kullanıldığında daha yüksek konsantrasyonda izoimid oluşturmaktadır [27]. Kimyasal imidleştirme tekniğinde düşük sıcaklık kullanılmasının en önemli avantajı, daha çözünür poliimid oluşmasıdır. Bu durumun diğer imidleştirme tekniklerinde oluşan dallanma ve çapraz bağların yokluğundan kaynaklandığına inanılmaktadır [28].

2.1.2.3 Tek Reaktör İmidleştirmesi

Tek reaktör imidleştirmesi, çözücü içinde poliamik asit sentezini ve bunu takip eden poliimidi oluşturacak poliamik siklodehidrasyonunu içermektedir. Siklodehidrasyon sırasında oluşan su, uygun çözücüyle azeotrop haline getirilerek uzaklaştırılmaktadır. Çözücü olarak genellikle 1-metil-2-pirolidinon (NMP), N,N-dimetilasetamid (DMAc) yada *m*-kresol kullanılırken azeotrop çözücüler ise *o*-diklorobenzen, toluen ya da ksilendir. Bu teknikle poliimid sentezi için temel ihtiyaç, oluşacak poliimidin çözünebildiği reaksiyon çözücüsüdür [23]. Oda sıcaklığında poliamik asit oluşturulduktan sonra kullanılan azeotrop çözücüsünün kaynama noktasına (170^oC-180^oC) kadar ısıtılarak imid halkasının kapatılması sırasında açığa çıkan su, çözelti ile ortamdan uzaklaştırılır. Süre yaklaşık olarak 24 saat civarındadır. Bu zaman dilimi, poliamik asitin molekül ağırlığının dengeye gelmek için yeterli süreye ihtiyaç duyması dikkate alınarak belirlenmiştir [24]. Ancak kullanılan monomerlerin reaktifliğine bağlı olarak bu sure uzatabilir ya da kısaltılabilir [25].

2.1.3 Aromatik Poliimidler

Aromatik poliimidler, üstün termal, mekanik, elektiksel özellikleri ve kimyasal dirençleri kadar CO_2/CH_4 gaz çifti için oldukça iyi olan gaz seçicilikleriyle, yüksek performanslı polimerler arasında en önemli sınıflardan biri olarak gösterilmektedir [29]. Ticari açıdan uygulanabilir materyalin gaz ayırmada ilgi çekmesi için hem yüksek geçirgenlik hem de yüksek seçicilik göstermesi gerekmektedir. Ancak poliimid membranların gaz geçirgenlikleri ile seçicilikleri arasında çelişkili bir ilişki bulunmaktadır [28]. Son yıllarda polimerlerin yapı, geçirgenlik ve seçicilikleri arasındaki ilişkiler, yüksek geçirgenlik ve seçiciliği sağlamak adına sistematik çalışmaların hedefi olmuştur. Birçok çalışma, polimidlerin ve diğer camsı polimerlerin seçicilik ve geçirgenliklerini iyileştirmede aşağıda belirtilen yapısal modifikasyonların gerekliliğine işaret etmektedir [30];

- Ana zincirler, intersegmental hareketlilikleri inhibite edilerek bükülmez hale getirilmelidir.
- Polimer zincirlerinin intersegmental paketlenmesi, eş zamanlı olarak engellenmelidir.

- Zincirler arasında etkileşim zayıflatılmalı, mümkünse elimine edilmelidir.

Bazı aromatik poliimidlerin (-$C(CF_3)_2$ grubu içerenler) ve bunların dianhidrid parçalarının (4,4' Heksafloro izopropiliden difitalik dianhidrid (6FDA) temelli poliimidler), geçirgenlikleri kıyaslandığında diğer camsı polimerlere göre çok daha iyi gaz geçirgenliği gösterdikleri belirlenmiştir. 6FDA temelli poliimidler, sürekli olarak genel seçicilik ve geçirgenlik ilişkilerinden sapmalar gösterir. Bu durum diğer polimerlerle eşit geçirgenlik değerlerinde, bu poliimidlerin yüksek seçicilikleri sistematik olarak gösterilerek kanıtlanmıştır [31]. Ayrıca flor içeren poliimidler, oldukça fazla ilgi görmektedir. Çünkü flor ısıl genleşme katsayısını ve dielektrik sabitini düşürmekte, ayrıca çözünürlüğü artırmaktadır. Flor grubuna sahip poliimidlerin yüksek seçicigeçirgenliğe sahip olmasını açıklayan en pratik yaklaşım, diamin ve dianhidridlerde bulunan aromatik halkaların arasındaki esnek bağları açmasıdır. Gelişmiş çözünürlük sağlayan esnek bağlı modifiye poliimidler, başarılı bir şekilde ticarileştirilmiştir. Bazı 6FDA poliimidleri, yüksek performanslı membranların üretiminde kullanılmaktadır [32].

Stern ve grubu [33] 1989 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında, 6FDA bazlı polimidlerin PMDA bazlı olanlara kıyasla aynı CO_2 geçirgenlik değerlerinde, 6FDA bazlı polimidlerde bulunan –$C(CF_3)_2$- gruplarının mobiliteyi sınırlandırmalarından dolayı, daha yüksek CO_2/CH_4 seçiciliklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Tanaka ve grubu [34] çalışmalarında mMPD gibi metil gruplar içeren poliimidler üreterek diamin kısmına metil grup eklemenin gaz geçirgenliğine etkisini incelemişlerdir. Metil eklemenin poliimidin serbest hacmini, camsı geçiş sıcaklığını ve gaz geçirgenliğini arttırırken, membranın seçiciliğini düşürdüğünü görmüşlerdir.

Li ve arkadaşları [35] çalışmalarında değişik dianhidritlerle, ODA diaminini kullanarak poliimidler sentezlemişler ve yüksek serbest hacme sahip polimerlerin yüksek geçirgenlik ve yüksek camsı geçiş sıcaklığı verirken, yapısında metil grubu bulunmayan ODA diamininin seçicilik değerinde artışa sebebiyet verdiğini görmüşlerdir.

Liu ve diğerleri [36] 1999 yılında DAM diaminini kullanarak poliimidler sentezlemişler ve diamin kısımdaki fenil halkasında yan grup olarak fazla miktarda metil grubu barındıran poliimidlerin yüksek matris açıklığına ve yüksek zincir katılığına sahip olduğunu söylemişlerdir. Yüksek metil ve triflorometil içeren poliimidlerin CO_2 için yüksek geçirgenlik ve düşük seçicilik değerlerine sahip olduklarını görmüşlerdir.

Polimer özelliklerini uygun hale getirmek için kullanılan harmanlama, yüzey modifikasyonu ve kopolimerizasyon gibi bazı yöntemler mevcuttur. Harmanlama, polimer modifikasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Heterojen karışımlarda, iki fazlı yapının morfolojisi ve arayüzeylerin doğası gaz taşınımını etkileyen başlıca faktörlerdir [37]. Homojen karışan harmanlarda ise gaz taşınım özellikleri büyük oranda iki bileşen arasındaki etkileşimin dayanıklılığına bağlıdır. Polimerlerin çoğunun birbiriyle karışmadığı düşünüldüğünde, membran uygulamalarında, harmanlama uygulaması sadece karışık faz davranışları içeren membranların üreminde kullanılabilmektedir. Çapraz bağlı poliimidlerden oluşan membranlar, çapraz bağlanmamış poliimidlere göre gelişmiş ısıl kararlılığa ve daha üstün gaz seçiciliğine sahiptir. Ancak çapraz bağ reaksiyonları hem organik çözücülerde genel olarak çözünürlüğü düşürmekte hem de yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına yol açmaktadır. Bu özellikler malzemenin geleneksel yöntemlerle üretimini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle basınç altında ya da camsı geçiş sıcaklığının hemen altında bir sıcaklıkta döküm gibi özel üretim yöntemleri kullanılmalıdır [38]. Bu şekilde ısıl yoldan elde edilen filmler, poliamik asit çözeltisinin imidleştirilmesiyle üretilmektedir. Yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip poliimidlerin film oluşumu sırasında yeterince esnek yapı elde edilememesi gibi sorunlarla karşılaşılır. Bu gibi sınırlamaları aşmak amacıyla birkaç çeşit yapısal modifikasyon benimsenmiştir. Yığın yanal yer değiştiricilerin, esnek alkil zincirlerinin, eş düzlemli olmayan bifenilen parçalarının eklenmesi ve kıvrılmış komonomerler gibi yapısal modifikasyonlardan, polimer özelliklerini modifiye etmede faydalanılmaktadır. Kopoliimidlerle, homopoliimidlerle elde edilemeyen gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerine sahip membranların hazırlanması mümkündür. Bunların gaz ayırma özelliklerini düzenlemek için monomer oranın değiştirilebileceği düşünülmektedir [39].

2.1 İnorganik Malzeme Katkılı Polimerik Membranlar

Her ne kadar ilk katkılı membran, 1960 yılında ortaya çıkmış olsa da katkılı membranlara dayalı çalışmalar son on yılda artmaya başlamıştır [40]. Katkılı membran hazırlanması basit olarak Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Yapılan araştırmalar başarılı katkılı membran hazırlamada önemli ilerlemeler sağlamışlardır. Uygun malzeme seçimi, ara yüzeyde bağlanma, zeolit topaklanması gibi faktörler katkılı membran hazırlamada önemli faktörler olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 2.2: Katkılı membran hazırlanması

Literatürde bulunan katkılı membran çalışmalarının çoğunda zeolitler, iyi tanımlanmış gözenek boyutları ile farklı boyut ve şekildeki molekülleri ayırabilme yetenekleri nedeniyle, katkı maddesi olarak zeolitler kullanılmaktadır. Boyut ve şekil seçici özellikleriyle zeolitler küçük moleküllerin difüzyonuna büyüklere oranla çok daha fazla izin vereceğinden bu malzemenin kusursuz moleküler elek ayırma sağlaması beklenmektedir. Dolayısıyla zeolitlerin polimer içine yerleştirilmesiyle katkısız polimerik membranlara kıyasla ayırma performansı arttırılabilir. Ayrıca çok sayıda zeolit çeşidinin bulunması ve zeolitlerin özelliklerinin modifiye edilebilrmesi (Si/Al oranının değiştirilmesiyle, iyon değişimi ile vb.) zeolitleri katkılı membranların katkı maddesi olarak daha çok tercih edilir hale getirmektedir.

Katkılı membranlarla yapılan ilk çalışmalarda çoğunlukla sürekli matris fazı olarak elastomerik ya da kauçuksu polimerler kullanılmıştır. Genellikle kullanılan kauçuk polimer matrisi polidimetilsiloksandır. Zeolit katkılı kauçuksu polimer membranlar ilk olarak Hennepe ve arkadaşları tarafından gaz ayırma ve pervaporasyon için kullanılmıştır [41]. Etanol/su karışımı için yapılan pervaporasyon ölçümleri silikalit-1, NaX ve AgX tipi zeolitlerin PDMS içine yerleştirilmesinin bu membranlardaki etanol seçiciliğini ve geçirgenliğini arttırdığını göstermiştir. Ayrıca aynı membranlardaki etan ve etilen gaz geçirgenlik ölçümlerinde seçiciliğin ve geçirgenliğin arttığı görülmüştür. Çalışmalarında molekül boyutu büyük bileşenin zeolitin çevresini dolaşarak yolunu uzatması molekül boyutu küçük bileşenin ise

zeolit gözeneklerinden geçerek kısa yolu kullanmasıyla seçiciliğin arttırıldığını belirtmişlerdir. Bu etki, zeolitlerin moleküler elek özelliği olarak tanımlanmıştır.

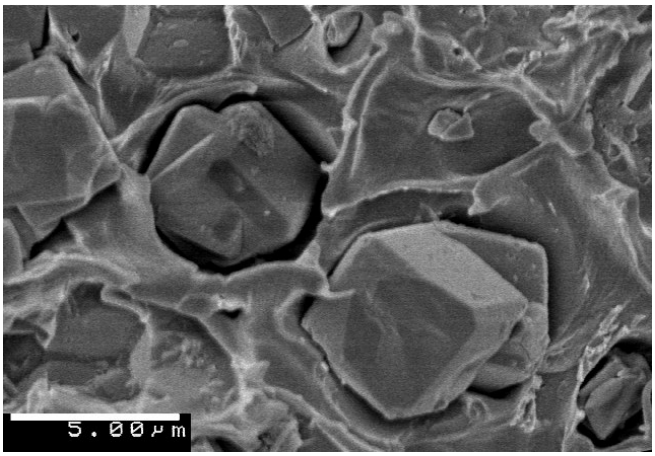
Jia ve arkadaşları [42] PDMS membranlara silikalit-1 katkısını çalışmışlar ve He, H_2, O_2 ve CO_2 geçirgenlikleri artarken N_2, CH_4 VE C_4H_{10} geçirgenliklerinin azaldığını belirtmişlerdir. Silikalit-1'in moleküler elek gibi davrandığı, küçük moleküllerin geçişini kolaylaştırırken büyükleri engellediği sonucuna ulaşılmıştır. O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 seçicilikleri ağırlıkça %50 silikalit katkısıyla sırasıyla 2.15'ten 3.45'e ve 3.45'ten 5.67'ye artmıştır.

Tantekin-Ersolmaz ve arkadaşları PDMS/silikalit katkılı membranlarda O_2, N_2 ve CO_2'yi içeren çeşitli gazların geçirgenliklerini incelemiş ve zeolit boyutunun membran performansına etkisini araştırmıştırlar [43]. PDMS/silikalit katkılı membranların geçirgenlik değerlerinin saf PDMS membranların geçirgenlik değerlerinden oldukça yüksek olduğu ve geçirgenliğin silikalit kristallerinin tanecik boyutunun büyümesiyle arttığı gözlenmiştir. Ayrıca CO_2/N_2, O_2/N_2 ve CO_2/ O_2 ideal seçiciliklerinde ufak iyileşmeler rapor edilmiştir.

Zeolitlerin kauçuksu polimer matrisine yerleştirilmesiyle bazı başarıların sağlandığı, örneğin geçirgenliğin arttığı ve seçicilikte ufakta olsa gelişmeler olduğu gözlenebilir. Ancak rapor edilen katkılı membranların performans özellikleri, ticari uygulamalar için gerekli olan değerlere ulaşamamıştır. Çünkü saf kauçuksu polimer membranların ayırma performansı çok zayıftır. Kauçuksu polimerlere kıyasla camsı polimer membranlar daha iyi bir ayırma performansı sunmaktadır. Çünkü bu polimerlerin segmental hareketleri daha sınırlıdır ve seçicilikleri daha yüksektir. Dolayısıyla bu polimerlerin zeolit katkılı katkılı membranlarda matris polimeri olarak kullanımı daha avantajlı olabilir. Örneğin PES ve PC camsı polimerlerdir ve yüksek ayırma performansına sahiptirler. PES ve PC membranların CO_2/CH_4 seçicilikleri sırasıyla 50.0 ve 26.7'dir. Yine sırasıyla CO_2 geçirgenlikleri 3.4 ve 10.0 Barrer olarak belirtilmiştir [44]. Zeolitlerin bu gibi camsı polimerler içine yerleştirilmesiyle hazırlanan katkılı membranların kauçuksu polimerlerle hazırlanan katkılı membranlara göre daha yüksek gaz ayırma performansı göstermesi beklenmektedir. Bunun sonucu olarak araştırmacılar daha sonraki yıllarda zeolit katkılı katkılı membranları camsı polimerlerle hazırlamaya odaklanmıştır.

Zeolit türü ve katkı miktarı membran performansı üzerindeki etkisi incelenen parametredir. Genel olarak eklenen zeolit miktarı kullanılan polimerin ağırlıkça %15'i ile %50'si arasında değiştirilmiştir [45]. Camsı polimerin çeşidine bakılmaksızın, membranda zeolit içeriği arttırıldığında genellikle seçicilik artarken geçirgenlik düşmektedir. Bununla birlikte yüksek zeolit katkı oranlarında (%50) geçirgenlikte artışla birlikte seçicilikte kayıplar gözlenebilmektedir. PI/zeolit 4A (hacimce %20) ve PEI/silikalit (ağırlıkça %50) katkılı membranları bu duruma örnektir. Katkılı membranların ayırma performansı büyük oranda zeolit çeşidine ve membrandaki konsantrasyonuna bağlıdır.

Zeolit katkılı camsı polimerlerle yapılan katkılı membran çalışmalarının çoğunda SEM görüntüleriyle membran morfolojisinin incelenmesiyle polimer-zeolit ara yüzeylerinde boşlukların olduğu ortaya çıkmıştır. Bu boşlukların oluşumu büyük olasılıkla polimer zincirleriyle zeolit tanecikleri arasındaki zayıf etkileşimden kaynaklanmaktadır. Polimer-zeolit morfolojisinde ara yüzey boşluklarını tanımlamak amacıyla "kafes içi elek" terimi türetilmiştir. Şekil 2.3'de kafes içi elek morfolojisine sahip olan poliimid-zeolit 4A katkılı membranların SEM görüntülerini görülmektedir. Boşluklar zeolitlere göre çok daha fazla geçirgen olduğundan bu morfoloji istenmemektedir. Özellikle yüksek zeolit yüklemelerinde bu boşluklar matrisle birleşerek kanal ağı oluşturabilmektedir. Bu yapı geçirgenliğin matris polimere kıyasla çok daha yüksek, seçiciliğin ise çok daha düşük olmasında etkili olmakta ve katkılı membranın ayırma performansını düşürmektedir [46].



Şekil 2.3: Katkılı membranlarda kafes içi elek yapısının SEM görüntüsü [10].

Literatürde camsı polimer kullanılarak hazırlanan membranlarda;

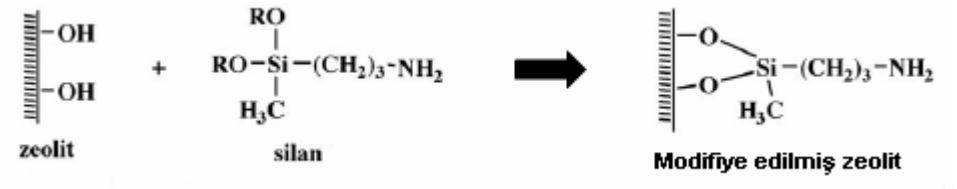
• üç farklı yöntem (ilkleme, silan gruplarının ilavesi, uyumlaştırıcı ilavesi) ile membran hazırlanarak bu farklılıkların membran performansına olan etkileri incelenmiş,

• performansın optimizasyonunda polimer ve zeolit özelliklerinin eşleşmesinin önemli olduğu vurgulanmış,

• tanecik dağılımının önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir.

Literatürde birçok çalışmada yüksek zeolit katkısına sahip membranların hazırlanmasında zeolit/polimer arayüzeyinde oluşabilecek seçici olmayan boşlukların giderilmesi ve polimerin zeolitin yüzeyini daha iyi sarabilmesi için zeolitlere literatürde belirtilen "ilkleme (priming)" işlemi uygulanmıştır. İlkleme, membran malzemesine katılmadan önce, zeolitin ince bir polimer tabakasıyla kaplanarak modifiye edilmesi olarak tanımlanabilir [19, 47, 48].

Marand, Cornelius ve arkadaşları 6FDA-6FpDA-DABA ve 6FDA-6FpDA esaslı poliimidler kullanarak zeolit katkılı membranlar hazırlamıştır. Zeolit-polimer arayüzeyinde yapışmayı sağlamak için zeolitler silan bileşikleri ile modifiye edilmiştir [21]. Bu zeolitlerin kullanımı ile hazırlanan katkılı membranlarda polimer-zeolit arayüzey yapışmasında iyileşme gözlenmiştir. Hazırlanan katkılı membranların geçirgenliği artarken seçicilik düşmüştür. Şekil 2.4'de zeolitlerin silan grupları ile modifiye edilme mekanizması gözükmektedir.



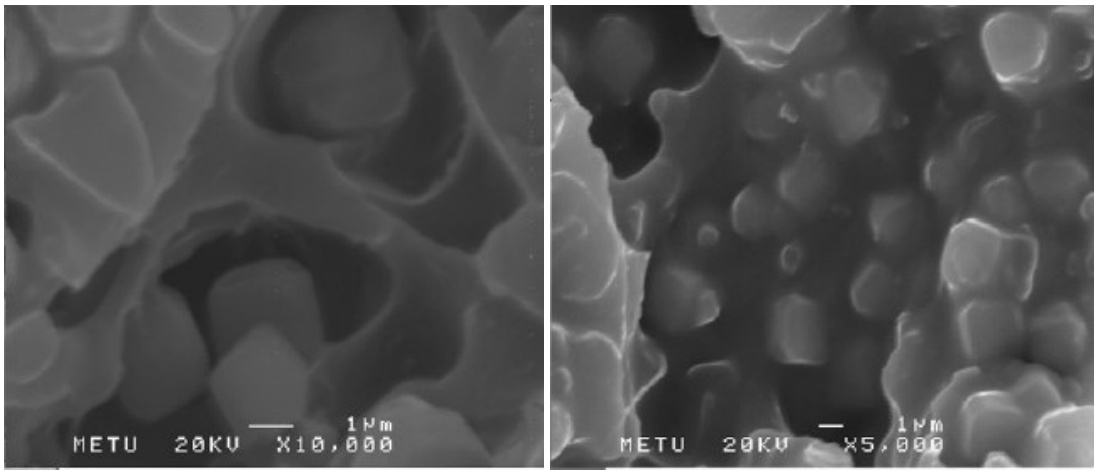
Şekil 2.4: Silan grupları ile zeolitlerin modifiye edilmesi [21].

Yong ve arkadaşları [49] arayüzeyde boşluk oluşumunu önlemek için uyumlaştırıcı olarak 2,4,6-Triaminopirimidin (TAP) kullanarak ve Matrimid® poliimidine zeolit 4A ilave ederek membranlar hazırlamış ve CO_2 ve CH_4 geçirgenliklerini incelemiştir. Katkılı membranın CO_2/CH_4 seçiciliği saf poliimide göre 1.22'den 617'ye

yükselmiştir. Ancak CO_2 geçirgenliği 0.185 Barrer'a kadar düştüğü için ticari kullanıma uygun bir ürün elde edilememiştir.

Şen ve arkadaşları [50] uyumlaştırıcı olarak polinitroanilin (pNA) kullanarak polikarbonat (PC) polimerine zeolit 4A ilave etmişlerdir. Membran çözeltisi hazırlanması sırasında pNA oranı %1-5 (w/w), zeolit ise %5-30 (w/w) oranında değiştirilmiştir. Uyumlaştırıcı kullanımı ile zeolit-polimer arayüzeyinde bağlanma sağlanmıştır. Artan uyumlaştırıcı miktarı ile gaz geçirgenliğinde düşüş meydana gelirken, seçicilik değerlerinde ise artış gözlenmiştir. %1 pNA ve %20 zeolit 4A katkılı polikarbonat membranı için CO_2/CH_4 seçiciliği 51.8 bulunmuştur. Şekil 2.5'te uyumlaştırıcı kullanılmadan hazırlanan membran (a) ile uyumlaştırıcı kullanılarak hazırlanmış (b) membranların SEM görüntüleri gözükmektedir.

Polimer-zeolit ara yüzeyinde boşluk oluşumunun yanında polimer rijitleşmesi de meydana gelebilmektedir [10]. Bu durum polimer-zeolit ara yüzeylerinin yanındaki polimer zincirlerinin mobilitesini engellemektedir. Birçok durumda katkılı membranlarda ara yüzey geçirgenliği azaltmaktadır ve saf polimer membranlardan daha düşük geçirgenlik değerleri gözlenebilmektedir.

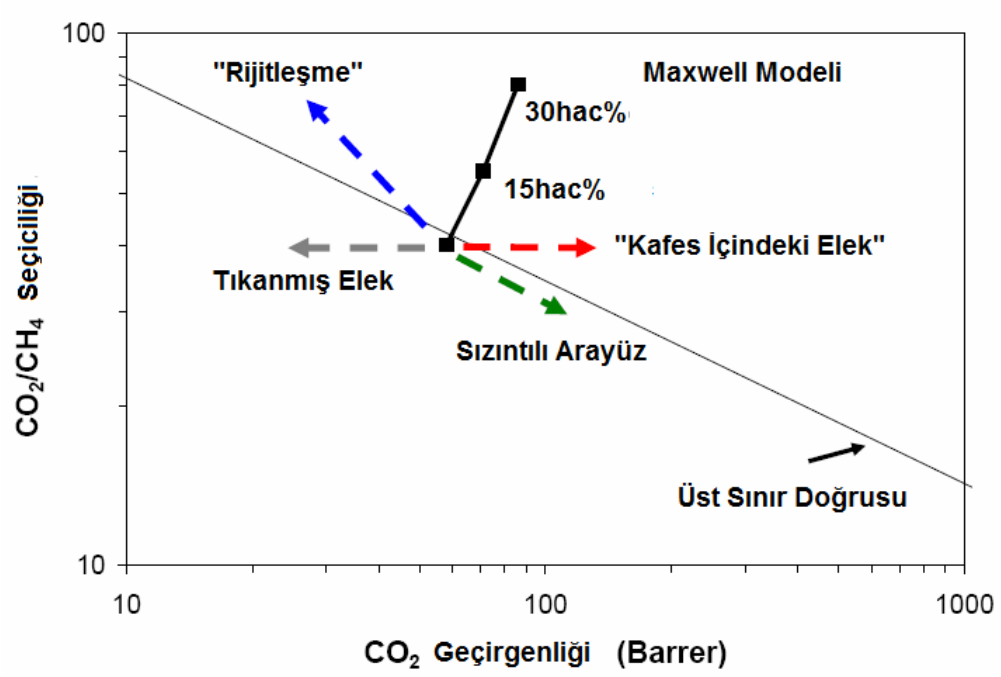


(a) (b)

Şekil 2.5: (a) %20 zeolit 4A katkılı PC (b) %20 zeolit 4A ve %2 pNA katkılı PC membranların SEM görüntüleri [50].

Zeolit katkılı camsı polimerlerle hazırlanan katkılı membranların performansı sadece polimer matrisindeki zeolit taneciklerinin kendi özelliklerine bağlı değildir. Ek olarak polimer-zeolit ara yüzey morfolojisi de dâhil olmak üzere membranın son morfolojisi de performans üzerinde oldukça etkilidir. Arayüz yapısı, Şekil 2.6'da da görüldüğü gibi, membranın ayırma özellikleri üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Daha önce de bahsedildiği gibi; arayüzde bağlanmanın iyi olmaması durumunda, arayüzde, membrandan geçen gaz moleküllerinin boyutlarından daha büyük boşluklar oluşmaktadır. Bu boşluklar seçici değildir ve yavaş ve hızlı gazların geçişine herhangi bir ayırım olmaksızın izin verir. Sonuç olarak, zeolit fazın seçicilik faktörü ortadan kalkarken, katkılı membranın seçiciliğini saf polimerin seçicilik değerine düşer ve arayüzdeki boşlukların katkısı ile geçirgenlik değeri yükselir.

Başka bir ideal dışı durum da polimer ile zeolit arasında yapışmanın iyi olması durumunda ortaya çıkar; polimer ile zeolit arası yapışmanın iyi olmasının, zeolit yüzeyi civarında serbest hacmin azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Bu durum, "matris rijitleşmesi" olarak adlandırılır, çünkü zeolit çevresinde rijitleşmiş polimerin geçirgenlik değerinin polimerin geri kalanından daha düşük olması nedeniyle, tüm membranın geçirgenliğini de düşüreceğine inanılmaktadır [40]. Zeolit çevresindeki polimerlerin rijitleşmesinin katkılı membranların performans özellikleri üzerine etkisi PES/4A ve PVAc/4A gibi farklı sistemlerde kanıtlanmıştır. Bu sistemlerde artan camsı geçiş sıcaklığı, polimer matrisinde rijitleşmenin ispatı olarak alınmıştır. Li ve arkadaşları PES-zeolit 4A katkılı membranlar üzerine yaptıkları çalışmalarında zeolit yüklemesinin artmasıyla polimerin camsı geçiş sıcaklığının da arttığını görmüşlerdir. Ağırlıkça %30 zeolit 4A yüklemesiyle camsı geçiş sıcaklığı 215 ^{o}C'ten 217 ^{o}C'ye, %50 zeolit 4A yüklemesinde ise 219 ^{o}C'ye çıkmıştır. Ayrıca PES membranlara zeolit 4A eklenmesiyle H_2, O_2 ve N_2 geçirgenliklerinin düştüğü belirtilmiştir [35].



Şekil 2.6: Katkılı membranların arayüzünde oluşabilecek morfolojik sorunların gaz ayırma üzerine etkileri. (merkez noktası katkısız saf polimerik membranı göstermektedir) [17].

Zeolit gözeneklerinin, çözücüler, kirleticiler veya diğer taşınımı engelleyici maddelerle tıkanması; katkılı membran hazırlanmasında önemli bir kaygıdır. Kirleticilerin ve zeolite nüfuz eden diğer maddelerin, katkılı membranların nasıl etkilediği konusunda çalışmalar yürütülmüştür [51]. Gözeneklerin tıkanması, zeolitler boyunca geçirgenliği azaltırken, tıkanan bölgeleri göz ardı ederek tekrar hesaplanan gözenek çapı değerine göre bulunan seçicilik değerini de etkilemektedir. Gözeneklerin tamamen tıkanması durumunda, katkılı membranın seçicilik değeri, saf polimerinkinden farklı olmayacaktır. "Tıkanmış elek" olarak adlandırılan bu durum, Şekil 2.6'de görülmektedir.

Sonuç olarak, katkılı bir sistemde, zeolit fazın ayırma performansı polimer fazın ayırma performansından iyi olmalı ve katkılı membran morfolojik kusurlar içermemelidir. Bu kurala göre, performansı ticari olarak kabul edilebilir bir polimer, zeolit katkılı membran hazırlamak için ideal olacaktır. Ayrıca, seçilecek zeolit ve polimerin geçirgenlikleri, zeolitin seçicilik işlevlerini yerine getirmesine olanak verecek şekilde eşleştirilmelidir. Zeolit fazın seçiminde göz önüne alınacak en önemli faktörlerden biri, söz konusu olan gaz çiftini ayırma veriminin kabul

edilebilir olmasıdır. Belirli bir gaz çiftinin ayrılması için kullanılacak katkılı membranın zeolit fazının seçiciliği, polimer fazın seçiciliğinin 10 kat veya daha fazla üstünde olması tercih edilir [40].

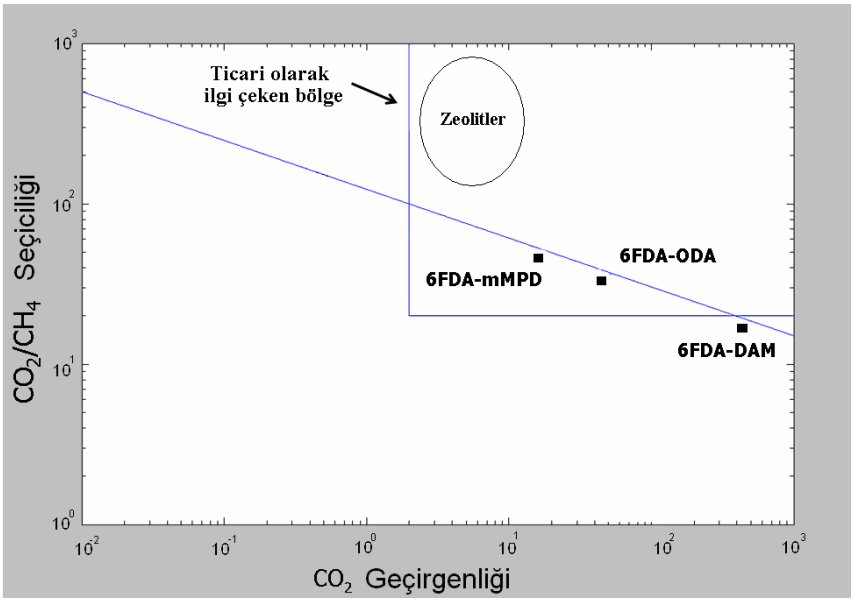
3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Polimer ve Zeolit seçimi

Bu çalışmada zeolit katkılı membran hazırlamak üzere sentezlenecek polimerlerin şeçiminde, Robeson'un CO_2/CH_4 gaz çifti için hazırlamış olduğu geçirgenlik-seçicilik grafiği esas alınmıştır. Bir membranın CO_2/CH_4 ayırımında ticari olarak ilgi çekebilmesi için yaklaşık olarak CO_2 geçirgenliğinin 2 Barrer'dan, CO_2/CH_4 seçiciliğinin ise 20'den yüksek olması istenmektedir. Bu çalışmada, 6FDA (4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik anhidrid) dianhidriti ile mMPD (2-Metil-m-fenilendiamin), DAM (2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamin) ve ODA (Oxidianilin) diaminleri kullanılarak, 6FDA-DAM, 6FDA-mMPD, 6FDA-ODA poliimidleri tek reaktör yöntemine göre sentezlenmiştir. Bu poliimidlerin, literatürde mevcut olan geçirgenlik ve seçicilik değerleri Tablo 3.1'de sunulmuştur. Bu verilerin Robeson grafiği olarak isimlendirilen geçirgenlik-seçicilik grafiğindeki yerleri ise Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Seçilen poliimidlerin CO_2/CH_4 gaz çifti için literatürdeki geçirgenlik, seçicilik değerleri (1 Barrer= 10^{-10} cm^3(STP). cm. cm^{-2}. s^-.$cmHg^{-1}$).

Polimer	P_{CO_2} (Barrer)	P_{CH_4} (Barrer)	$\alpha_{CO2\backslash CH4}$	Kaynak
6FDA-DAM	431	26	16,6	[34]
6FDA-mMPD	40,1	0,88	45,7	[34]
6FDA-ODA	16,7	0,34	49	[52]



Şekil 3.1: Seçilen poliimidlerin Robeson grafiğindeki yerleri

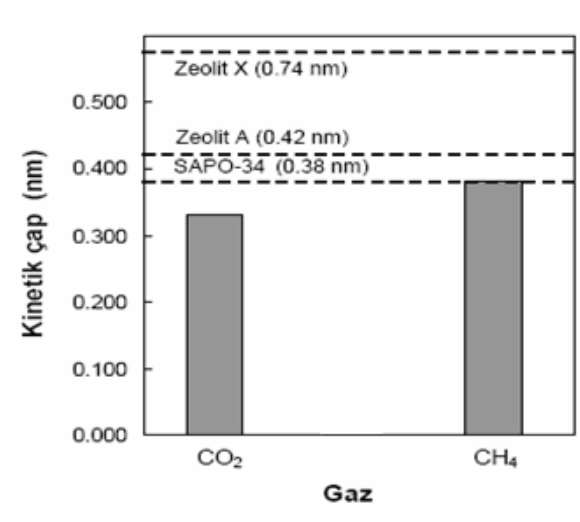
Seçilen poliimidlerden 6FDA-mMPD ve 6FDA-ODA, ticari olarak ilgi çeken bölgenin içerisinde ancak üst sınır doğrusunun altında, 6FDA-DAM ise yüksek geçirgenliğe karşılık düşük seçiciliğe sahip olması nedeniyle ticari bölgenin dışındadır. Bu çalışmada, bu poliimidlerin ticari olarak ilgi çeken seçicigeçirgenlik değerine sahip olmasının sağlanabilmesi için, polimer matrisi içerisine zeolit ilavesi ile katkılı membran hazırlanması öngörülmektedir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi sözkonusu polimerlerin hepsinin geçirgenliği zeolitlerden yüksektir. Zeolit ilavesi ile katkılı membran hazırlandığında geçirgenliklerin düşmesi ancak seçiciliklerin artması beklendiğinden, ticari olarak ilgi çekebilecek seçicigeçirgenlikler elde edilebileceği düşünülmektedir. Benzer seçicigeçirgenlik özellikleri gösteren başka polimerlere kıyasla, poliimidler, üstün ısıl ve kimyasal özelliklere sahip olmaları nedeniyle seçilmişlerdir. 6FDA bazlı poliimidlerin seçicigeçirgenlikleri, Şekil 3.1'de de görüldüğü üzere Robeson grafiğinde üst sınır doğrusuna çok yakın bir konumdadır.

Katkılı membran hazırlamada zeolit seçimi de en az polimer seçimi kadar önemlidir. Bu tezin konusu CO_2/CH_4 ayrılmasıdır ve zeolitlerin seçimi de bu doğrultuda yapılmıştır. CO_2 ve CH_4 gazının kimyasal ve fiziksel farklılıkları Tablo 3.2'de gösterilmektedir.

Tablo 3.2: CO_2 ve CH_4 gazlarının bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [44].

Özellik	CO_2	CH_4
Molekül ağırlığı	44.01	16.04
Kinetik çap , Angstrom	3.30	3.80
20℃, 1 atm'deki spesifik hacim, ml/g	547	1479.5
1 atm'deki süblimasyon noktası, ℃	-78.5	-161.5
3 Faz noktasındaki basınç , atm	5.11	0,115
3 Faz noktasındaki sıcaklık, ℃	-56.6	-182.5
0℃, 1 atm'deki yoğunluk, g/l	1.977	0.72
25℃, 1 atm'de su içinde çözünürlü , ml/l	759	-
Kritik sıcaklık, ℃	31.0	82.1
Kritik basınç, atm	72.9	45.8
Kritik yoğunluk , g/ml	0,468	0,162

Kinetik çap gaz ayırma proseslerinde en önemli etkenlerden bir tanesidir. CO_2 ile CH_4 gazları karşılaştırıldığında, kinetik çaplarında bu farklılık zeolit seçiminde 4A ve SAPO-34 zeolitlerinin uygun olacağını göstermektedir. Her iki zeolitin de gözenek çapı 3.8 Å civarındadır ve bu büyüklük de CO_2 gazının geçmesine izin verirken CH_4 gazı için zorluk oluşturmaktadır. Dolayısıyla her iki zeolitin de polimer yapısına katılmasının seçicilik değerinde artışa sebep olacağı düşünülmektedir. Şekil 3.2'de seçilen zeolitler ile ayrılması istenilen gazlar arasındaki ilişki gösterilmektedir.



Şekil 3.2: CO_2 ve CH_4 gazlarının kinetik çapları ile seçilen zeolitlerin çaplarının kıyaslanması [44].

Zeolit 4A, ticari olarak elde edilebilen, özellikleri oldukça iyi bilinen ve birçok katkılı membran hazırlama çalışmasında da kullanılmış bir zeolittir [53]. SAPO-34 ile çalışmalara ise yeni yeni başlanmıştır ve CO_2/CH_4 seçiciliğinin 4A'ya göre daha yüksek olması nedeniyle bu çalışmada kullanılmıştır. Literatürde SAPO-34 zeoliti ile yapılmış katkılı membran çalışmasına rastlanmamıştır.

3.2 Zeolit-polimer arayüzeyinde yapışma sağlamak üzere izlenecek yöntem

Katkılı membran hazırlamada en önemli unsurlardan birtanesi, zeolit-polimer arayüzeyinde boşluk kalmasının önlenmesi, diğer bir deyişle arayüzeyde iyi bir yapışma sağlanmasıdır. Bu çalışmada 6FDA-mMPD, 6FDA-ODA poliimidleri ile 4A ve SAPO-34 zeolitleri arasında yapışma sağlamak için ilkleme kullanılacaktır. İlkleme yöntemi hakkında detaylı bilgi membran hazırlama bölümünde anlatılacaktır. 6FDA-DAM poliimidi için ise, arayüzeyinde yapışma sağlamak üzere ilkleme yöntemi yerine uyumlaştırıcı kullanımı tercih edilmiştir. Polimer matrisinin geçirgenliğinin, zeolite göre çok daha yüksek olması nedeniyle, gaz moleküllerinin kolay geçebilecekleri polimer matrisini tercih edecekleri ve zeolit ilavesinin bir işlevi olmayacağı açıktır. Bu yüzden 6FDA-DAM poliimidi ile katkılı membran hazırlanması sırasında hem arayüzeyinde yapışmayı sağlamak üzere hem de polimer seçicigeçirgenliğini zeolit ile uyumlu mertebeye getirilebilmesi için uyumlaştırıcı ilavesi yöntemi seçilmiştir. Polimer yapısına ilave edilen uyumlaştırıcı, antiplastizan etkisi nedeniyle geçirgenlik değerinde düşüşe neden olmaktadır ve 6FDA-DAM gibi geçirgenliği yüksek poliimidlerle zeolit katkılı membran hazırlamada umut vaat eden bir uygulamadır.

Uyumlaştırıcılar, molekül ağırlıkları düşük, zeolit ile polimer arasında hidrojen bağları kurarak yapışmayı sağlayan katkı maddeleridir. Literatürde bugüne kadar katkılı membran hazırlamada farklı polimerler için dibutilftalat, paranitroanilin gibi uyumlaştırıcılar kullanılmıştır. Yong ve arkadaşları ise, ticari bir poliimid olan Matrimid için uyumlaştırıcı olarak TAP (2,4,6-Triaminopirimidin) kullanarak katkılı membran hazırlamıştır [49]. Poliimidler ile uyumu görüldüğünden bu çalışmada da 6FDA-DAM için uyumlaştırıcı olarak TAP kullanılmıştır. Zeolit ve polimer ile uyumunun yanı sıra seçilen uyumlaştırıcının katkılı membran hazırlamada kullanılan çözücülerde de çözünmesi gerekmektedir ve TAP bu çalışmada membran hazırlama sırasında kullanılacak çözücülerde çözünebilmektedir.

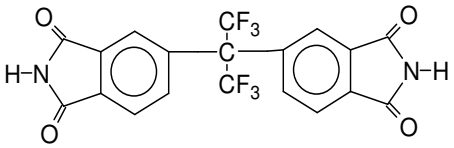
3.3 Kullanılan Kimyasallar

3.3.1 Monomerler

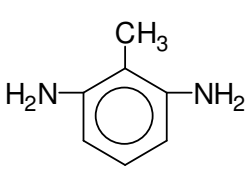
Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 3.3'de, molekül yapıları ise Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Monomerler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

Tablo 3.3: Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin özellikleri

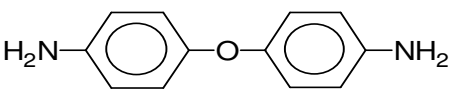
Monomerler	Molekül Ağırlık (g/mol)	Temin Edilen Firma	Saflık
4,4-(Heksafloroizopropiliden) difitalik anhidrid (6FDA)	444.24	Fluka	>%99
2-Metil-m- Fenilendiamin (mMPD)	122.17	Aldrich	%97
2,4,6-Trimetil-m-Fenilendiamin (DAM)	150.22	Fluka	>%97
Oksidianilin (ODA)	200.24	Merck	>%98



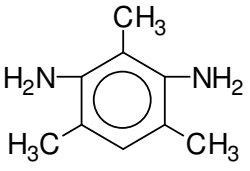
6FDA



mMPD



ODA

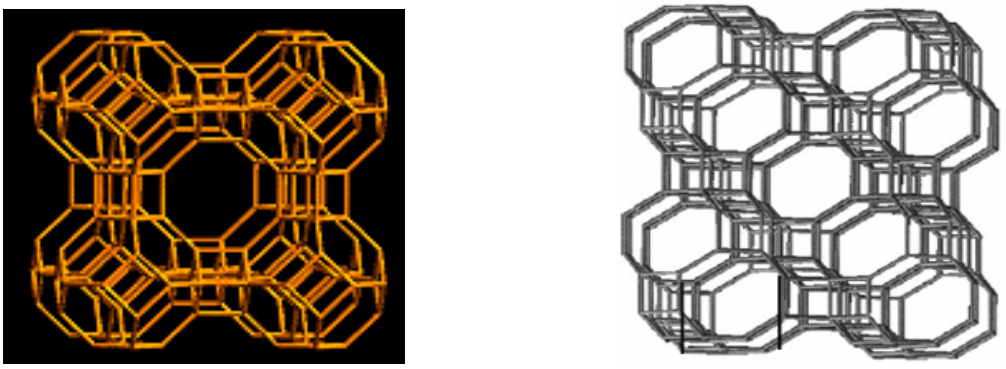


DAM

Şekil 3.3: Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin molekül yapıları

3.3.2 Zeolitler

Bu çalışmada kullanılan zeolit 4A Degussa firmasından temin edilmiş olup ortalama tanecik boyutu 5 mikron civarındadır. SAPO-34 zeoliti ise ticari olarak temin edilememektedir. Bu tezde kullanılan SAPO-34 numuneleri ODTÜ Kimya Mühendisliği bölümü laboratuarlarında sentezmiş olup tanecik boyutu 1 mikrometre civarındadır. Şekil 3.4'te görüldüğü üzere 4A ve SAPO-34 zeolitlerinin genel kafes yapıları farklılıklar göstermektedir. Kanal yapıları karşılaştırıldığında SAPO-34 zeolitinin tek boyutlu, zeolit 4A'nın ise üç boyutlu olduğu görülmektedir.

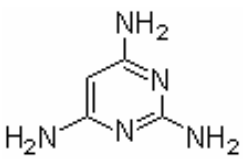


(a) (b)

Şekil 3.4: 4A (a) ve SAPO-34 (b) zeolitlerinin kanal ve kafes yapıları [67].

3.3.3 Uyumlaştırıcı

Bu çalışmada uyumlaştırıcı olarak kullanılan 2,4,6-Triaminopirimidin(TAP) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Molekül ağırlığı 125.13 g/mol, erime noktası yaklaşık 250°C olup saflığı yaklaşık 97% civarındadır. TAP uyumlaştırıcısının molekül yapısı Şekil 3.5'de sunulmuştur.



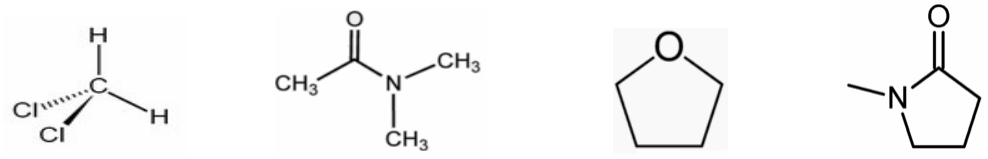
Şekil 3.5: 2,4,6-Triaminopirimidin molekül yapısı

3.3.4 Çözücüler

Bu çalışmada polimer sentezi, ilkleme işlemi ve membran hazırlama sırasında farklı çözücüler kullanılmıştır. Çözücülerin özellikleri Tablo 3.4'de, molekül formülleri ise Şekil 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.4: Kullanılan çözücülerin özellikleri

Çözücüler	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Temin Edilen Firma	Saflık	Kaynama Noktası (°C)
N-Metil-pirolidinon (NMP)	99.13	Reiden-de Haen	>%99.5	202
Dimetilasetamid (DMAc)	87.12	Aldrich	%99	164-166
Tetrahidrofuran (THF)	72.11	Aldrich	%99	66
Diklorometan (DCM)	84.93	Aldrich	>%99.5	39



DCM **DMAc** **THF** **NMP**

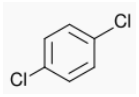
Şekil 3.6: Kullanılan çözücülerin molekül yapıları

3.3.5 Diğer Kimyasallar

Çalışmada ayrıca gerek sentez ve gerekse ilkleme işlemi esnasında farklı amaçlarla farklı kimyasallar kullanılmıştır. Kullanılan diğer kimyasalların özellikleri ve molekül yapıları sırasıyla Tablo 3.5 ve Şekil 3.7'de verilmiştir. İlgili bölümlerde bu kimyasalların hangi amaçla kullanıldıkları detaylı olarak anlatılacaktır.

Tablo 3.5: Kullanılan diğer kimyasalların özellikleri

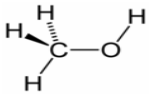
Çözücüler	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Temin Edilen Firma	Saflık	Kaynama Noktası (°C)
1,4 DiklorBenzen (DCB)	147	Aldrich	>%99.5	174
Hekzan	86.18	Aldrich	%99	69
Metanol (MeOH)	32	Aldrich	%99	64.7



DCB



Hekzan

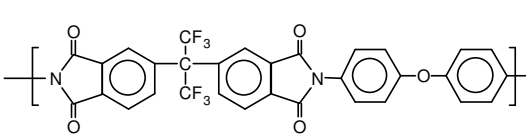


MeOH

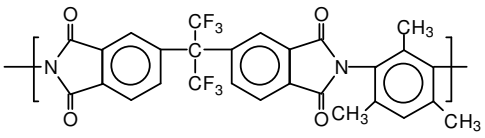
Şekil 3.7: Kullanılan diğer kimyasalların molekül yapıları

3.4 Polimer Sentezi

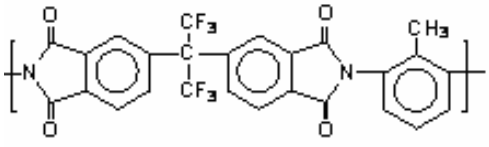
Bu çalışmada 6FDA-DAM, 6FDA-mMPD, 6FDA-ODA poliimidleri tek reaktör yöntemine göre sentezlenmiştir. Poliimid sentezi bir adım polimerizasyonu olup kondenzasyon reaksiyonu prensibine göre ilerlemektedir. İlk aşamada diamin ve dianhidritin reaksiyonundan poliamik asit elde edilmiş, daha sonra ikinci aşamada poliamik asit yapısında asit grubundaki –OH ile amin grubundaki –H, su olarak ortamdan uzaklaştırılarak halka kapatılmış ve imid yapısı elde edilmiştir.



6FDA-ODA



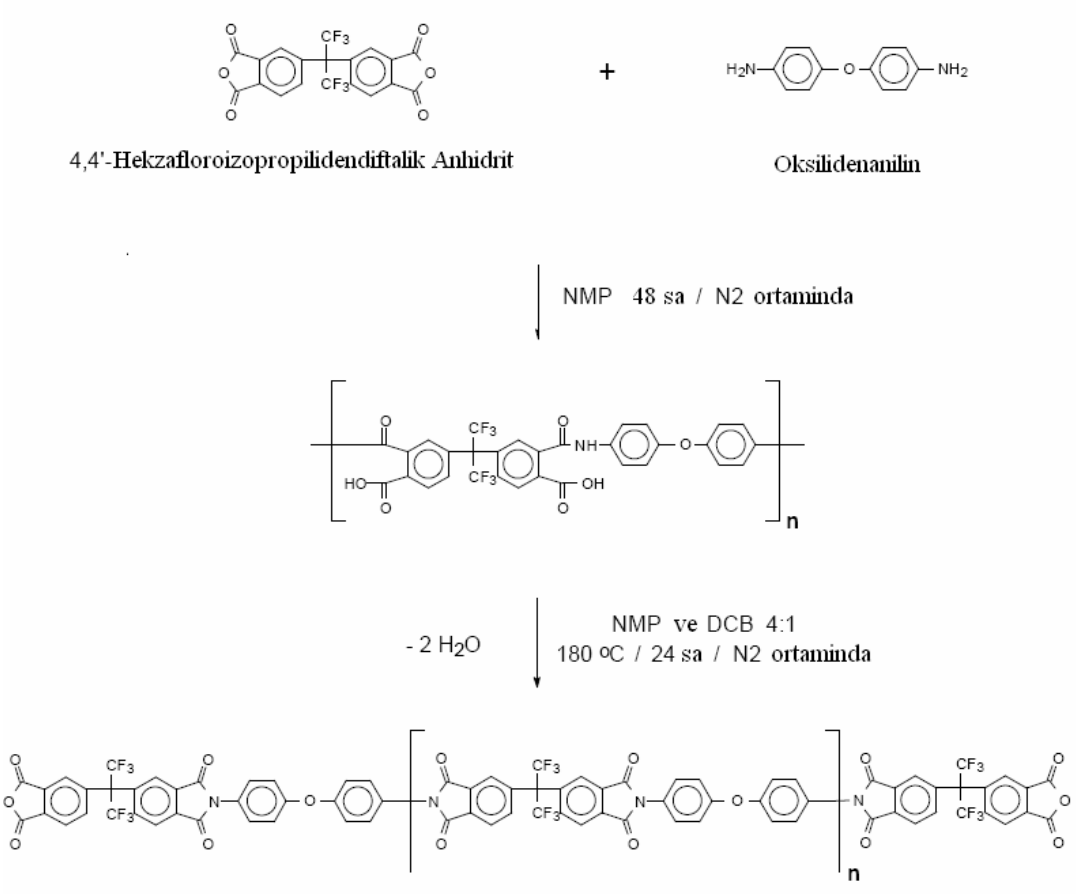
6FDA-DAM



6FDA-mMPD

Şekil 3.8: Sentezlenen poliimidlerin yapıları

Reaksiyon sonunda elde edilen poliimid yapıları ve sentez mekanizması sırasıyla Şekil 3.8 ve 3.9'da gösterilmektedir. Sentezin ilk aşaması olan diamin ile dianhidritin reaksiyonundan poliamik asit eldesi dibi yuvarlak üç boyunlu bir balonda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon azot atmosferi altında, sıcaklık kontrolü sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Poliimidlerin sentezinde balona ilk önce çözücü ile diamin koyulmuştur. Diaminin çözücü içerisinde çözündüğünden emin olunduktan sonra stokiyometrik olarak 1:1 olacak şekilde dianhidrit yavaş yavaş balona eklenmiştir. Sentezde çözücü miktarı %15 katı olacak şekilde ayarlanmış ve reaksiyon oda koşullarında 48 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra tamamlanmıştır. Oluşan poliamik asidin imide çevrilmesi reaksiyonu yine aynı üç boyunlu balonda, azot beslemesi altında ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Yalnız imidleşme sırasında oluşacak suyun uzaklaştırılması için azot çıkışının gerçekleştiği boyuna Dean-Stark aparatı takılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.9: Poliimid sentezinin reaksiyon mekanizması [18].

İlk olarak çözeltiye, çözücünün molce ¼'ü kadar diklorobenzen ilave edilmiştir. Sıcaklık 180°C'ye yükseltilerek 24 saat karışma sağlanmıştır. H_2O, diklorbenzen ile azeotrop oluşturarak artan ısıyla birlikte ortamdan uzaklaştırılmıştır. Buharlaşan su, Dean-Stark aparatında bulunan diklorbenzen haznesinde yoğunlaşır ve yoğunluk farkından dolayı dibe çökerek kendi hacmi kadar diklorbenzenin reaksiyon ortamına dönmesini sağlar, böylece reaksiyon ortamında diklorbenzenin tükenmesi önlenmiş olur. Reaksiyon ortamından suyun çekilmesi ile imid halkasının kapatılma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Ekimolar miktarda monomer alındığında reaksiyonun bitmesi için monomerin molce iki katı kadar su uzaklaştırılması gerekmektedir. Dean-Stark aparatında ayrılan su miktarı yeterli miktara ulaştığında reaksiyon durdurulmuş ve polimer çözeltisi soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelen çözelti metanol içerisinde çöktürülmüştür. Çöken poliimid süzüldükten sonra tekrar birkaç kez metanol ile yıkanmış ve son olarak kademeli olarak 80°C'de vakumda bir gün, 150°C'de vakumda 1 gün tutularak kurutulmuştur. Elde edilen poliimid koyu renkli şişede, desikatör içerisinde saklanmıştır.

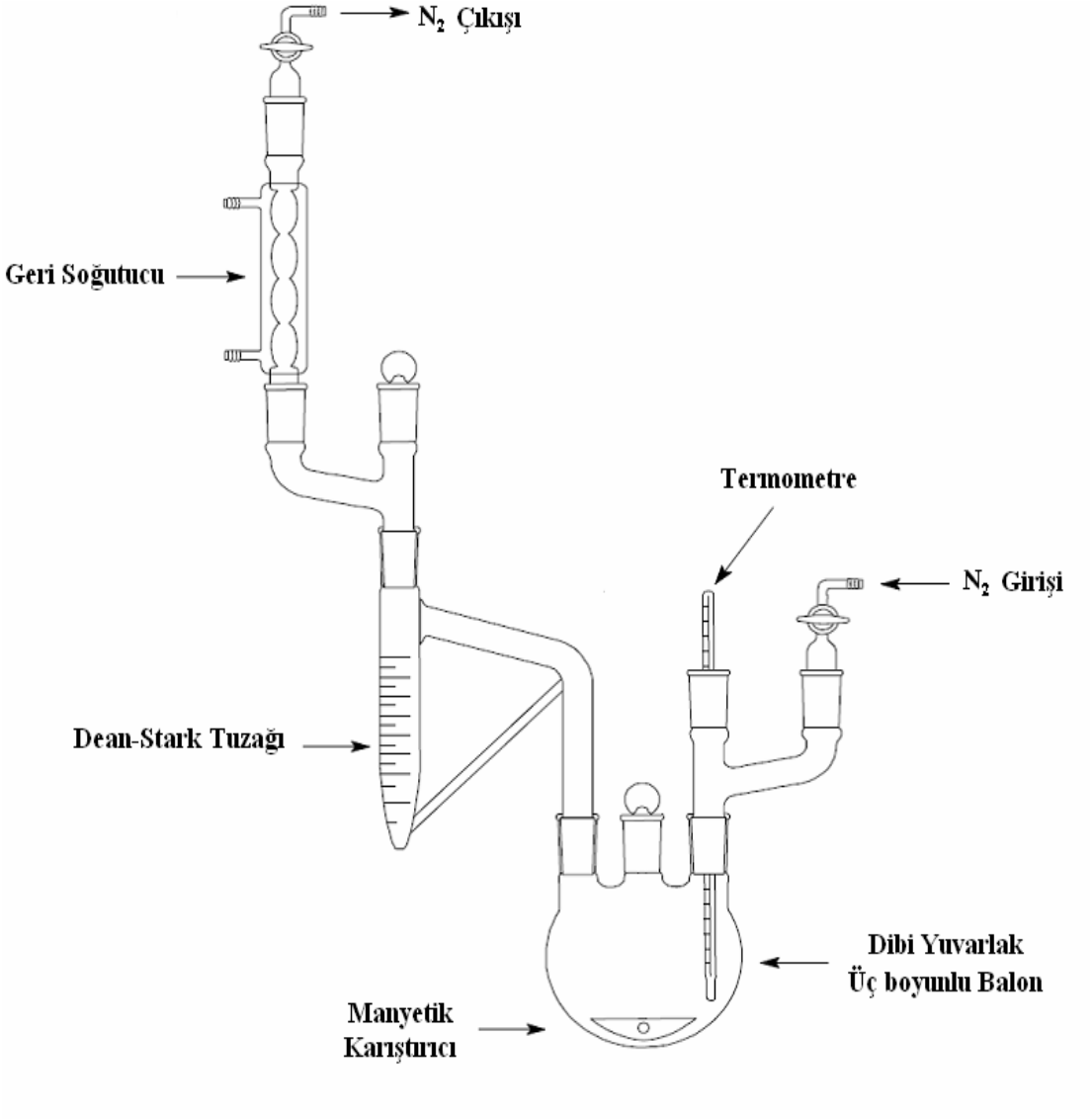
Poliimid sentezi sırasında dikkat edilmesi gerekilen temel noklardan burada bahsetmek yerinde olacaktır :

- Reaktör ve cam ekipmanlar çok iyi kurutulmalıdır. Reaktöre çözücü ilavesi yapılmadan önce azot gazı geçirilmeli ve ortam nemden tamamen arındırılmalıdır.

- Monomerler sentez öncesinde oldukça iyi kurutulmalıdır. Özellikle daiminlerin nem tutma kapasitesi yüksek olduğu için kurutma işlemi yapılmadan senteze başlanmamalıdır. Tablo 3.6'da monomerlerin vakum altında kurutulma sıcaklıkları ve süreleri verilmiştir.

- Monomerlerin ve çözücünün tartımı alınırken oldukça hızlı davranılmalı ve bu kimyasalların hava ile teması olabildiğince kısaltılmalıdır.

- Monomerlerin ışığa karşı hassas olmalarından dolayı reaktör ışık geçirmeyecek şekilde alüminyum folyo ile sarılmalıdır.



Şekil 3.10: İmidleşme reaksiyon düzeneği [21].

Tablo 3.6: Monomerlerin kurutulma sıcaklıkları ve süreleri

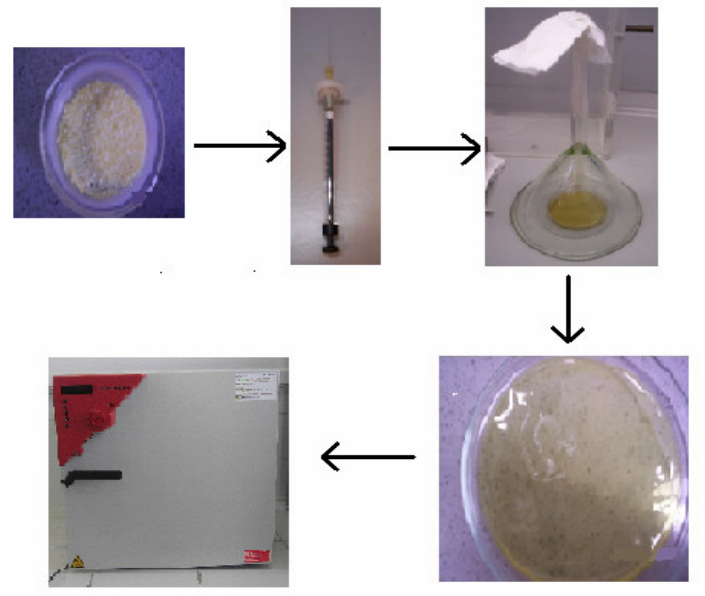
Monomer	Kurutma Sıcaklığı (°C)	Kurutma Süresi (gün)
6FDA	100	1
DAM	60	3
mMPD	40	1
ODA	100	3

Sentez sırasında bütün bu noktalara dikkat edilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde, poliamik asit oluşumu sırasında zincir parçalanması gerçekleşebilir ve elde edilen poliimid düşük molekül ağırlıklı olabilir. Bunun dışında, imidleşme reaksiyonu sırasında izoimidlerin oluşması gibi yan reaksiyonlar da gerçekleşebilir.

3.5 Membran Hazırlama

3.5.1 Saf Polimerik Membran Hazırlanması

Saf polimerik membran hazırlanması sırasında çözücü olarak THF kullanılmıştır. Polimer/çözücü oranı kütlece %5 olacak şekilde hazırlanan polimer çözeltisi manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra mikrofiltre ile süzülmüş ve istenen film kalınlığına bağlı olarak bir cam yüzey üzerinde, farklı çaplardaki bilezik içerisine dökülmüştür. Membran içerisinde stres oluşmasını engellemek amacıyla, bilezik üzerine bir huni kapatılarak çözücü difüzyonu yavaşlatılmıştır. İlk aşamada oda sıcaklığında bir gün bekletilerek büyük miktarda çözücünün uzaklaşması sağlanarak film elde edilmiş, daha sonra çözücünün tamamının uzaklaştırılması için kademeli olarak 80°C'de vakumda bir gün, 150°C'de vakumda 1 gün tutularak kurutulmuştur. Elde edilen film desikatörde muhafaza edilmiştir. Şekil 3.11'de saf polimerik membran hazırlama aşamaları gösterilmiştir.



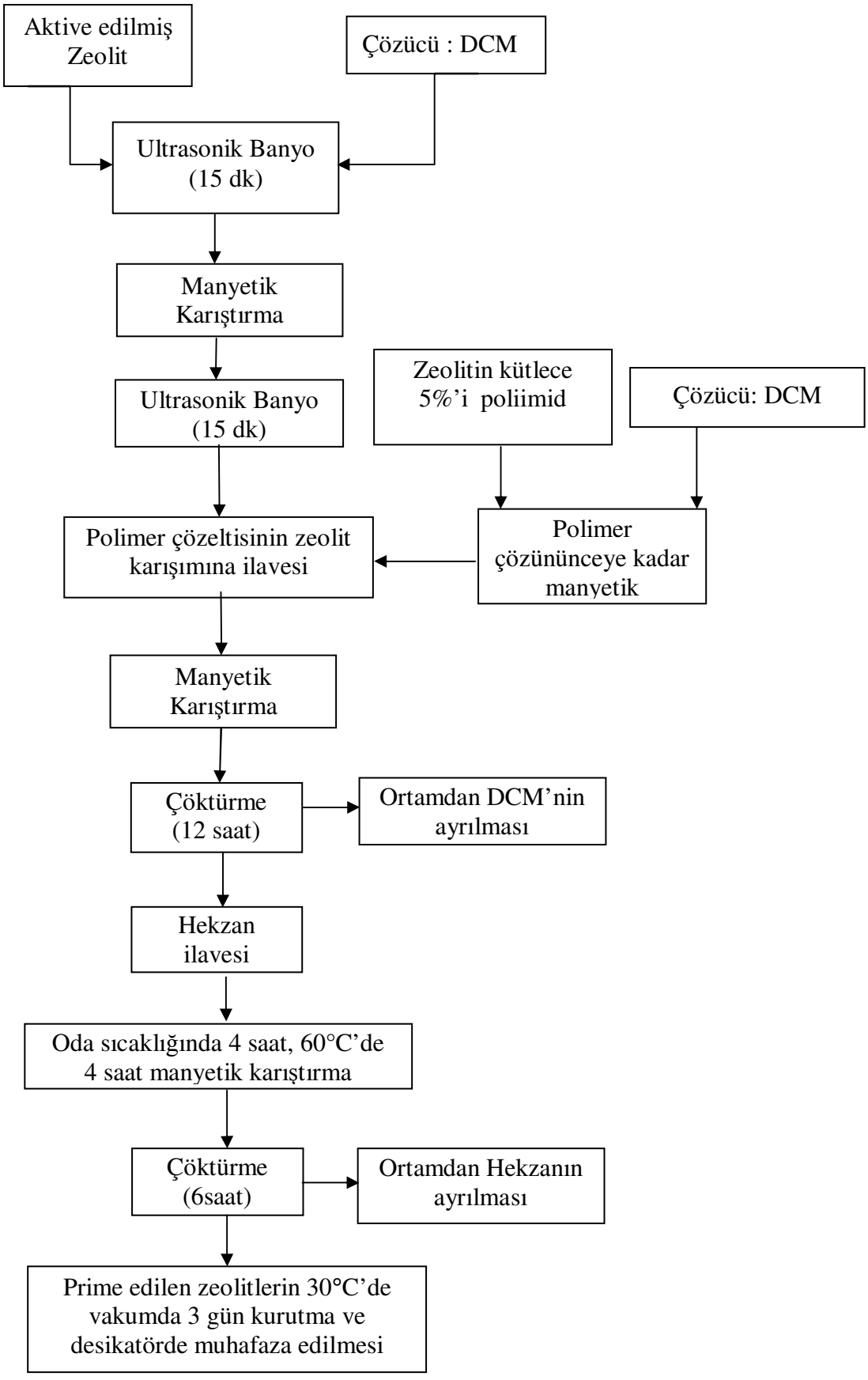
Şekil 3.11: Saf polimerik membran hazırlama aşamaları

3.5.2 Zeolit Katkılı Membran Hazırlanması

Daha önce de belirtildiği gibi bu çalışmada zeolit-polimer arayüzeyinde bağlanmanın sağlanabilmesi için ilkleme ve uyumlaştırıcı ilavesi yöntemleri uygulanmıştır. Her iki yöntemin uygulanış prosedürlerinin oturtulması için karıştırma süreleri, sıcaklıkları, bileşen yüzdeleri paralel deneyler gerçekleştirerek optimize edilmiştir. Bu iki işlem açıklandıktan sonra katkılı membran hazırlanması detaylı anlatılacaktır.

3.5.2.1 İlkleme İşlemi

İlkleme, zeolit taneciklerinin çevresinin uygun bir polimer tabakası ile kaplanması işlemidir. Zeolit-polimer arayüzeyinde yapışmanın sağlanması için uygulanan yöntemlerden bir tanesidir. İlkleme için zeolit-çözücü (%7 w/v) karışımı ve polimer çözeltisi (%3 w/v) ayrı ayrı hazırlanmış ve daha sonra manyetik karıştırıcıda karıştırılarak birbirine eklenmiştir. Zeolitlerin nem tutma kapasitelerinin yüksek olmasından dolayı tartımlar yapılırken olabildiğince hızlı davranılmış, zeolitlerin hava ile temasından kaçınılmıştır. İlkleme işlemi sırasında çözücü olarak kaynama noktası düşüklüğü (39°C) nedeniyle diklorometan(DCM) kullanılmıştır. Çözücünün kaynama noktası polimer-zeolit arayüzeyinde yapışma sağlandıktan sonra çözücünün ortamdan tamamen uzaklaştırılması açısından önemlidir. İlkleme işlemi sırasında ilk aşamada polimeri çok iyi çözen DCM kullanılarak polimer çözeltisinin zeolitler etrafında çok iyi dağılması, bu çözücü ortamdan tamamen uzaklaştırıldıktan sonra ise poliimidler için çözünürlük parametresi çok düşük olan hekzan kullanılarak polimer-zeolit affinitesinin kusursuz oluşturulması amaçlanmıştır. Bu çalışmada 6FDA-mMPD ve 6FDA-ODA poliimidleri kullanılarak hazırlanan katkılı membranlar için ilkleme işlemi uygulanmıştır. İlkleme işlemi sırasında uygulanan adımlar Şekil 3.12'te gösterilmiştir.

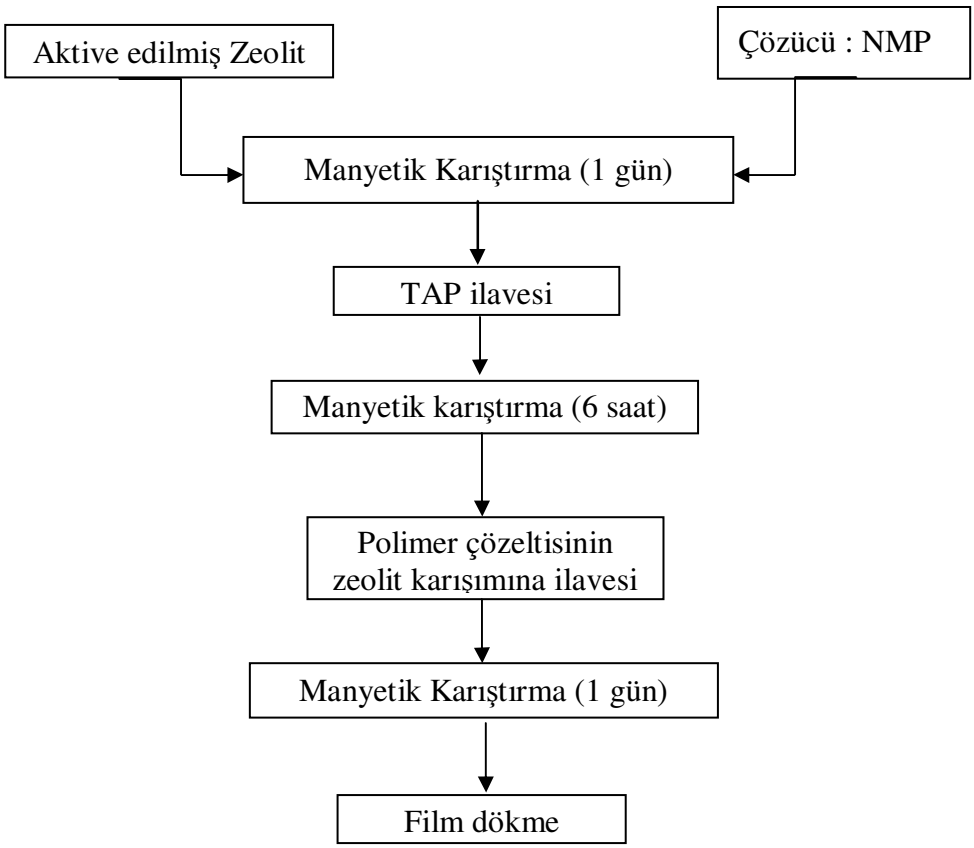


Şekil 3.12: İlkleme işleminin akım şeması

3.5.2.2 Uyumlaştırıcı İlavesi

Bu çalışmada 6FDA-DAM poliimidi ile katkılı membran hazırlanırken ilkleme işlemi yerine uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Uyumlaştırıcı/polimer oranı yaklaşık kütlece %2'dir. Uyumlaştırıcı ilavesi yönteminde sıralama oldukça önemlidir. Uyumlaştırıcı ilavesi zeolitin çözücü içerisinde homojen olarak dağıtım işlemi bittikten sonra ve polimer ilave edilmeden önce yapılmıştır.

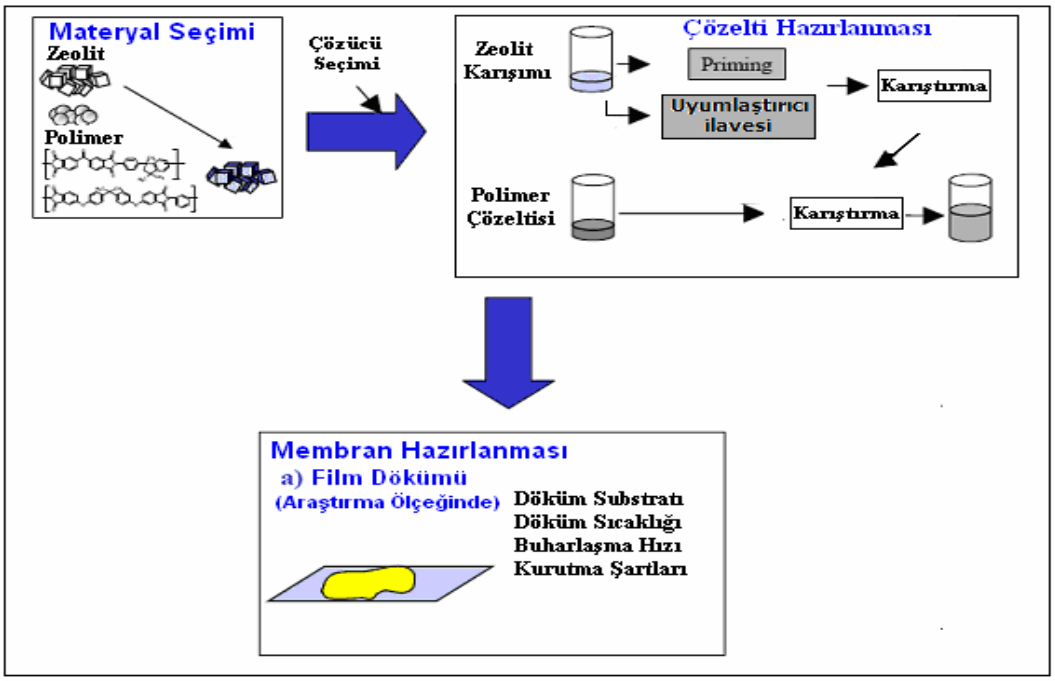
Uyumlaştırıcı da organik bir yapıdır ve hem zeolit hem de polimere yapışma özelliği bulunduğundan, çözücü içerisinde çözündükten sonra zeolitlerin etrafında bir film tabakası oluşturduğu, polimer ilavesinden sonra zeolit-polimer arayüzeyindeki yapışmanın gerçekleştiği düşünülmektedir. Uyumlaştırıcı ilavesinin, zeolitler çözücü içerisinde tamamen dağıldıktan sonra, polimer ilavesinden önce yapılması gerektiği belirlenmiştir. Polimer uyumlaştırıcıdan önce katıldığında zeolit taneciklerinin etrafına yapışarak uyumlaştırıcının zeolit yüzeyine ulaşmasını engellediği düşünülmektedir. Şekil 3.13'de uyumlaştırıcı ilavesinin akım şeması sunulmuştur.



Şekil 3.13: Uyumlaştırıcı kullanılarak katkılı membran hazırlama akım şeması

3.5.2 Membran Hazırlama

Katkılı membran hazırlamada kullanılan zeolitler polimere katılmadan önce aktive edilmişlerdir. Zeolitlerin su tutma kapasitelerinin yüksek olmasından dolayı (4A= %20 (w/w), SAPO-34= %30 (w/w)) membran hazırlanmasına geçilmeden önce aktive edilmeleri gerekmektedir. Bunun için azot ortamında 1°C/dk ısıtma hızıyla 350°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat tutularak aktive edilmiş zeolitler, desikatörde muhafaza edilmiştir. Katkılı membran hazırlama aşamaları Şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14: Zeolit katkılı membran hazırlama

Katkılı membran hazırlama işlemi sırasında malzeme seçimi gerçekleştikten sonra karıştırma işlemlerine geçilir. Bu çalışmada hazırlanan tüm katkılı mebranlar için zeolit-polimer oranı %20(w/w)'dir. Katkılı membran hazırlama aşamalarının en önemli ve kritik noktaların bir tanesi zeolitlerin çözücü içerisinde homojen olarak dağılımıdır. Zeolitler çözücü içerisinde çözünmedikleri için homojen olarak dağıtılması oldukça zordur ve bunun için ultrasonik karıştırıcı-manyetik karıştırıcı kombinasyonundan faydalanılmıştır. Karıştırma sonucunda zeolitlerde gözle görülür topaklaşmalar meydana gelmiş ise, zeolitler ya tam olarak aktive edilememiştir ya da aktivasyon sonrası ortamdan nem kapmışlardır. Daha sonraki aşama zeolit-polimer

arayüzeyindeki yapışmanın sağlanması için uygulanan ön işlemlerdir (ilkleme, uyumlaştırıcı ilavesi). Çözelti hazırlama aşamalarının son adımı ise polimerin ön işlem görmüş zeolitlere ilavesidir. Polimer, zeolit çözeltisine kademeli olarak eklenmiştir. Böylece ani viskozite artışı önlenerek daha etkin bir karıştırma sağlanmıştır.

Film döküm aşamasında ise çözeltinin hava ile temasının minimum düzeye indirmek için olabildiğince hızlı davranılmıştır. Cam yüzey üzerine bir film oluşturma bıçağı ile çekilen filmler azot ortamı altında çözücü fazlası uçuruluncaya kadar bekletildikten sonra 80°C'de vakumda bir gün, 150°C'de vakumda 1 gün tutularak kademeli olarak kurutulmuştur. Bu işlem sonrasında elde edilen filmler desikatörde muhafaza edilmiştir.

3.6 Polimer ve Membran Karakterizasyonu

Polimer sentezi sırasında poliamik asit ve poliimid yapılarının oluşumu Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi (Perkin-Elmer Spectrum One) ile izlenmiştir. Poliamik asit oluşumu sırasında 3500 cm^{-1} dalga boyundaki NH-C, 2840-3180 cm^{-1} dalga boyundaki alifatik gruplar, 1680 cm^{-1} dalga boyundaki –COOH asit yapılarının oluşumu kontrol edilmiştir. Poliimid yapısının oluşumu sırasında ise, aromatik imid dalga boyları olan 1780 cm^{-1}, 1718 cm^{-1} piklerinin ortaya çıkması ve poliamik asit piklerinin de kaybolması kontrol edilmiştir. Ayrıca yan ürün olarak oluşan izoimide ait 1800 cm^{-1} ile 921-934 cm^{-1} dalga boyları kontrol edilmiştir.

Sentezlenen poliimidlerin yoğunlukları Yoğunluk Gradyent Kolonu (Ray-Ran Polytest) ile ölçülmüştür. Kolon okuma aralığı 0.8-1.6 g/cm^3 olup, kolon sıvısı çinko-klorür, etanol, su karışımından oluşmaktadır. Bu yöntemle film haline getirilmiş örneklerde ölçüm yapılmakta olup, filmler kolon sıvısında çözünmemelidir. Polimerlerin molekül ağırlıkları ve polidispersiteleri taşıyıcı çözücüsü THF, standartı ise polistiren olan Jel Geçirgenlik Kromotografisi (GPC) (Agilent 1100) ile ölçülmüştür. Bu yöntemde örnekler film ya da toz halde olup THF çözücüsünde çözünen polimerlerin molekül ağırlıkları ölçülebilmektedir.

Hazırlanan polimer filmlerin ve membranların ısıl karakterizasyonları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Perkin-Elmer Diamond) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) (Perkin-Elmer Diamond) kullanılarak yapılmıştır. DSC ile 20°C/dak ısıtma hızı ile 550°C'ye çıkılarak azot ortamında camsı geçiş sıcaklıkları (Tg), TGA ile ise yine 20°C/dak ısıtma hızı ile ısıl kararlılıkları (500°C'ye kadar kütle kaybı) incelenmiştir.

Hazırlanan membranların yapı karakterizasyonları Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) (Jeol Jsm-6400) ile yapılmıştır. Çalışma voltaj aralığı 10-20 kV olup yüksek vakumda (1.2xE-07 mbar) görüntü alınmıştır.

Kullanılan zeolitlerin, polimerlerin ve hazırlanan membranların CO_2 ve CH_4 gaz adsorpsiyon kapasiteleri Akıllı Gravimetrik Analiz (IGA) (Hiden Isochema) cihazında ölçülmüştür. Deney süresince belirlenen basınç değerlerine ulaşım sırasında gaz besleme debisi 307 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Vakum adımına geçildiğinde ise 120 mbar/dk vakum emiş debisi uygulanmıştır. Ölçüm alınmadan önce her malzeme farklı şartlarda kurutulmuştur. Tablo 3.7'de örneklerin kurutma şartları verilmiştir. Ölçüme mutlak vakum değerinde başlandıktan sonra basınç kademeli olarak artırılmış ve her bir basınç noktasında numunelerin adsorpsiyon kapasiteleri ölçülmüştür. Cihaz iki kademeli vakum sistemine sahiptir (diyafram + turbomoleküler pompa). Vakum işlemi sırasında yaklaşık 10 mbar basınç değerine düşülünceye kadar diyafram pompa kullanılmış, bu değerin altına düşülmesi için ise turbomoleküler pompa devreye alınmıştır. Deney sırasında maksimum 10 bar basınca çıkılmıştır ve basınca dayanıklı çelik reaktör kullanılmıştır.

Hazırlanan membranların saf gaz geçirgenlik katsayıları bir sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında, yatışkın hal yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Sabit hacim, değişken basınç yöntemi, gaz geçirgenliği ölçümünde en hızlı, en güvenilir ve kullanımı en kolay olan yöntemdir. Bu yöntemde bir membran hücresine yerleştirilmiş membranın iki tarafı arasında basınç farkı uygulanarak, membranın ürün tarafındaki sabit hacimli hazne içerisine gaz geçişi sağlanır. Kalibre edilmiş hacimde toplanan gaz basınç artışına neden olur ve bu basınç artışı zamana karşı izlenerek membrandan geçen gaz miktarı belirlenebilir. Bu yöntemde geçirgenlik katsayısı yatışkın olmayan hal ve yatışkın hal olmak üzere iki farklı durumda deney

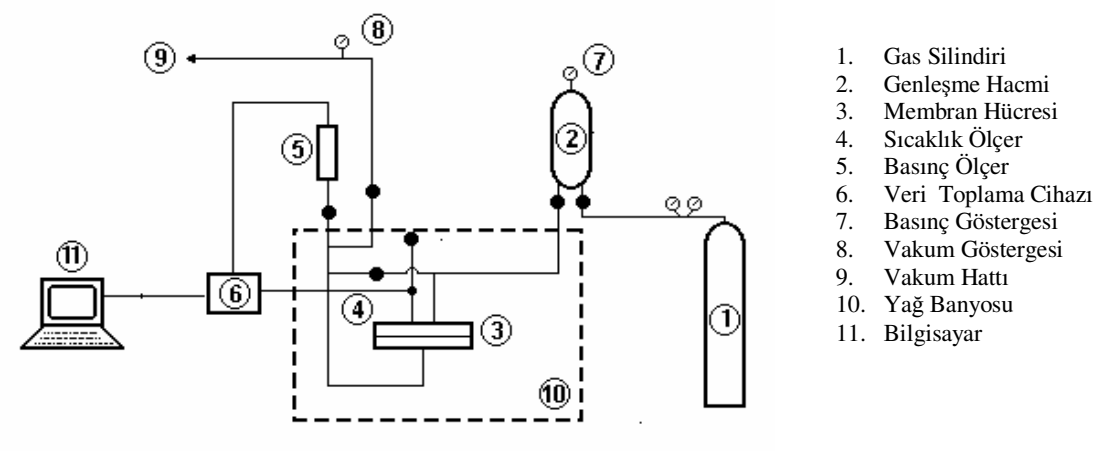
yapılarak ölçülebilir. Bu çalışmada geçirgenlik ölçümleri yatışkın halde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.15 gaz geçirgenliği ölçüm sisteminin bir şemasını göstermektedir. Geçirgenliği ölçülecek membran daire şeklinde kesildikten sonra maskelenmiştir. Maskeleme malzemesi olarak kendinden yapışkanlı alüminyum bant kullanılmıştır. Membran, 2 adet gaz geçişine izin verilecek membran alanı kadar boşluk bırakılmış alüminyum bant arasına hapsedilerek, gaz geçiş alanının alüminyum bant ile temas eden çevresi gaz kaçaklarını engellemek amacıyla epoksi yapıştırıcı kullanılarak kapatılmıştır. Daha sonra membran hücresine yerleştirilmiş ve hücre sabit sıcaklıktaki yağ banyosuna alınmıştır. Deneyler 35°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Deneyin başlangıcında ürün tarafı vakum altına alınan hücrenin besleme tarafına 2 atm basınçta gaz beslenmiş ve bu değer bir basınç ölçer ile teyit edilmiştir (Omega 9220). Membranın yatışkın hale ulaşması beklenmiştir. Daha sonra vakuma kapatılan hücrenin ürün tarafındaki sabit hacimli hazne içerisindeki basınç artışı bir basınç ölçer (MKS Baratron) ile izlenmiş ve veriler bilgisayara kaydedilmiştir. Yatışkın hal koşullarında basıncın zamana göre değişiminden geçirgenlik katsayıları hesaplanmıştır.

Tablo 3.7: IGA numunelerinin kurutulma şartları

Malzeme	**Kurutma Sıcaklığı (°C)**	**Isıtma Hızı (°C/dk)**	**Bekleme süresi (saat)**
Zeolit 4A	300	5	16
SAPO-34	300	5	16
6FDA-ODA	180	2	24
6FDA-DAM	200	2	24
6FDA-mMPD	180	2	24
Zeolit katkılı 6FDA-ODA	180	2	24
Zeolit katkılı 6FDA-DAM	200	2	24
Zeolit katkılı 6FDA-mMPD	180	2	24

Bir sonraki gaz ile deney yapılmadan önce sistem bir gece vakuma alınmıştır. Tüm deneyler üçer kere tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak geçirgenlikleri belirlenmiştir.

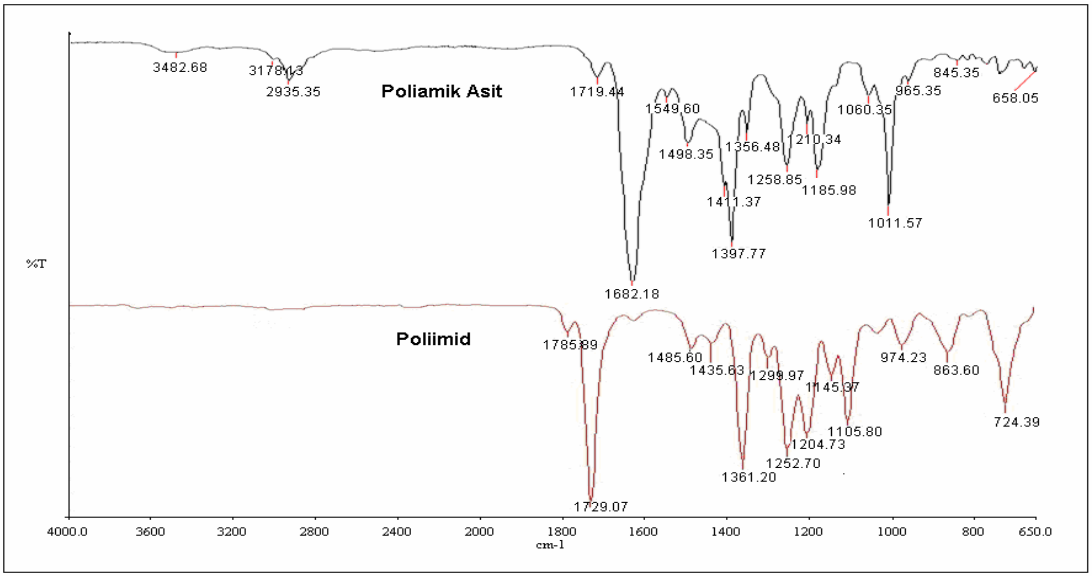


Şekil 3.15: Gaz geçirgenlik deney düzeneği [55].

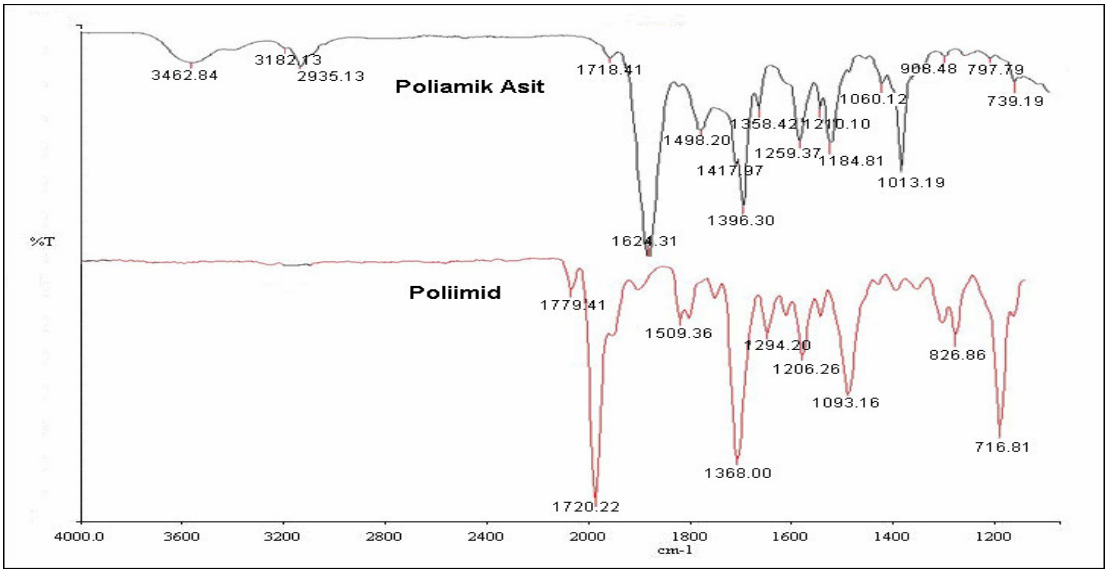
3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada CO_2/CH_4 ayırma uygulamalarına yönelik Robeson'un belirlemiş olduğu üst sınır doğrusunun üzerine çıkabilecek ve ticari olarak doğalgazın saflaştırılması alanında kullanılabilecek zeolit katkılı membranların hazırlanması hedeflenmiştir. Bunun için 6FDA dianhidriti ile üç farklı diamin kullanılarak üç adet poliimid sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen polimerlerin içerisine 4A ve SAPO-34 zeolitleri katılarak katkılı membranlar hazırlanmıştır. Membran hazırlanması sırasında zeolit-polimer yapışmasının sağlanabilmesi için ilkleme ve uyumlaştırıcı (TAP) ilavesi yöntemleri kullanılmıştır.

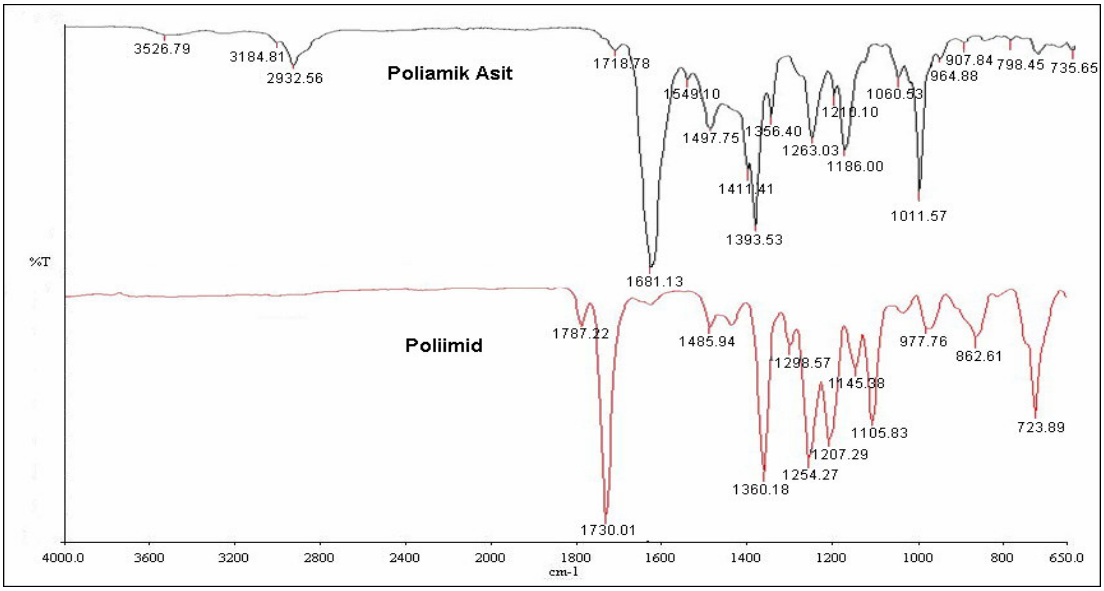
Tek aşamalı olarak gerçekleştirilen poliimid sentezi sırasında poliamik asit oluşumu ve imidizasyon aşamaları FTIR spektroskopisi ile izlenmiştir. Sentezlenen 3 farklı poliimidin FTIR spektrumları Şekil 4.1-4.3'de verilmiştir. Her üç sentezde de 3500 cm^{-1}, 1680 cm^{-1} ve 3180 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler karakteristik asit pikleridir. İmidizasyon aşamasında ise poliamik asit piklerinin kaybolduğu ve aromatik imid pikleri olan 1780 cm^{-1}, 1720 cm^{-1} piklerinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.1: Sentezlenen 6FDA-DAM poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları.



Şekil 4.2: Sentezlenen 6FDA-ODA poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları.



Şekil 4.3: Sentezlenen 6FDA-mMPD poliimidinin ve poliamik asitinin FTIR spektrumları.

Zeolit katkılı polimerik membran hazırlanabilmesi için yüksek molekül ağırlıklı polimerlere ihtiyaç vardır. Tek reaktörde gerçekleştirilen sentez sırasında, poliamik asit oluşumu ve imidleşme reaksiyonu aynı reaktör içerisinde, aynı şartlarda gerçekleştiğinden, safsızlık ve nem gibi reaksiyonu olumsuz etkileyen faktörler minimuma indirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları ve polidispersite değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranı olarak tanımlanan

polidispersitenin ideal değer olan bire yakın olması polimer zincirlerinin uzunluklarının birbirine yakın olduğunun bir göstergesidir. Bu değer birden ne kadar uzaklaşırsa farklı zincir uzunluğunda polimer sentezlendiği anlamına gelir ve istenilmeyen bir durumdur. Bu çalışmada sentezlenen üç poliimid için polidispersite değerleri 1'e yakın çıkmış ve oldukça yüksek molekül ağırlıkları elde edilebilmiştir.

Tablo 4.1: Sentezlenen polimerlerin kütlece ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersite değerleri

Polimer	Mw (Dalton)	Polidispersite
6FDA-DAM	39800	1.21
6FDA-ODA	42000	1.18
6FDA-mMPD	66000	1.16

Hazırlanan saf ve katkılı membranların yoğunlukları Yoğunluk Gradyen Kolonu ile ölçülmüştür. Tablo 4.2'de uyumlaştırıcı ilavesi ve ilkleme yöntemiyle hazırlanan %20 zeolit katkılı membranların yoğunluk değerleri verilmiştir. Saf poliimidler içerisinde 6FDA-ODA en yüksek yoğunluk değerine sahiptir. En düşük yoğunluk ise 6FDA-DAM poliimidine aittir. Zeolit ilavesi ile membranların yoğunlukları artmıştır. Zeolit yoğunluklarının 1.52 g/cm^3 civarında olduğu düşünülürse böyle bir artış beklenmektedir.

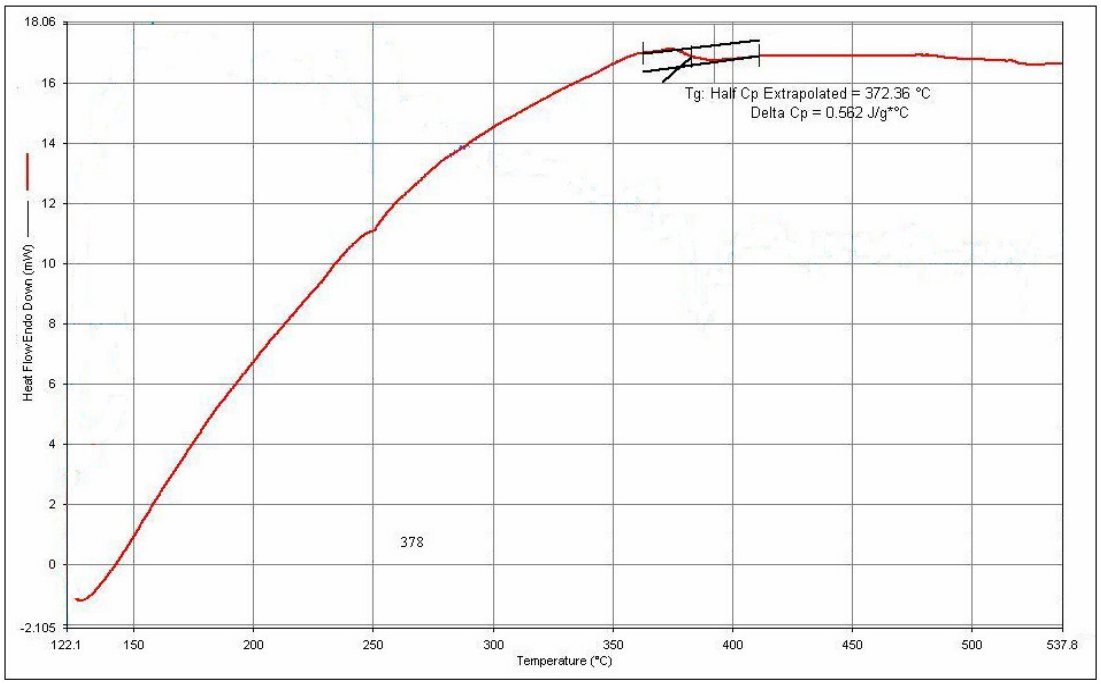
Tablo 4.2: Hazırlanan membranların yoğunlukları

Membran	Yoğunluk		
	6FDA-DAM	6FDA-mMPD	6FDA-ODA
Saf Polimer	1,36	1,42	1,44
+ %2 TAP	1,35	-	-
+ %20 4A / + %20 SAPO34	1,39 / 1,38	1,43 / 1,43	1,46 / 1,45

Yoğunluğun birim hacimdeki kütle miktarı olduğu düşünülürse yoğunluğu yüksek olan poliimidlerin birim hacimdeki zincir kütlesi yani zincir uzunluğu daha yüksektir. Bu durum da serbest hacmin düşük olmasını dolayısıyla gaz geçirgenliğinin düşük olmasına sebebiyet vermektedir.

Hazırlanan filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile ölçülmüştür. Saf 6FDA-DAM poliimidinin DSC termogramı Şekil 4.4'de sunulmuştur. Hazırlanan diğer membranlara ait DSC termogramları Ek A'da verilmiştir. DSC analizinden hesaplanan camsı geçiş sıcaklığı değerleri ise Tablo 4.3'de özetlenmiştir.

Saf 6FDA-DAM membranına uyumlaştırıcı ilavesi ile Tg değerinde düşüş gözlenmiştir. 6FDA-DAM poliimidinin, fenil halkasında üç adet $–CH_3$ grubu bulunduğundan ve bu gruplar fenil halkasının rotasyonunu engellediğinden daha yüksek Tg değeri göstermektedir. 6FDA-mMPD poliimidinin yapısında bir adet $–CH_3$ grubu bulunmasından dolayı 6FDA-ODA poliimidine göre daha yüksek Tg değerini göstermiştir. Tanaka ve arkadaşları [34] çalışmalarında poliimidlerin yapısındaki metil gruplarının sayısı arttıkça buna bağlı olarak serbest hacmin arttığını ve sonuç olarak polimer zincirlerinin rotasyonlarının engellendiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen Tg değerleri bu görüşü destekler niteliktedir.



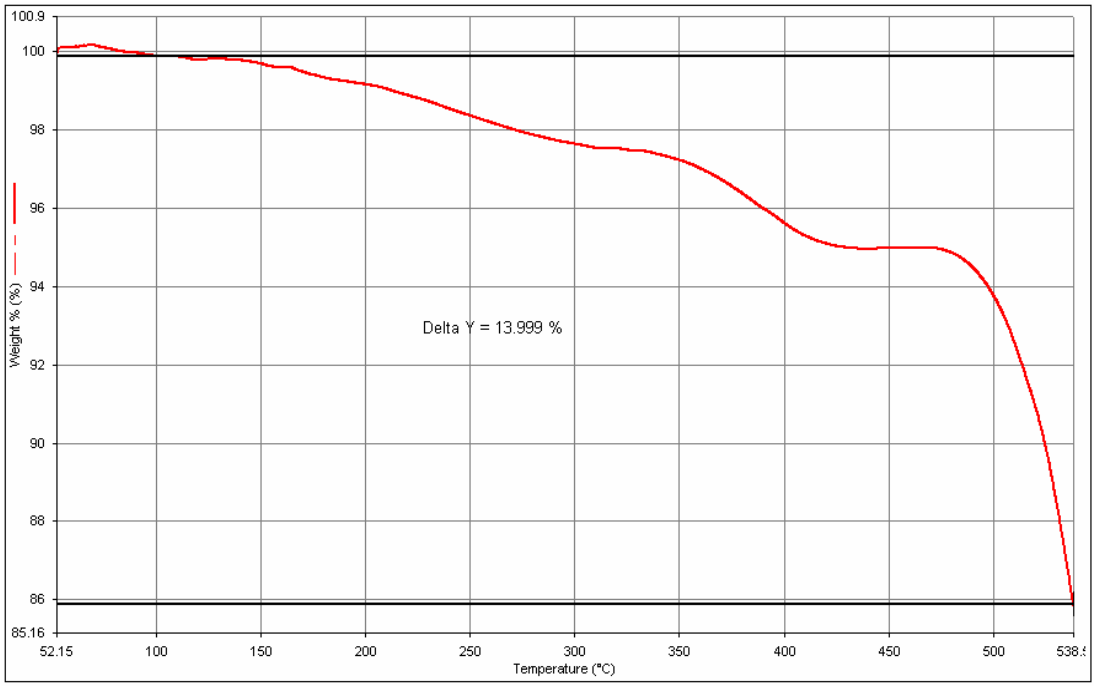
Şekil 4.4: Saf 6FDA-DAM membranının DSC termogramı

Tablo 4.3: Hazırlanan membranların camsı geçiş sıcaklıkları

Membran	Tg (°C)		
	6FDA-DAM	6FDA-mMPD	6FDA-ODA
Saf Polimer	372	328	302
+ %2 TAP	366	-	-
+ %20 4A / + %20 SAPO34	390 / 382	342 / 331	322 / 320

Her üç membranda da 4A ve SAPO-34 zeolitlerinin ilavesi Tg değerinde artışa sebep olmuştur. Moore ve Koros [10] çalışmalarında poliimid membranlara zeolit ilavesinin Tg değerinde artışa sebep olduğunu belirtmişler ve bu durumun zeolit ilavesi sonrasında poliimid-zeolit etkileşimiyle birlikle polimer zincirlerinin hareketlerinin kısıtlanmasının sonucu olduğunu öne sürmüşlerdir.

Hazırlanan membranların ısıl kararlılıkları Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiş ve 550°C'ye kadar kaybedilen kütle miktarları hesaplanmıştır. Şekil 4.5'de örnek olarak saf 6FDA-DAM poliimidinin TGA grafiği verilmiştir. Diğer membranlara ait TGA grafikleri Ek B'de sunulmuştur. TGA analizinden hesaplanan, 550°C'ye kadar kütle kaybı oranları Tablo 4.4'de özetlenmiştir.



Şekil 4.5: 6FDA-DAM membranının TGA grafiği

Tablo 4.4: Hazırlanan membranların 550°C'ye kadar ısıl bozunma oranları.

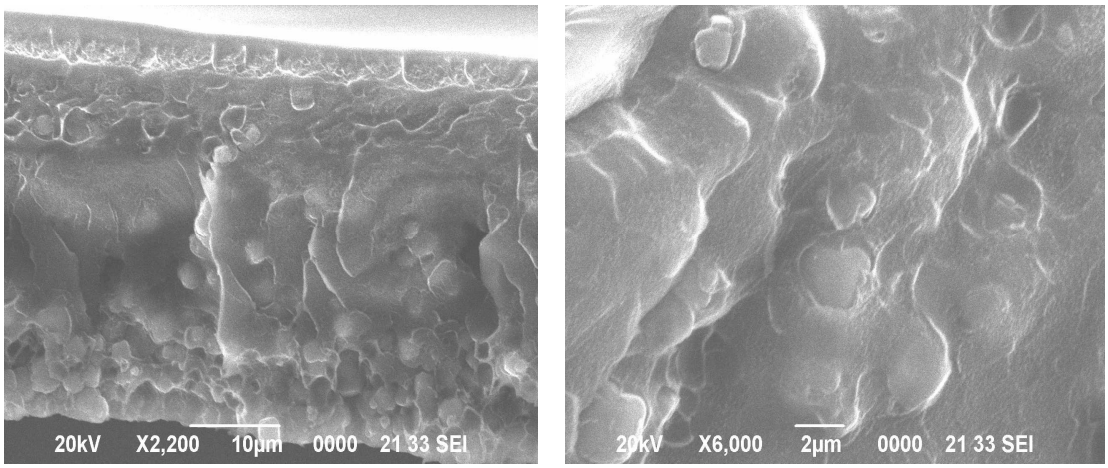
Membran	550°C'ye kadar kütle kaybı (%)		
	6FDA-DAM	6FDA-mMPD	6FDA-ODA
Saf Polimer	14	14,4	14,4
+ %2 TAP	14,3	-	-
+ %20 4A / + %20 SAPO34	9,2 / 7,1	11,1 / 10,3	11,2 / 10,1

6FDA-DAM poliimidinin diğer poliimidlere kıyasla ısıl kararlığı katkısız polimerde hemen hemen benzer özellik gösterirken, zeolit ilavesi ile belirgin bir iyileşme göstermiştir. 6FDA-ODA ve 6FDA-mMPD poliimidlerinde de zeolit ilavesi ile ısıl kararlılıkta bir artış gözlenirken uyumlaştırıcı ilavesi yöntemiyle hazırlanan katkılı 6FDA-DAM membranın, ilkleme yöntemiyle hazırlanan 6FDA-mMPD ve 6FDA-ODA membranlara kıyasla ısıl açıdan daha kararlı olduğu görülmektedir. Saf membranların ısıl kararlılıkları birbirine yakın değerlere sahip iken, katkılı membranlarda böyle bir fark olmasının sebebi daha iyi zeolit-polimer yapışmasının etkisi olarak yorumlanabilir.

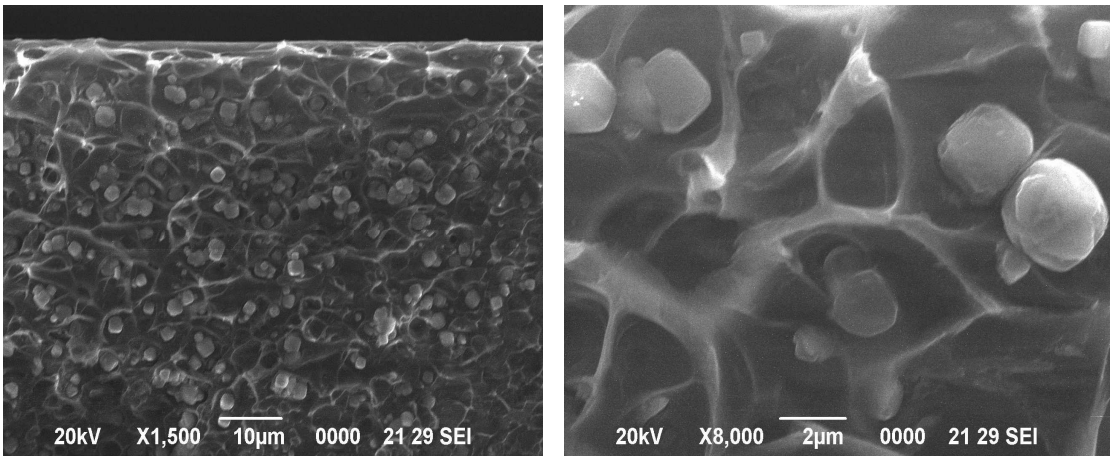
Zeolit katkılı membran hazırlamada genellikle karşılaşılan başlıca sorunlar zeolitlerin polimer matrisi içinde homojen olarak dağılmaması ve zeolit-polimer arayüzeyinde iyi bir yapışmanın gerçekleşmemesidir. Bu çalışmada zeolit dağılımını etkileyen en önemli faktörün zeolitlerin nem tutması olduğu görülmüştür. Zeolitler iyi aktive edilmediklerinde veya aktivasyon sonrasında nem aldıklarında birbirlerine yapışarak çözücü içerisindeki dağılımı, dolayısıyla ilerki adımlarda polimer matrisi içerisindeki dağılımı olumsuz etkilemektedir. Arayüzeyde iyi bir yapışma sağlamak için uygulanan ilkleme işleminde zeolit taneciklerinin etrafını kaplayacak optimum miktarın altında veya üstünde polimer kullanıldığında aglomerasyon sorunları olduğu görülmüştür. Farklı miktarlarda polimer kullanarak ve SEM görüntüleriyle karakterize ederek ilkleme işlemi için optimum polimer miktarları belirlenmiştir.

Uyumlaştırıcı ilavesi yönteminde, uyumlaştırıcı miktarının yanında uyumlaştırıcı ilavesi sonrasındaki karıştırma işlemlerinin de oldukça önemli olduğu görülmüştür. Karıştırma sırasında ultrasonik karıştırıcı kullanıldığında etkin bir yapışmanın oluşmadığı SEM görüntüleriyle belirlenmiştir. Bunun, ultrasonik karıştırma sırasında oluşan titreşim ile uyumlaştırıcı-zeolit affinitesinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca uyumlaştırıcı ilavesinin, zeolitler çözücü içerisinde tamamen dağıldıktan sonra, polimer ilavesinden ise önce yapılması gerektiği belirlenmiştir. Polimerin uyumlaştırıcıdan önce katıldığında zeolit taneciklerinin etrafına yapışarak uyumlaştırıcının zeolit yüzeyine ulaşmasını engellediği düşünülmektedir.

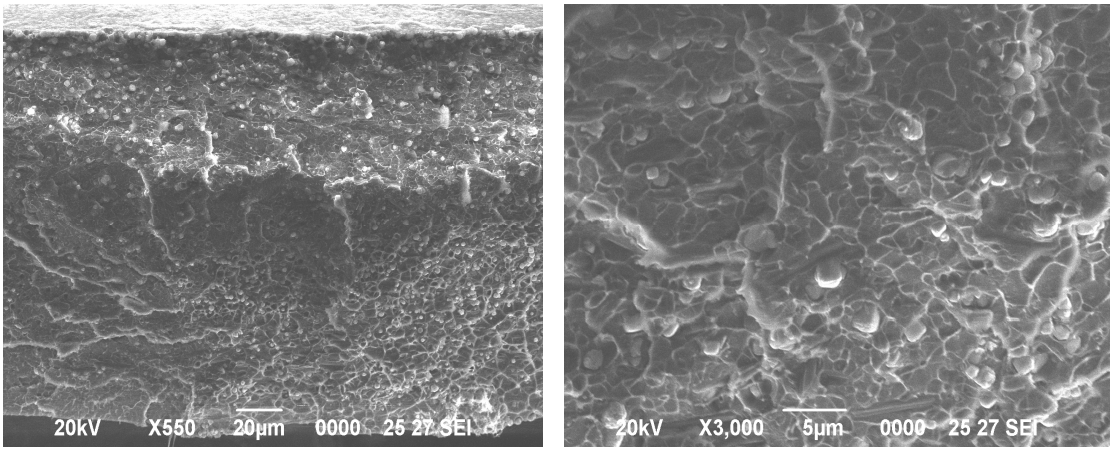
Şekil 4.6 - 4.8 her üç poliimid ile hazırlanan membranların SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.6'daki uyumlaştırıcı ilavesi ile hazırlanan 6FDA-DAM poliimidine ait olan görüntü diğer iki görüntü ile karşılaştırıldığında zeolit-polimer arayüzündeki yapışmanın 6FDA-DAM için daha iyi olduğu gözükmektedir. Bu da uyumlaştırıcının katkılı membranlarda zeolit-polimer arayüzeyinde iyi bir yapışma sağlamak için etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir. Her üç resimde de zeolitlerin polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir.



Şekil 4.6: %2 TAP ve %20 Zeolit 4A katkılı 6FDA-DAM membranının SEM görüntüleri

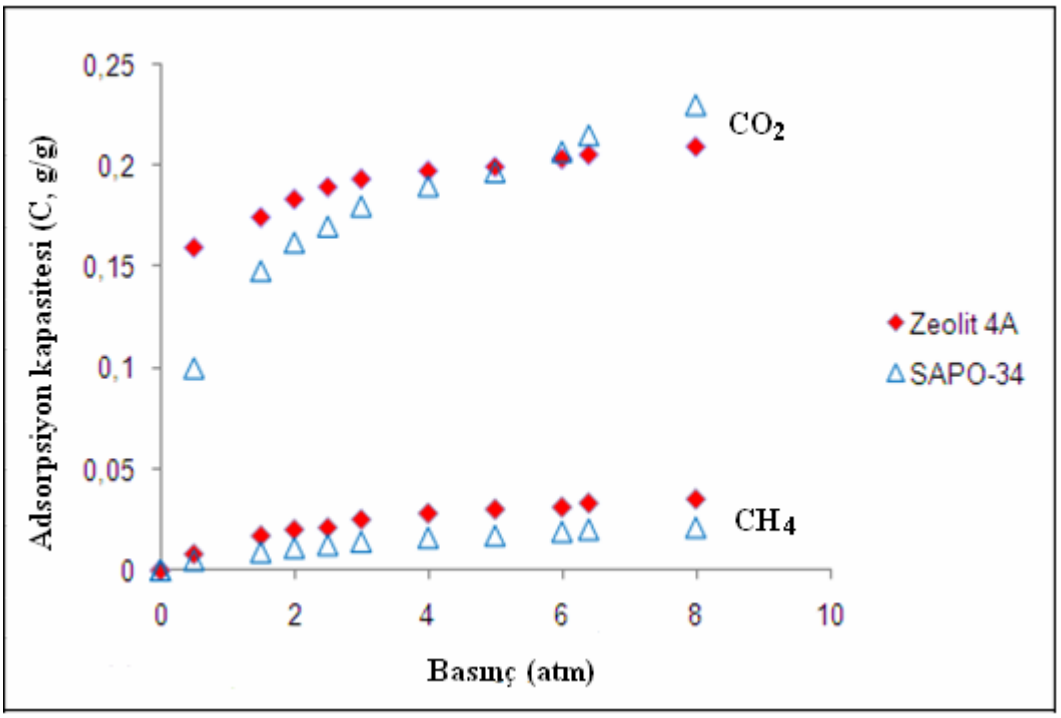


Şekil 4.7: %20 Zeolit 4A katkılı 6FDA-mMPD membranının SEM görüntüleri

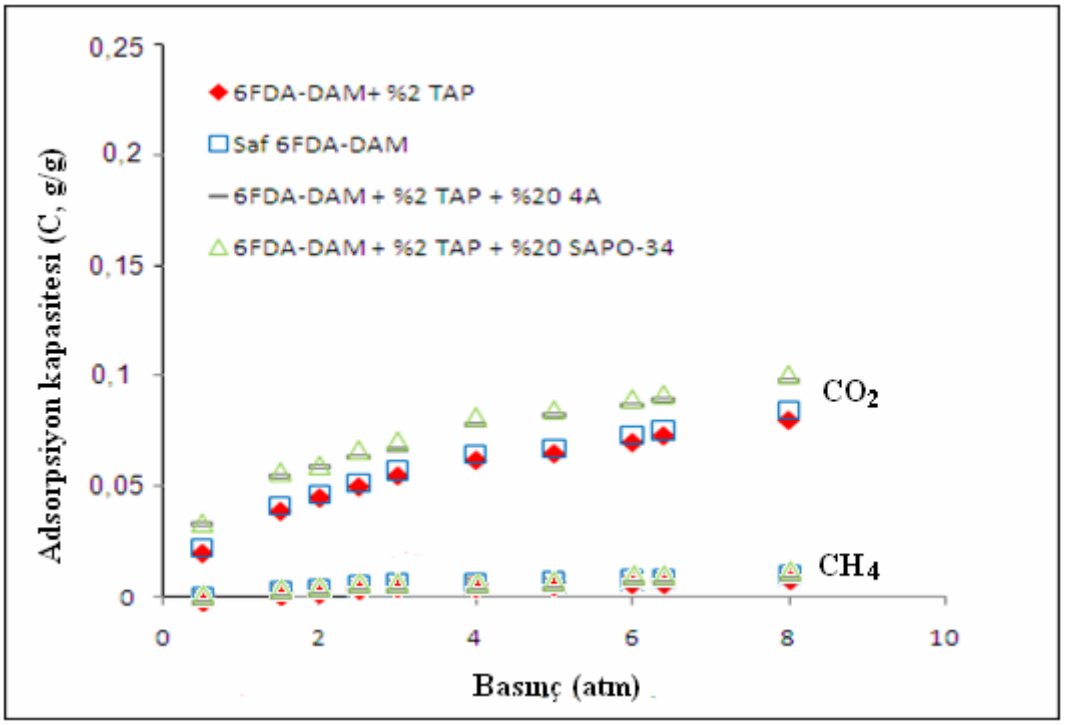


Şekil 4.8: %20 Zeolit 4A katkılı 6FDA-ODA membranının SEM görüntüleri

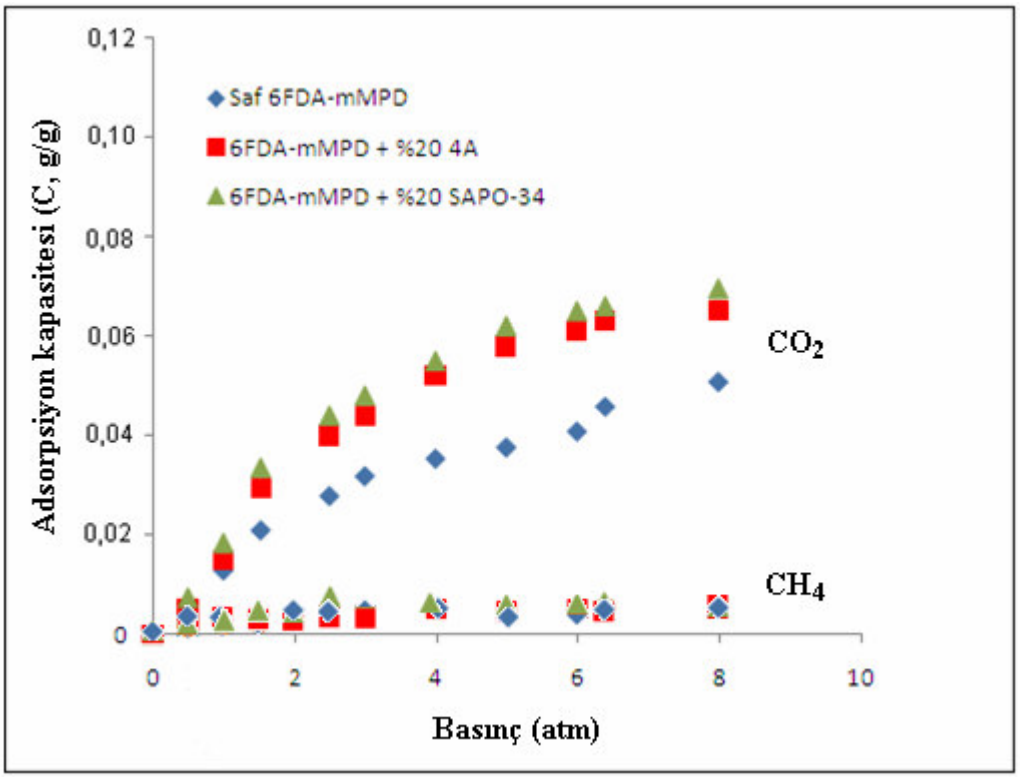
Hazırlanan membranların ve kullanılan zeolitlerin CO_2 ve CH_4 gaz adsorpsiyon kapasiteleri IGA cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 4.9'da çalışmada kullanılan zeolitlerin, Şekil 4.10 - 4.12'de ise hazırlanan membranların adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir. Adsorpsiyon deneylerinde de membran aktivasyonunun oldukça önemli olduğu anlaşılmıştır. Aksi takdirde özellikle CO_2 adsorpsiyonunda olması gerekenden oldukça düşük değerler elde edilebilmektedir.



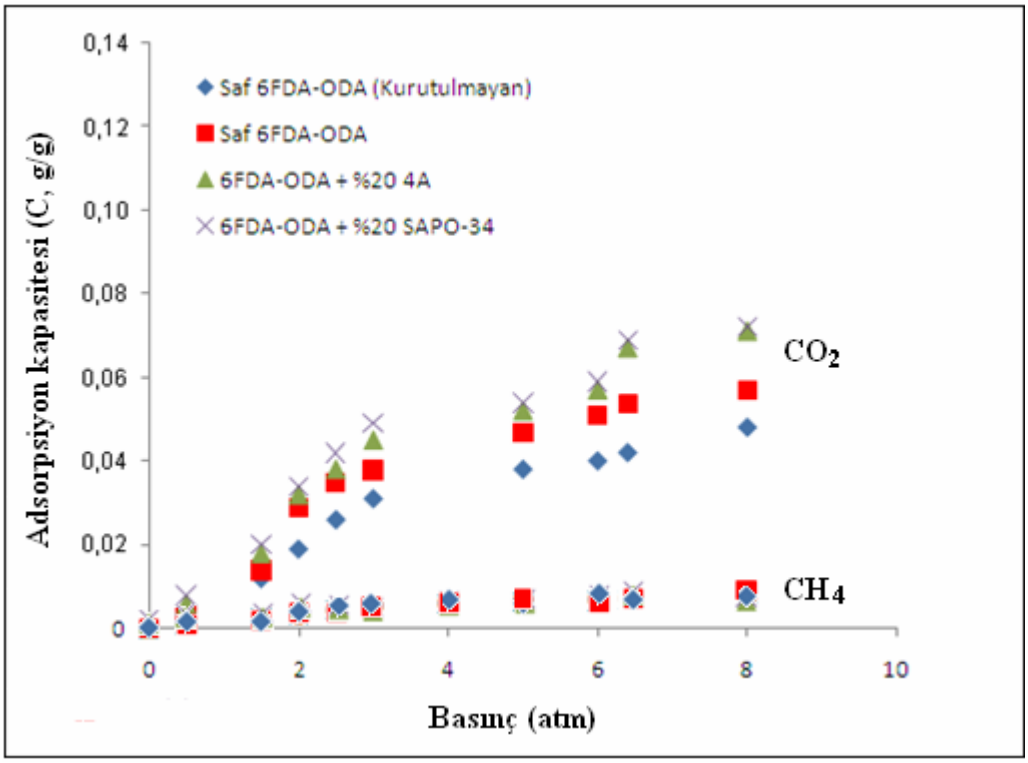
Şekil 4.9: Zeolit 4A ve SAPO-34'ün 35°C adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 4.10: 6FDA-DAM esaslı membranların 35°C'deki adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 4.11: 6FDA-mMPD esaslı membranların 35°C'deki adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 4.12: 6FDA-ODA esaslı membranların 35°C'deki adsorpsiyon kapasiteleri

Saf polimerik membranlar içerisinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan saf 6FDA-DAM membranıdır. Uyumlaştırıcı ilavesi ile adsorpsiyon kapasitesi bir miktar düşmektedir. Zeolit ilavesi ile poliimidlerin adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. Bu durum, saf zeolitlerin adsorpsiyon kapasitelerinin, poliimidlere göre daha yüksek olmasının bir sonucudur. Bu çalışmada kullanılan zeolitlerin adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında ise her iki zeolitin de CO_2/CH_4 ayrımı için uygun olduğu açıkça görülmektedir. Her iki zeolitin de CO_2 adsorpsiyonu birbirine yakın olmakla birlikte düşük basınçlarda 4A'nın, yüksek basınçlarda ise SAPO-34'ün adsorpsiyonu daha yüksektir.

Katkısız ve ilkleme yöntemiyle hazırlanan zeolit katkılı 6FDA-mMPD ve 6FDA-ODA membranların CO_2 ve CH_4 gazları için 35°C de 2 atm besleme basıncında ölçülen geçirgenlik katsayıları ve geçirgenlik katsayılarının oranı şeklinde hesaplanan CO_2/CH_4 ideal seçicilikleri (α) Tablo 4.5'te sunulmuştur.

Tablo 4.5: Saf 6FDA-ODA ve 6FDA-mMPD poliimidlerinin ve ilkleme yöntemiyle hazırlanan %20 zeolit katkılı membranların gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri.

Membran	P_{CO2} (Barrer)	P_{CH4} (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$
6FDA-mMPD	41	0.83	49
6FDA-mMPD + %20 4A	18	0.28	64
6FDA-mMPD + %20 SAPO-34	19	0.24	79
6FDA-ODA	15.6	0.33	48
6FDA-ODA + %20 4A	3.1	0.04	77
6FDA-ODA + %20 SAPO-34	3.3	0.04	86

İlkleme yöntemiyle hazırlanan membranlar karşılaştırıldığında, hem saf hem de katkılı 6FDA-mMPD membranının CO_2 geçirgenliğinin daha yüksek, CO_2/CH_4 seçiciliğinin ise daha düşük olduğu görülmektedir. 6FDA-ODA membranında CH_4 geçirgenliği zeolit katkısı ile 6FDA-mMPD'ye kıyasla daha çok düşmüştür. Bu da CO_2/CH_4 seçiciliğinin daha yüksek olmasına sebep olmuştur. Zeolit katkısı ile

gerçekleşen geçirgenlik düşüşünün nedeninin zeolit-polimer arayüzeyinde polimer zincirlerinin meydana getirdiği sıkışma olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de ilkleme yöntemi ile hazırlanan 6FDA-ODA ve 6FDA-mMPD esaslı membranların ayırma özellikleri Robeson grafiği üzerinde gösterilmiştir. Zeolit 4A ilavesi ile 6FDA-mMPD membranı üst sınır doğrusunun üzerine çıkarken 6FDA-ODA membranı bu sınırın altında kalmıştır. Ancak her iki membranın da seçicilikleri zeolit katkısı ile artmıştır.

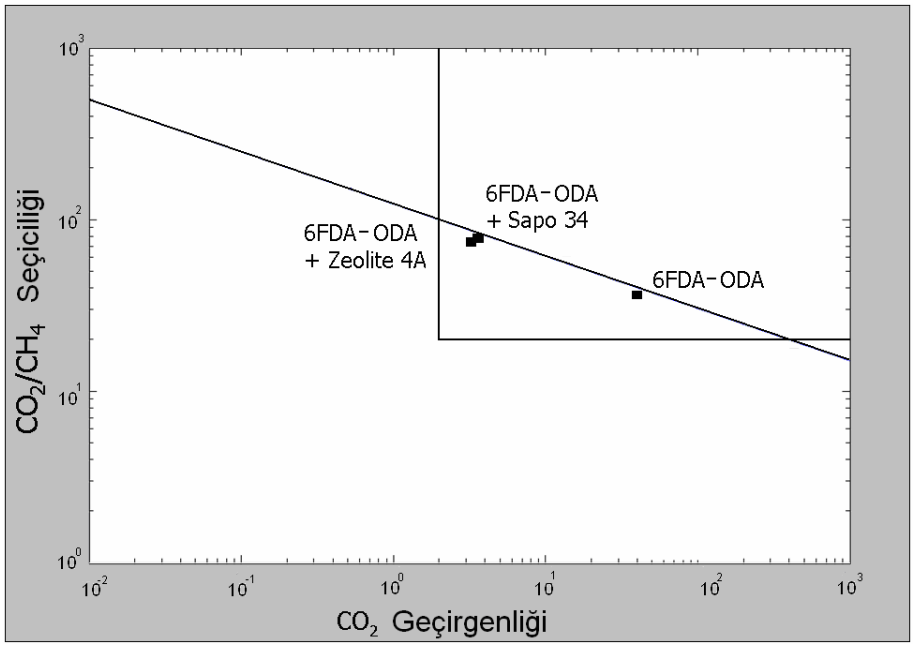
Katkısız ve uyumlaştırıcı ilavesi ile hazırlanan zeolit katkılı 6FDA-DAM membranların CO_2 ve CH_4 gazları için 35°C'de ve 2 atm besleme basıncında ölçülen geçirgenlik katsayıları ve ideal seçicilik değerleri Tablo 4.6'da ve Robeson grafiği üzerindeki konumları Şekil 4.15'te sunulmuştur.

Tablo 4.6: Saf 6FDA-DAM poliimidinin ve uyumlaştırıcı ilavesi yöntemiyle hazırlanan %20 zeolit katkılı membranların gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik değerleri.

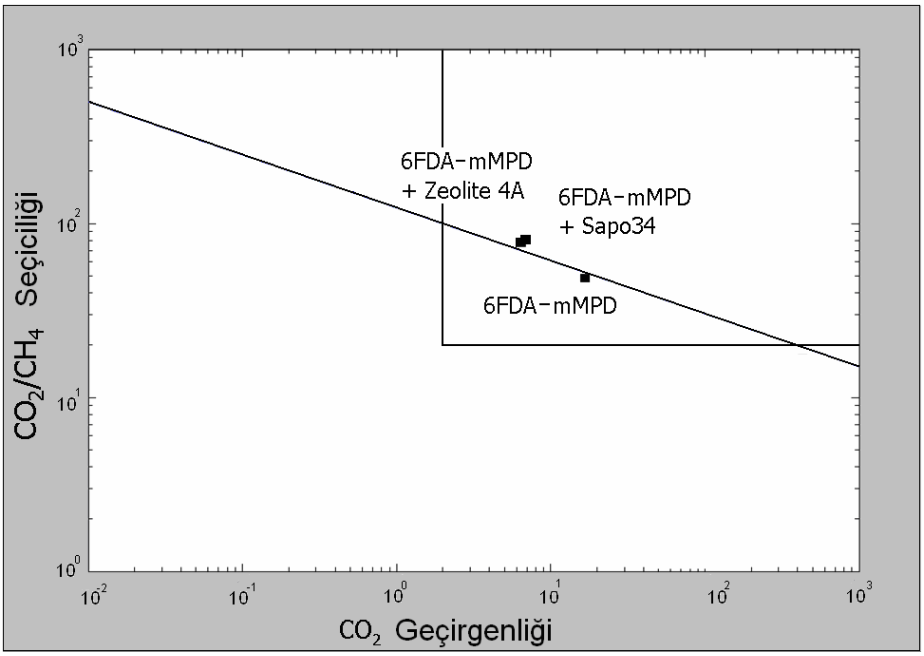
Membran	P_{CO2} (Barrer)	P_{CH4} (Barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$
6FDA-DAM	447	29	15
6FDA-DAM +2% TAP	27	0.5	54
6FDA-DAM + 2% TAP + 20% zeolit 4ª	5.6	0.025	223
6FDA-DAM + 2% TAP + 20% SAPO-34	8.32	0.032	259

6FDA-DAM poliimidinin CO_2 ve CH_4 Geçirgenlikleri %2 TAP ilavesi ile dramatik bir şekilde düşerken seçicilik artmıştır. Bu sonuç literature ile de uyumludur. Yong ve arkadaşları [49] tarafından uyumlaştırıcı olarak TAP ilavesi ile Matrimid poliimidine zeolit 4A ilave edilerek hazırlanan membranlarda CO_2/CH_4 seçiciliğinin saf poliimide kıyasla 1.22'den 617'ye yükseldiği, ancak CO_2 geçirgenliğinin 0.185 Barrer'a kadar düştüğü bildirilmiştir. Matrimid zaten geçirgenliği düşük bir polimer olduğu için ticari kullanıma uygun bir ürün elde edilememiştir. Bu çalışmada ise, uyumlaştırıcı ilavesi için CO_2 geçirgenliği oldukça yüksek olan 6FDA-DAM poliimidi seçilmiş olması durumu dramatik bir şekilde değiştirmiştir. TAP

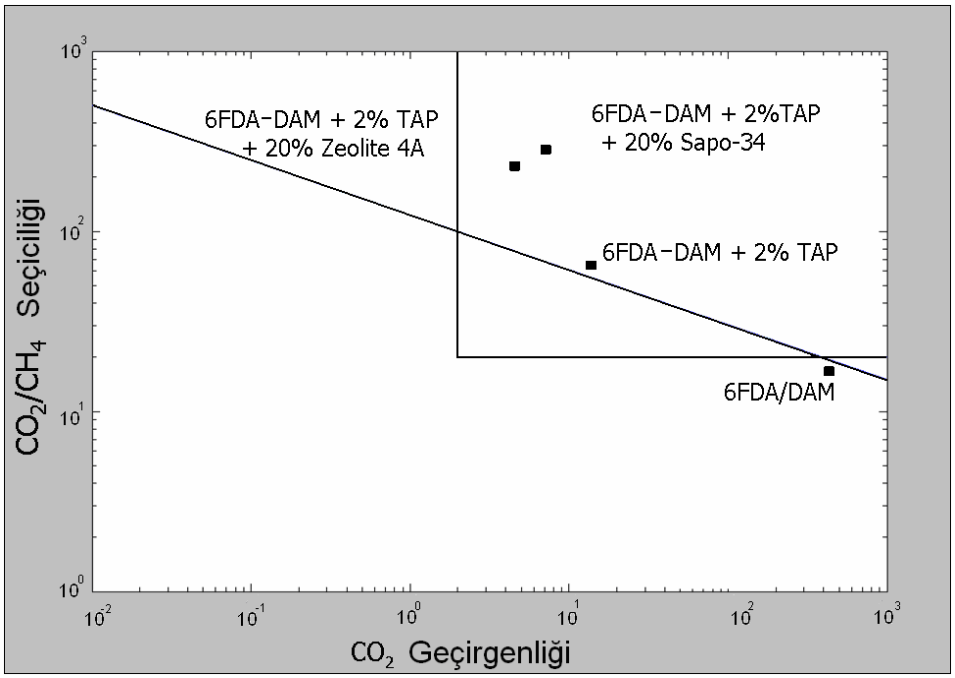
uyumlaştırıcısı ve zeolit ilavesi sonucunda hazırlanan katkılı membranların CO_2 geçirgenlikleri 4A ve SAPO-34 ilavesi ile sırasıyla 5.6 ve 8.32 Barrer'a düşmüş olmakla birlikte elde edilen yüksek seçicilik değerleri Robeson grafiğinde ticari olarak ilgi çeken bölge içerisindedir. Uyumlaştırıcı ilavesi ticari bölgenin dışında olan 6FDA-DAM poliimidinin söz konusu bölgeye girmesini sağlamıştır.



Şekil 4.13: 6FDA-ODA bazlı membranların CO_2/CH_4 ayırma özellikleri



Şekil 4.14: 6FDA-mMPD bazlı membranların CO_2/CH_4 ayırma özellikleri



Şekil 4.15: 6FDA-DAM bazlı membranların CO_2/CH_4 ayırma özellikleri

Farklı zeolitler kullanılarak hazırlanan katkılı 6FDA-DAM membranlar karşılaştırıldığında SAPO-34 katkılı membranın hem CO_2 geçirgenliğinin hem de CO_2/CH_4 seçiciliğinin 4A katkılı membrana kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, saf poliimidler karşılaştırıldığında en yüksek geçirgenlik değerleri 6FDA-DAM poliimidine aittir. Bu yüksek geçirgenlik değeri, DAM diaminindeki $-CH_3$ gruplarının serbest hacmi arttırmasının bir sonucudur. Hazırlanan katkılı membranlar içerisinde ise en yüksek CO_2/CH_4 seçicilik değeri %2 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranı için elde edilmiştir. Bu durum, SAPO-34 zeolitinin 4A'ya göre daha küçük gözenek boyutuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

4. VARGILAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada 6FDA dianhidriti ve DAM, ODA ve mMPD diaminleri kullanılarak üç adet poliimid tek reaktör yöntemine göre sentezlenmiştir. Polimer sentezi gerçekleştirildikten sonra 4A ve SAPO-34 zeolitleri kullanılarak katkılı membranlar hazırlanmıştır. Zeolit-polimer arayüzeyinde yapışmayı sağlayabilmek için, 6FDA-DAM poliimidi için uyumlaştırıcı ilavesi, 6FDA-mMPD ve 6FDA-ODA poliimidleri için ise ilkleme yöntemi kullanılmıştır.

Hazırlanan bütün katkılı membranlar Robeson grafiğinde ticari bölgede yer almıştır. 4A ve SAPO-34 zeolitlerinin 6FDA-ODA ve 6FDA-mMPD poliimidlerine dağıtılmasıyla hazırlanan katkılı membranlar, saf membranlara kıyasla daha yüksek seçicilik ve daha düşük geçirgenlik değerleri göstermiştir. En iyi seçicigeçirgenlik değerleri uyumlaştırıcı ilavesi ile hazırlanan %20 zeolit 4A ve SAPO-34 katkılı membranlar için elde edilmiştir.

Uyumlaştırıcı ilavesinin 6FDA-DAM esaslı membranda iki farklı etkisi olmuştur. Bunlardan birincisi antiplastizan etkisinden dolayı poliimidinin geçirgenliğini düşürmüştür. İkinci etkisi ise, 4A ve SAPO-34 zeolitleri ile poliimid arayüzeyinde yapışmayı sağlayarak membranın seçicigeçirgenlik değerini geliştirmiş ve Robeson grafiğinde polimer üst sınır doğrusunun üstünde ticari olarak ilgi çeken bölgede olmasını sağlamıştır.

Membranların ayırma özellikleri zeolit yüzdeleri arttırılarak geliştirilebilir. Uyumlaştırıcı ilavesi yöntemiyle hazırlanan membranlar için artan zeolit yüzdesi ile uyumlaştırıcı miktarında da artış gerekebilir. Hazırlanan membranların gaz ayırma özellikleri besleme akımı CO_2/CH_4 gaz karışımı olduğu durumda da ölçülerek gerçek ayırma koşullarında test edilmelidir.

KAYNAKLAR

[1] **Ghosh, M.K., and Mittal, K.L.**, 1996. Polyimides:Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, New York.

[2] **Mulder, M**., 1996. Basic Principles of Membrane Technology, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Toronto, USA.

[3] **Koros, W.J., and Mahajan, R**., 2000. Pushing The Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies?**,** *J. Membr. Sci.***,** 175, 181-196.

[4] **Liu, Y., Ding, M., and Xu, J**., 1995. Gas permeabilities and permselectivity of photochemically crosslinked polyimides. *Journal of Applied Polymer Science,* **58**, 485-489.

[5] **Robeson, L.M.**, 1999. Polymer membranes for gas separation. *Solid State & Materials Science*, **4**, 549-552.

[6] **Koros, W.J., Coleman, M.R., and Walker, D.R.B.**, 1992. Controlled permeability polymer membranes. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22**, 47-89.

[7] **Anon**, 1996. Facts and Figures for the Chemical Industry. *Chemical Engineering News*, **74**, 38.

[8] **Smitha, B., D., Sridhar, and T. M. Aminabhavi.,** 2007. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes - A Review, *Separation & Purification Reviews*, **36**, 113 - 174

[9] **Gardner, R.G., Crane, R.A., and Hannan, J.F.**, 1977. Hollow Fiber Permeator for Separating Gases, *Chemical Engineering Prog.*, **73**, 76.

[10] **Moore, T.T. and Koros, W.J**., 2005. Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes. *J. of Mol. Struc.*, **739**, 87-98.

[11] **Lee, A.L., et al**., 1994. Membrane process for CO_2 removal tested at Texas plant. *Oil & Gas Journal*, **92**, 90-92.

[12] **Rodney, J.A., Bredesen, R., and Drioli, E.**, 2003. CO_2 Separation Technologies, Chap.2 in Carbon Dioxide Recovery and Utilization, pp. 53-121, Ed. Aresta, M., Kluwer Academic Publishers, Atlanta, USA.

[13] **Spillman, R.W**., 1989. Economics of gas separation membranes. *Chem. Eng. Prog.,* **85**, 41-62.

[14] **Echt, W**., 2002. Oral presentation, Hybrid systems: Combining technologies leads to more efficient gas conditioning, presented at the Laurence Reid Gas Conditioning Conference, 23-26 August, Oklahoma, USA.

[15] **Robeson, L.M**. 1991 Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membr. Sci.*, **62**, 165–185.

[16] **Romero, S.**, 2003. Short Supply of Natural Gas Is Raising Economic Worries, in The New York Times, New York.

[17] **Hillock, A.M.W.**, 2005. Crosslinkable Polyimide Mixed Matrix Membranes for Natural Gas Purification, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia.

[18] **Tabe-Mohammadi**, **A.**, 1999. A review of the applications of membrane separation technology in natural gas treatment. *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 2095-2111.

[19] **Atalay, C.,** 1994. Zeolite filled polymeric gas separation membranes, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü**,** İstanbul.

[20] **Artaki, I., Sinha, S., Irwin, A.D., and Jonas, J.** 1989**.** Nmr-Study of the Initial-Stage of the Sol-Gel Process under High-Pressure. *J. Non-Cryst. Solids*, **72**, 391.

[21] **Cornelius, C.J.,** 2000. Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide, *PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University*, Blacksburg, Virginia.

[22] **Maniar, P.D., Navrotsky, A., Rabinovich, E.M., Ying, J.Y., and Benziger, J.B.**, 1990**.** Energetics and structure of sol-gel silicas, **J**. *Non-Cryst. Solids*, **124**, 101.

[23] **Colby, M.W., Osaka, A., and Mackenzie, J.D.** 1988. Effects of Temperature on. Formation of Silica Gel**,** J. *Non-Cryst. Solids*, **99**, 129.

[24] **Artaki, I., Zerda, T.W., and Jonas, J.** 1986. Silica condensation reaction, *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 381.

[25] **Chen, K.C., Tsuchiya, T., and Mackenzie, J.D.** 1985. Synthesis of porous titanium dioxide membranes, *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 227.

[26] **Toki, M.; Miyashita, S., Takeuchi, T., Kanbe, S., and Kochi, A.** 1988. A Thermoporometry Study of Fumed Silica/aerogel Composites**,** *J. Non-Cryst.Solids*, **100**, 479.

[27] **Sakka, S., and Kozuka, H.** 1988. Rheology or sols and fiber drawing, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 142.

[28] **Koros, W.J., and Fleming G.K.**, 1993. Membrane Based Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **83**,1.

[29] Wang, W.Y., Ugomori, T., Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K., and Suma, Y. J., 2000. Sorption and pervaporation properties of sulfonyl containing polyimide membrane to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures*, Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 2954.

[30] Paul, D.R. and Kemp, D.R., 1973. Diffusion time lag in polymer membranes containingadsorptive fillers. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **41**, 79-93.

[31] Hiroyoshi, K., Mikawa, M, and Nagaka, S., 1997. Formation of surface skin layer of asymmetric polyimide membranes and their gas transport properties, *J. Membr Sci.*, **137**, 241.

[32] Mikawa, M., Nagaoka, S., and Kawakami, H., 1999. Gas transport properties and molecular motions of 6FDA copolyimides, *J. Membr. Sci.*, **163**, 167.

[33] Stern, S.A., Liu, Y., and Feld, W.A., 1993. Structure/Permeability Relationships of Polyimide with Branched or Extended Diamine Moieties, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **31**, 939-951.

[34] Tanaka, K., Kita, H., Okano, M., and Okamoto, K., 1992. Permeability and Permselectivity of Gases in fluorinated and Non-Fluorinated Polyimides, *Polymer*, **33**, 585-591.

[35] Li, Y., Wang, X., Ding, M., and Xu, J., 1996. Effects of Molecular Structure on the Permeability and Permselectivity of Aromatic Polyimides, *J. App .Polym. Sci.*, **61**, 741-748.

[36] Liu, Y., Pan, C., Ding, M., and Xu, J., 1999. Gas Permeability and Permselectivity of Polyimides Prepared From Phenylenediamines with Methyl Substitution at the Ortho Position, *Polym. Int.*, **48**, 832-836.

[37] Chun, B.W., Ishizu, C., Itatani, H., Haraya, K., and Shindo, Y., 1994. Characterization and Gas Permeability of a 3-Component Polyimide Series, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.,* **32**, 1009.

[38] Coleman, MR, and Koros WJ. 1990. Isomeric Polyimides Based on Fluorinated Dianhydrides and Diamines for Gas Separation Applications, J. *Membr. Sci.*, **50**, 285.

[39] Liu, S.L., Wang, R., Liu Y., Chng, M.L., and Chung, T.S., 2001. The physical and gas permeation properties of 6FDA-durene/2,6-diaminotoluene copolyimides, *Polymer*, **42** , 8847.

[40] Mahajan, R. and Koros, W.J., 2000. Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2692-2696.

[41] Lee, E.K. and Koros, W.J., 2002. Membranes, Synthetic, Applications, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, pp. 279-344, Academic Press: New York.

[42] Jia, M., Peinemann, K.V., and Behling R.D., 1992. Preparation and characterization of thin-film zeolite–PDMS composite membranes. *J. Membr. Sci.*, **73**, 119–28.

[43] Tantekin-Ersolmaz S.B., Atalay-Oral C., Tatlier M., Erdem-Senatalar A., Schoeman B., Sterte J., 2000. Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes. *J. Membr. Sci.*, **175**, 285-288.

[44] Shekhawat, D., Luebke, D.R., and Pennline, H.W., 2003. A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes*, Department of Energy*, Report no. 1200, Morgantown, Pittsburgh, USA.

[45] Chung, T.S., Jiang L.Y., and Kulprathipanja S., 2007. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Prog. Polym. Sci.*, A Review, Singapore.

[46] Mahajan, R. and Koros, W.J., 2002. Mixed matrix membrane materials with glassy polymers, *Part 1. Polymer Engineering and Science*, **42**, 1420-1431.

[47] Atalay-Oral, Ç., 2003. Zeolit Katkılı Polimerik Gaz Ayırma Membranlarında Taşınım Mekanizmalarının İncelenmesi, *Doktora Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[48] Anson, M., Marchese, J., Garis, E., Ochoa, N., Pagliero, C., 2004. ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO_2/CH_4 separation. *J. Membr. Sci.*, **243**, 19-28.

[49] Yong, H.H., Park, H.C., Kang, Y.S., Won, J., and Kim, W.N., 2001. Zeolite-Filled Polyimide Membrane Containing 2,4,6-Triaminopyrimidine, *J. Membr. Sci.*, **188**, 151-163.

[50] Sen, D., Kalipcilar, H., and Yilmaz, L., 2007. Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes, *J. Membr. Sci.*, **303** 194–203.

[51] Vu, D.Q., Koros, W.J., and Miller, S.J., 2003. Effect of condensable impurity in CO_2/CH_4 gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves, *J. Membr. Sci.*, **221**, 233-239.

[52] Tanaka, K., Okano, M., Toshino, H., Kita, H., and Okamoto, K., 1992. Effect of Methyl Substituents on Permeability and Permselectivity of Gases in Polyimides Prepared from Methyl-Substitued Phenylenediamines, *J. Poly. Sci. Part B; Polymer Physics*, **30**, 907-914.

[53] Ghosal, K. and Freeman, B.D., 1994. Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview, *Polymers for Advanced Technologies*, **5**, 673-697.

[54] Barrer, R.M. and James, S.D., 1960. Electrochemistry of crystal-polymer membranes. I.Resistance measurements, *J. Phys. Chem*., **64**, 417-21.

[55] Er, O.O., 2006. 6FDA Bazlı Kopoliimidlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[56] Avramescu, M.E., Borneman, Z., and Wessling, M., 2003. Dynamic behavior of adsorver membranes for protein recovery. *Biotechnology and Bioengineering*, **84**, 564-572.

[57] Mahajan, R., 2000. Formation, Characterization and modeling of mixed matrix membrane materials, in Department of Chemical Engineering. University of Texas. Austin, Texas. pp. 230.

[58] Duval, J.M., et al., 1994. Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes. *J.Appl. Polym. Sci.*, **54**, 409-18.

[59] Koros, W.J., Fleming, G.K., Jordan, S.M., Kim T.H., and Hoehn, H.H., 1988. Relationship between gas separation properties and chemical-structure in a series of aromatic polyimides, *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 339.

[60] Furukawa, N., Yuasa, M., and Kimura, Y., 1998. Structure analysis of a soluble polysiloxane-block-polyimide and kinetic analysis of the solution imidization of the relevant polyamic acid, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym.Chem,* 36, 2237.

[61] Mulder, M., 1996. Basic Principles of Membrane Technology**,** 2nd ed**.,** Kluwer Academic Publishers.

[62] Mahajan, R., et al., 2002. Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials, *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 881-90.

[63] Moore, T.T., et al., 2005. Correlation between Interfacial Properties and Mixed Matrix Membrane Transport Properties, *J. Membr. Sci.,* **85**. 91-97.

[64] Park, J.Y., and Paul D.R., 1997. Gas permeabilities of polymers with indan groups in the main chain*, J. Membr Sci.*, **125**, 23.

[65] Mahajan, R., Vu, D.Q., and Koros, W.J., 2002. Mixed matrix membrane materials: an answer to the challenges faced by membrane based gas separations today?, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, **33**, 77-86.

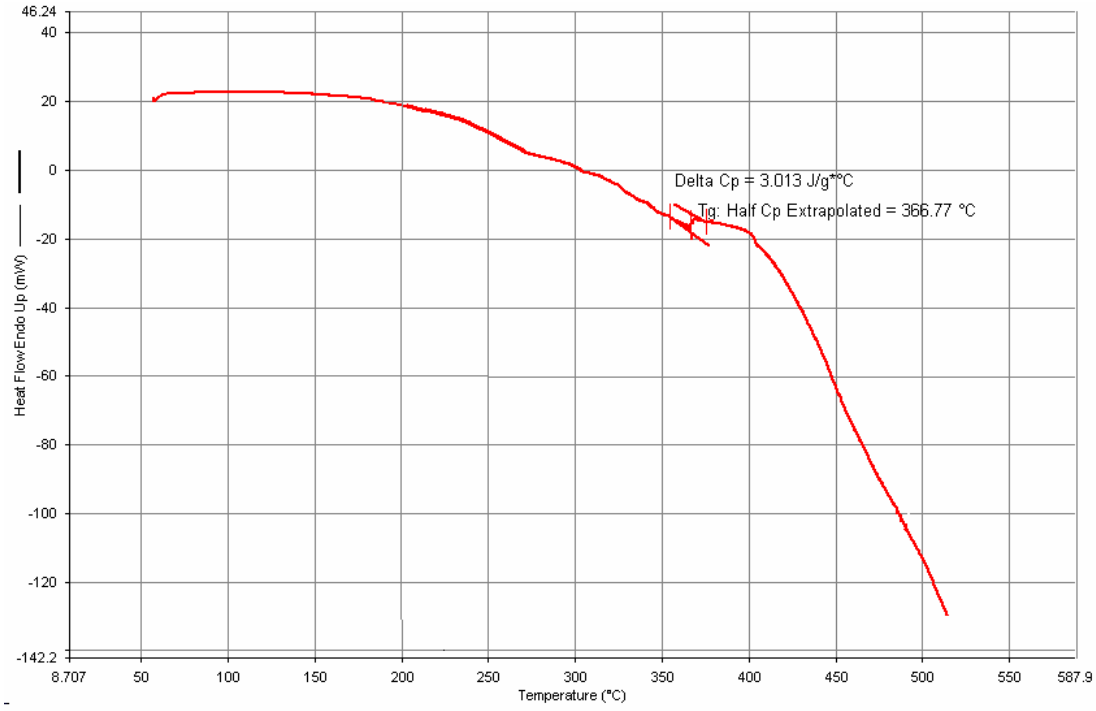
[66] Suer, M.G., Baç, N., and Yilmaz, L., 1994. Gas permeation characteristics of polymerzeolitemixed matrix membranes, **91**, 77-86.

[67] RA Stucture Commission, http://www.iza-structure.org/databases/, alındığı tarih 10.04.2008.

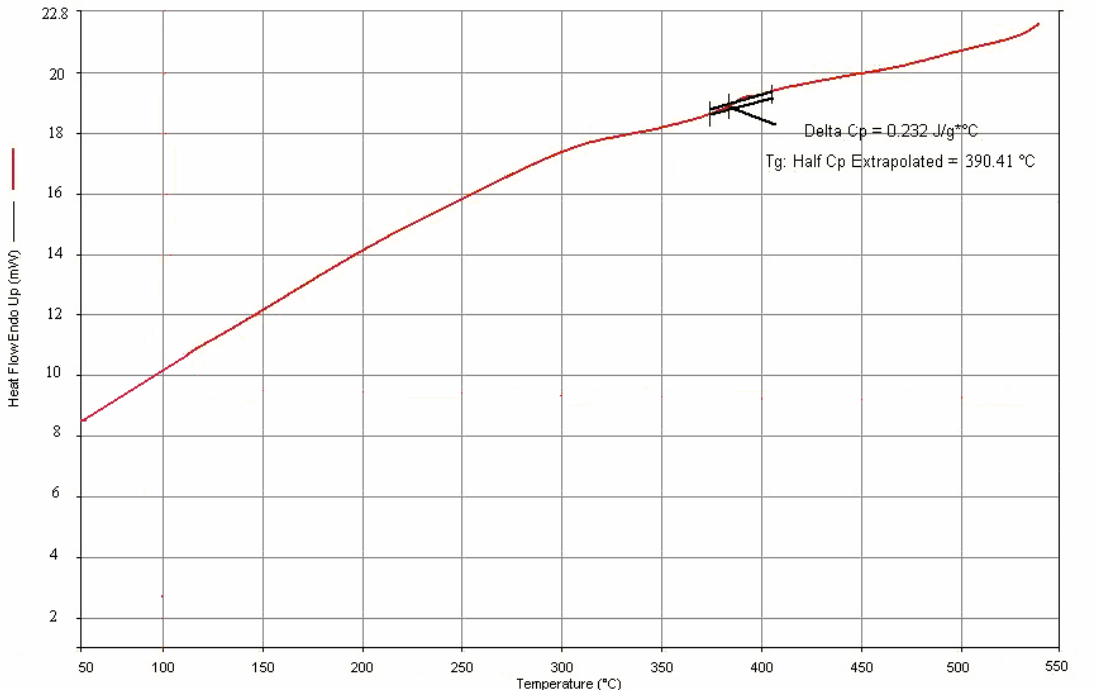
EKLER

EK-A Hazırlanan Membranların DSC Analizi Grafikleri

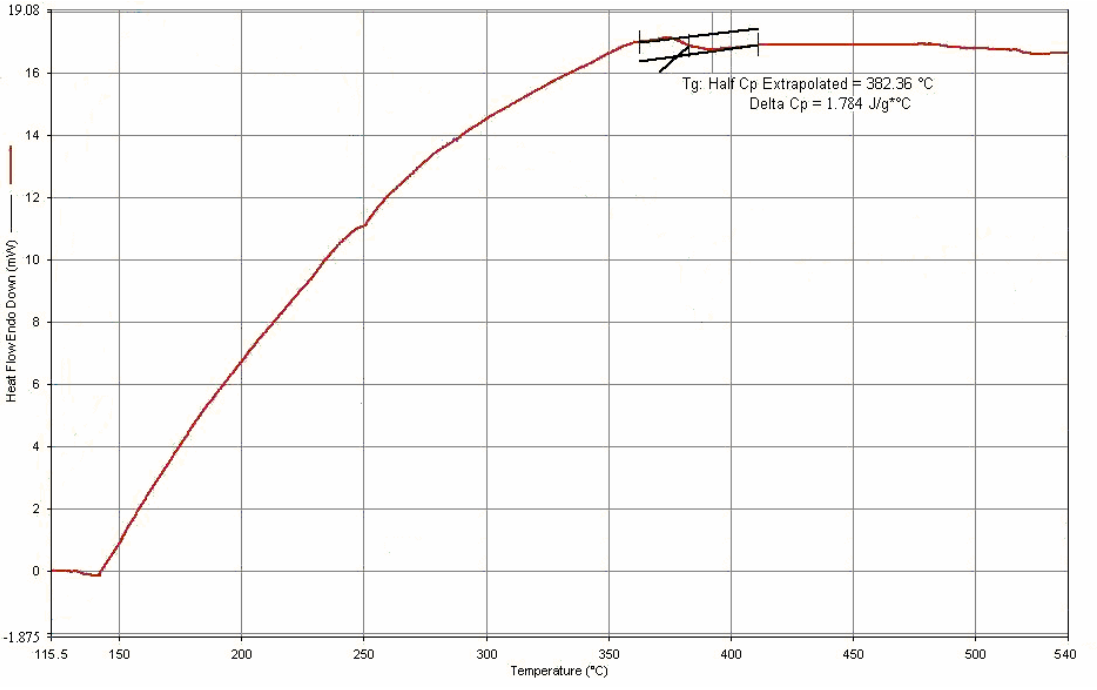
Bu bölümde hazırlanan membranların Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) grafikleri sunulmuştur.



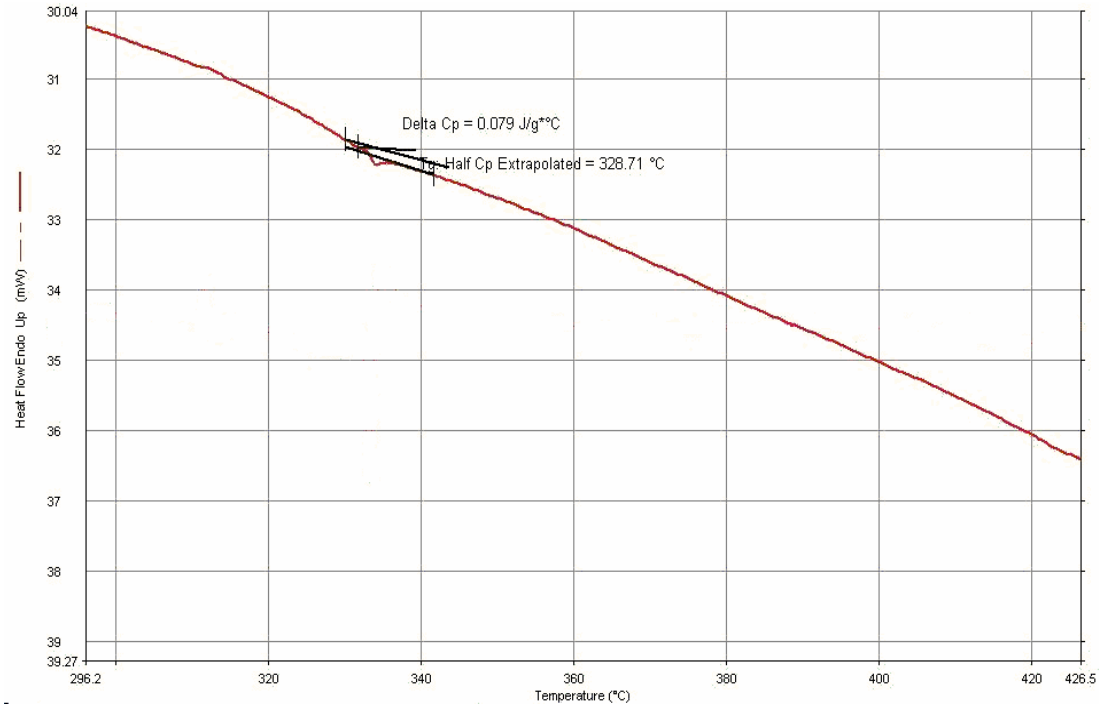
Şekil A.1: %2 TAP katkılı 6FDA-DAM membranının DSC termogramı



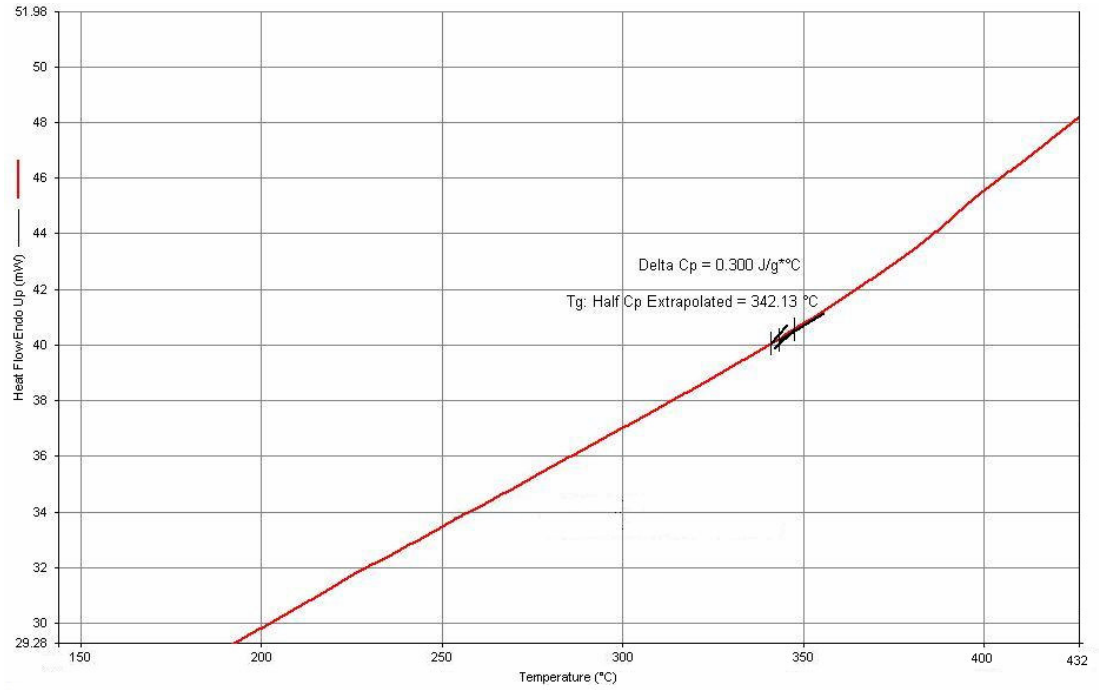
Şekil A.2: %2 TAP ve %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-DAM membranının DSC termogramı



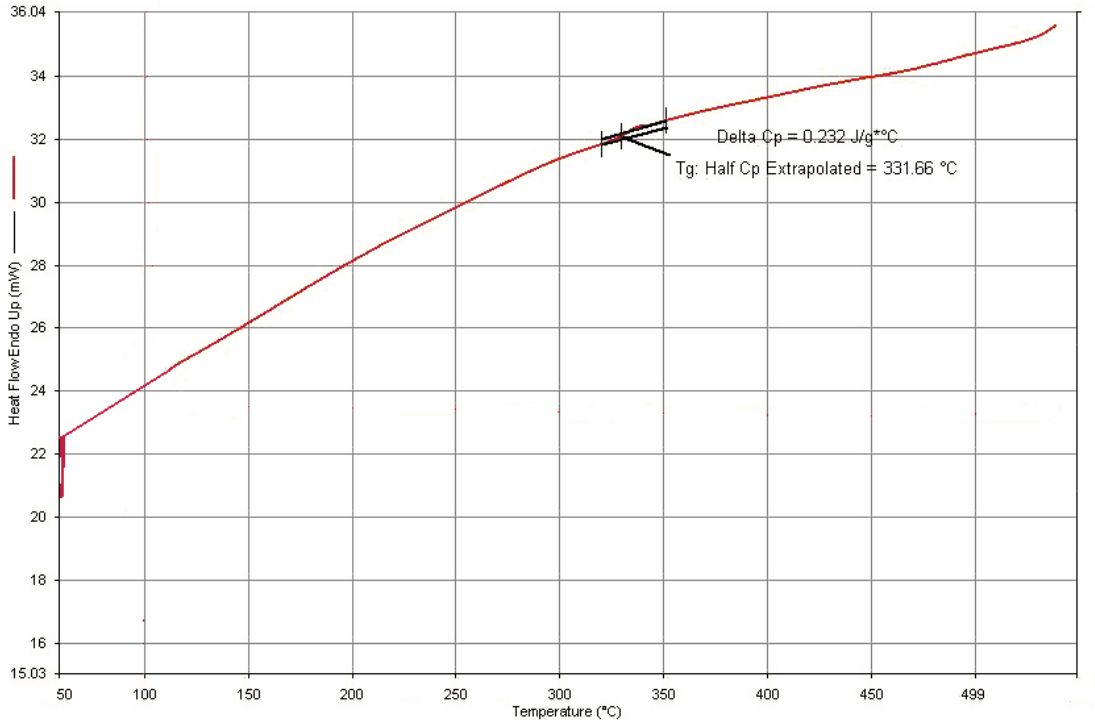
Şekil A.3: %2 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranının DSC termogramı



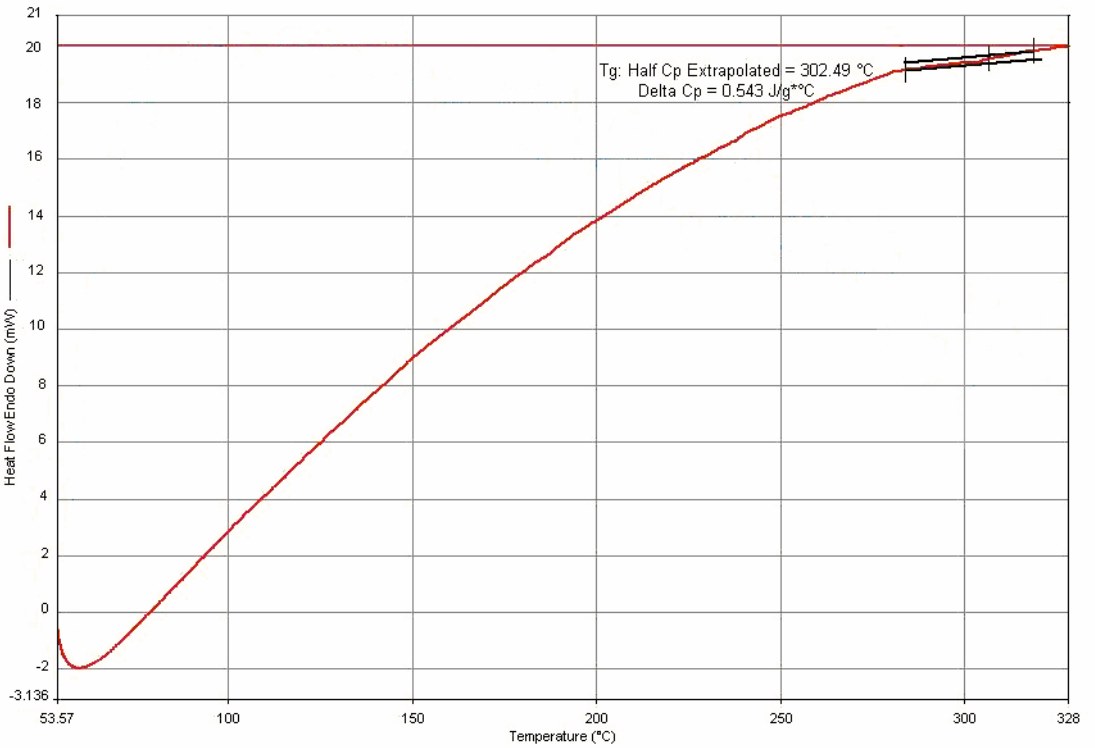
Şekil A.4: Saf 6FDA-mMPD membranının DSC termogramı



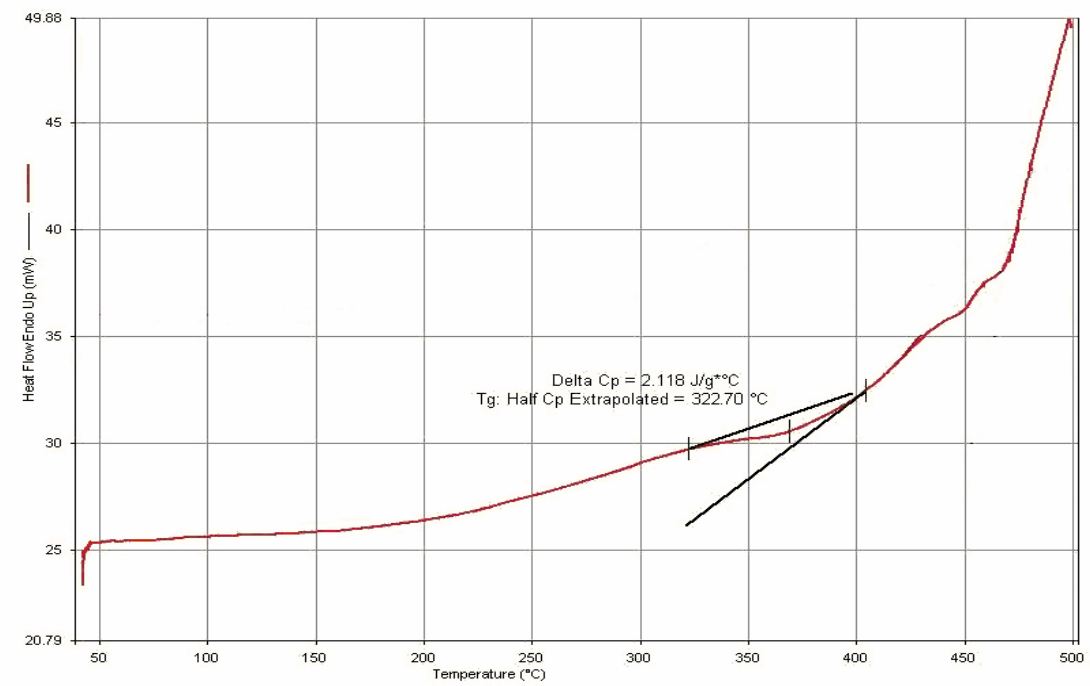
Şekil A.5: %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-mMPD membranının DSC termogramı



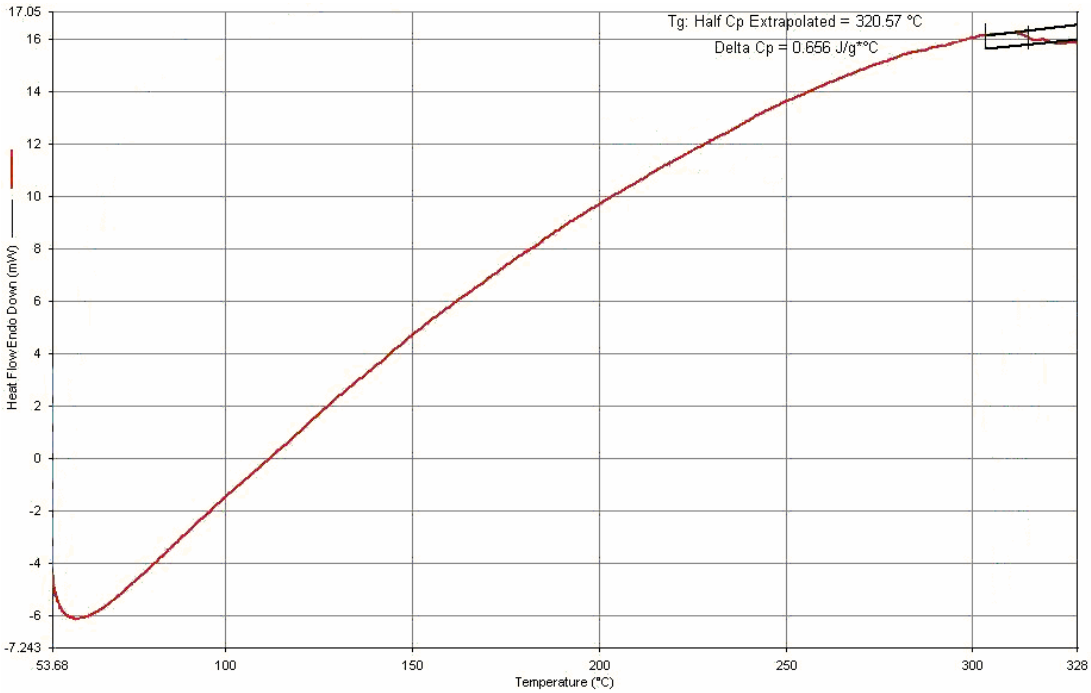
Şekil A.6: %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-mMPD membranının DSC termogramı



Şekil A.7: Saf 6FDA-ODA membranının DSC termogramı



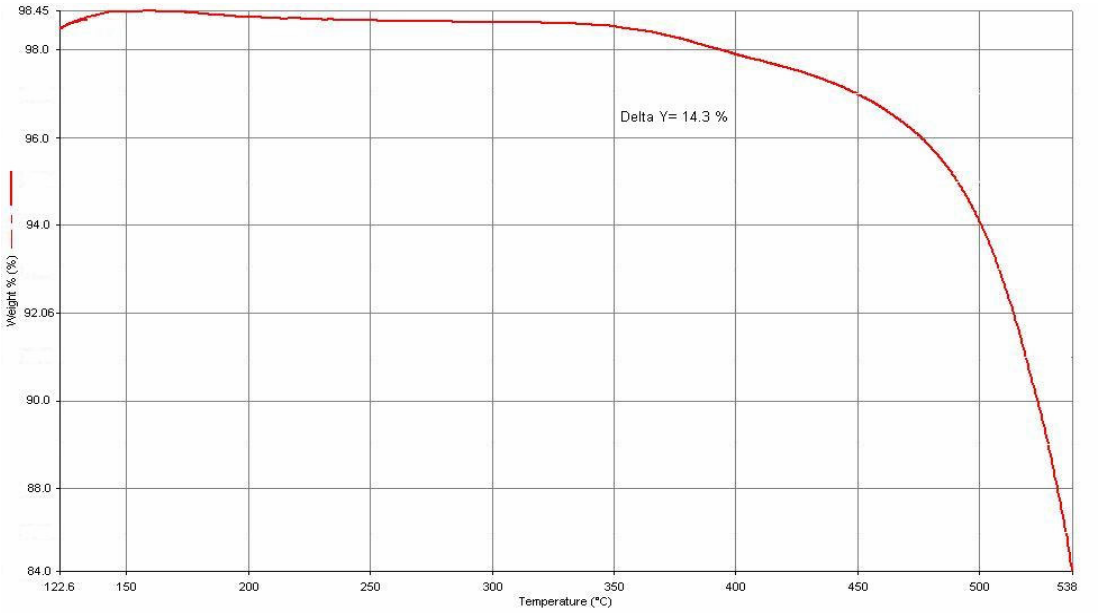
Şekil A.8: %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-ODA membranının DSC termogramı



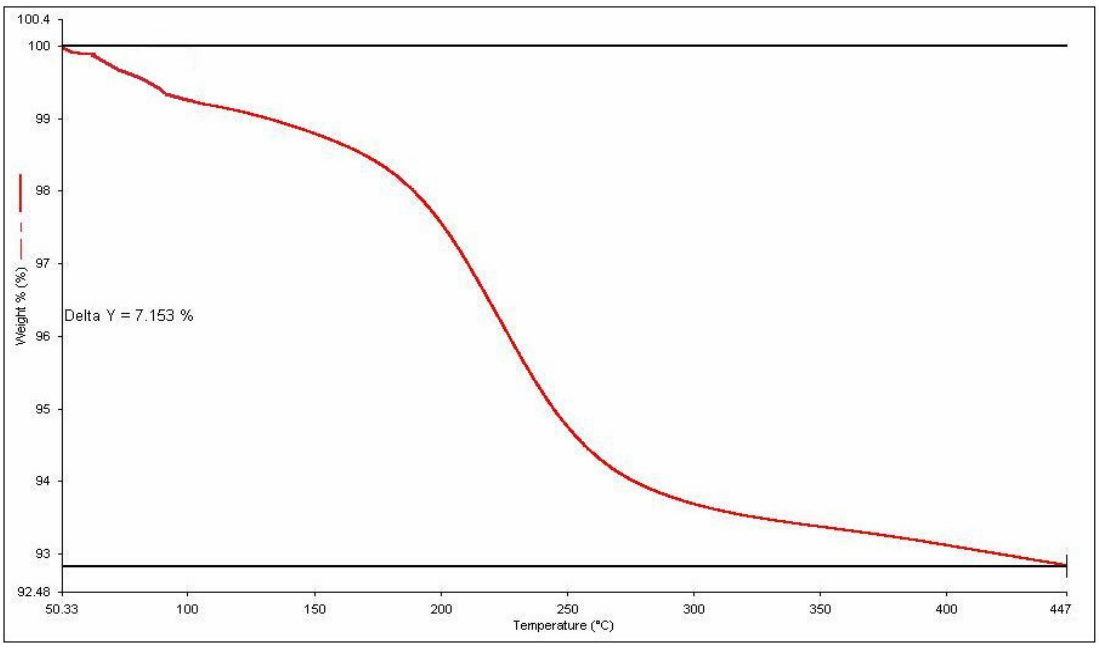
Şekil A.9: %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-ODA membranının DSC termogramı

EK-B Hazırlanan Membranların TGA Analizi Grafikleri

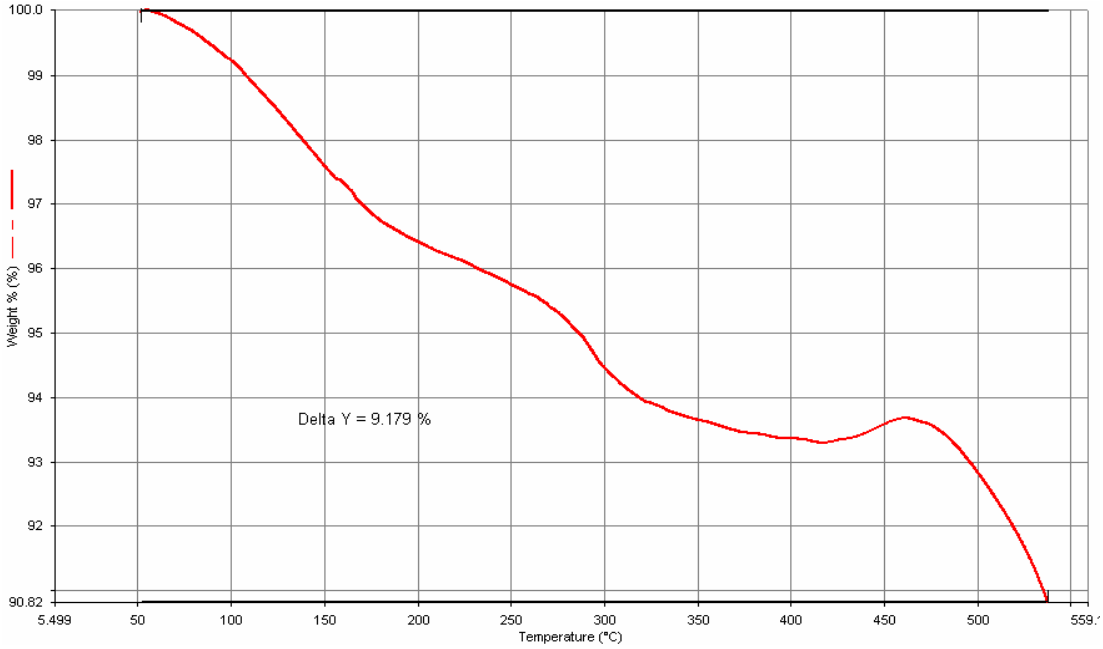
Bu bölümde hazırlanan membranların Termal Gravimetrik Analiz (TGA) grafikleri sunulmuştur.



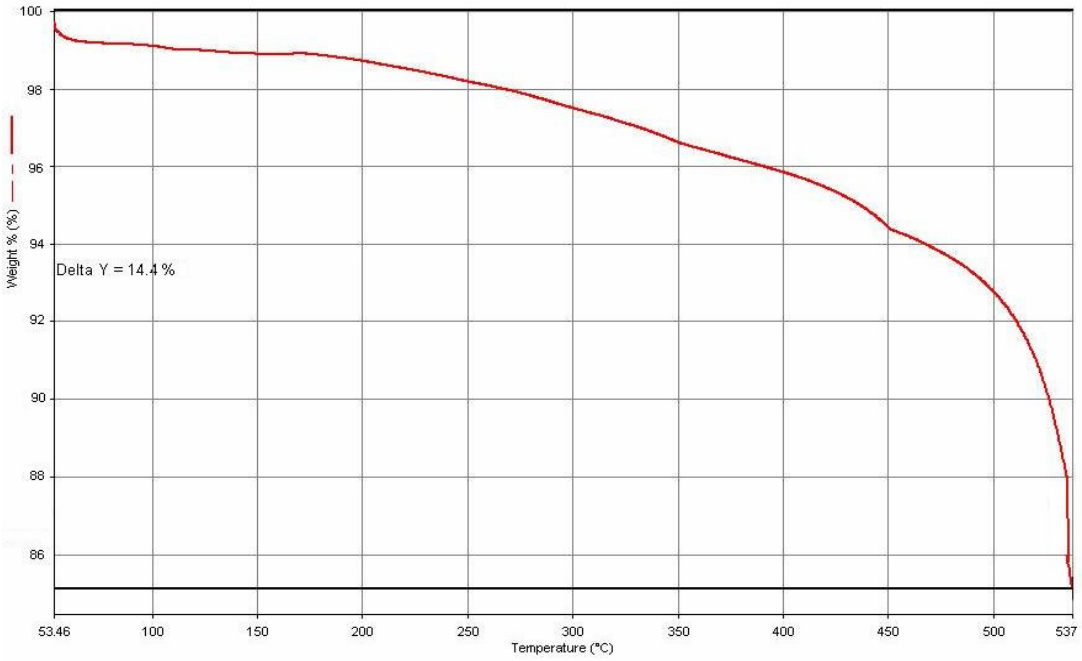
Şekil B.1: %2 TAP katkılı 6FDA-DAM membranının TGA grafiği



Şekil B.2: %2 TAP ve %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-DAM membranının TGA grafiği

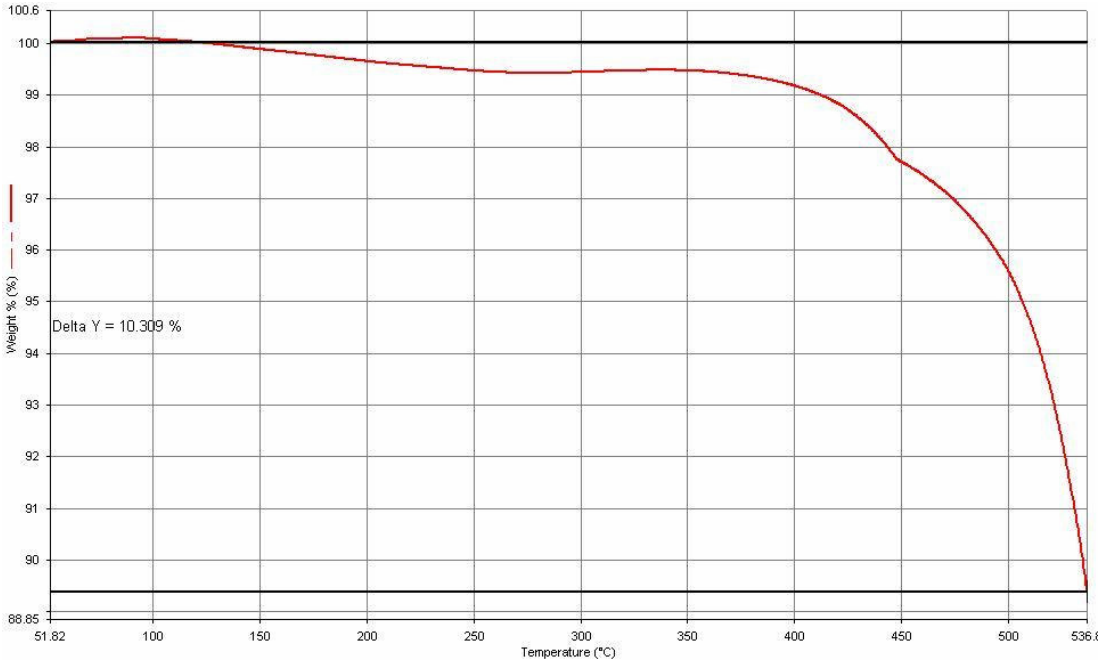


Şekil B.3: %2 TAP ve %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-DAM membranının TGA grafiği

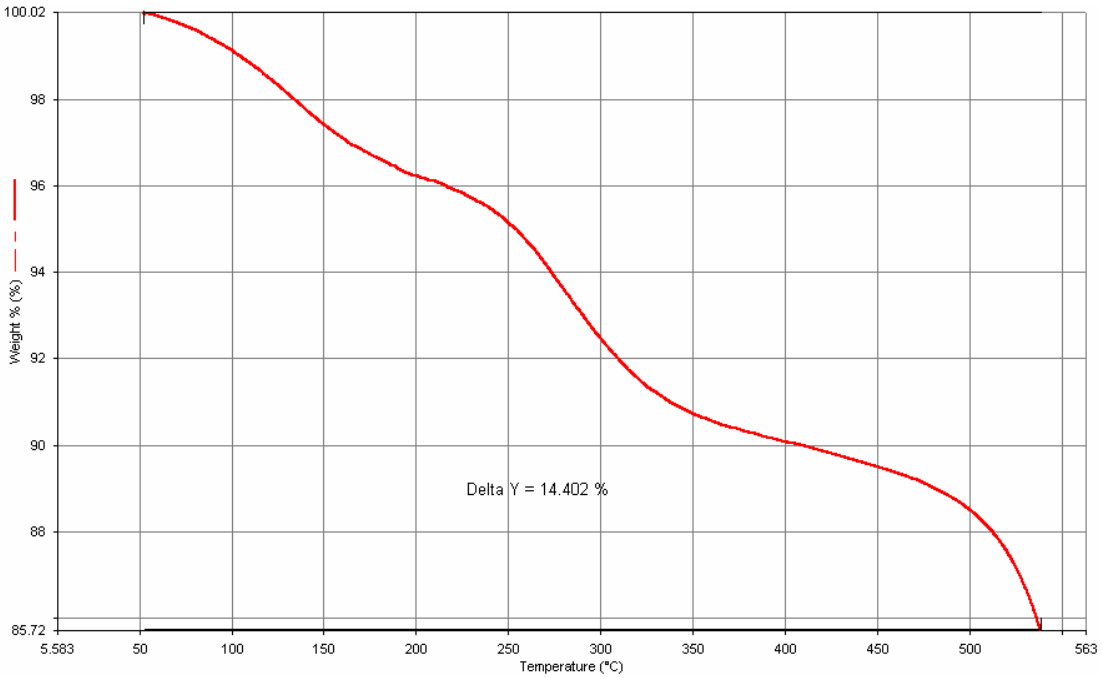


Şekil B.4: Saf 6FDA-mMPD membranının TGA grafiği

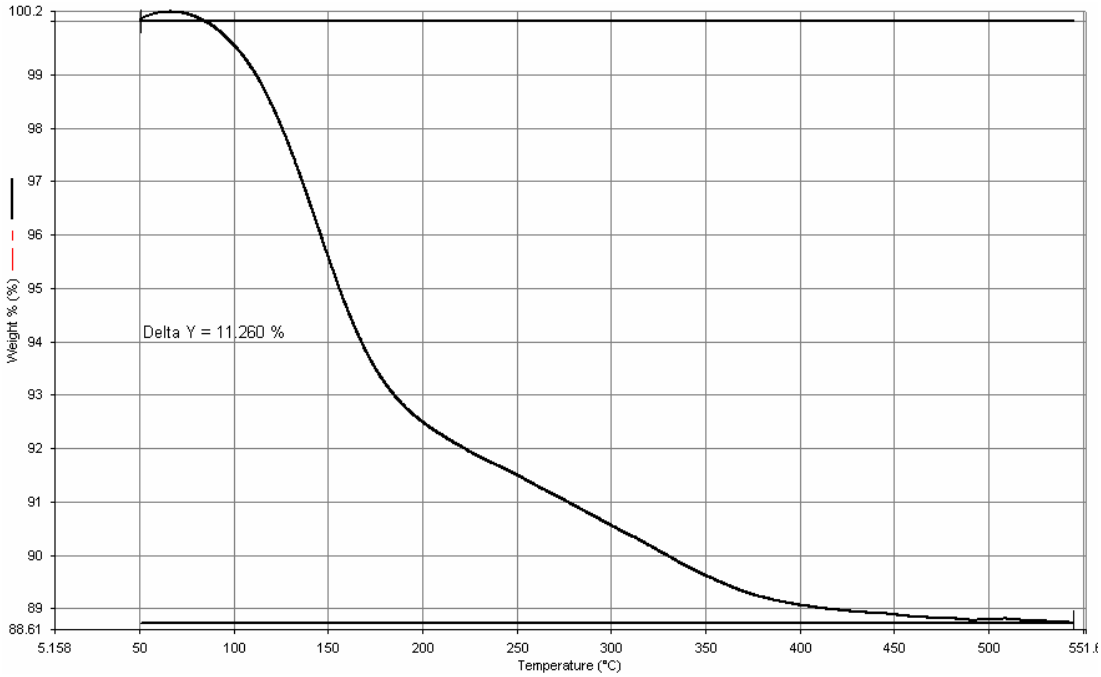
4



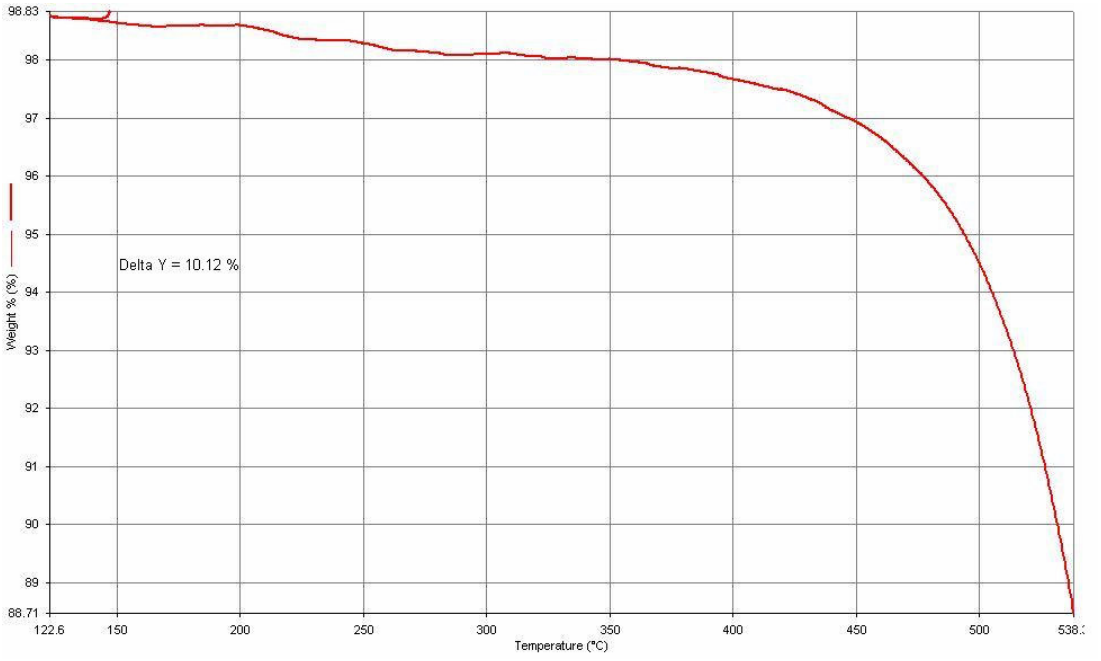
Şekil B.5: %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-mMPD membranının TGA grafiği



Şekil B.6: Saf 6FDA-ODA membranının TGA grafiği



Şekil B.7: %20 zeolit 4A katkılı 6FDA-ODA membranının TGA grafiği



Şekil B.8: %20 SAPO-34 katkılı 6FDA-ODA membranının TGA grafiği

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Enver ERPEK

Doğum Yeri ve Tarihi: Kadıköy, 24/02/1984

Adres: Caferağa Mah. Sakız Sok. Moray Apt. No: 2/10

Lisans Üniversite: İstanbul Üniversitesi