

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

**KATKILI MATRİS POLİMERİK MEMBRANLARIN  
HAZIRLANMASI VE GAZ TRANSFER ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**SEVİM OKŞAK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. SENNUR DENİZ**

**İSTANBUL, 2013**

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATKILI MATRİS POLİMERİK MEMBRANLARIN  
HAZIRLANMASI VE GAZ TRANSFER ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

Sevim OKŞAK tarafından hazırlanan tez çalışması 02.08.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Konya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yrd.Doç.Dr. Sennur DENİZ  
Yıldız Teknik Üniversitesi



**Jüri Üyeleri**

Yrd.Doç.Dr. Sennur DENİZ  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Ayfer SARAÇ  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu tez çalışması; YTÜ, BAPK'ın 2012-07-01-YL07 no'lu YÜLAP projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

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

Gaz geçirgenlik ölçümü deneylerinde yardım ve desteği ile beni yalnız bırakmayan sevgili Kimya Müh. Öznur GÜLDİBİ'ne,

SEM analizlerinin yapılmasını sağlayan Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'den Dr. Mustafa İlhan'a,

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

Her zaman manevi desteğiyle bana bu yolda güç veren, motive eden Erdal TOPRAKSEVER'e teşekkür ederim.

TEMMUZ, 2013

Sevim OKŞAK

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	ix
KISALTIMA LİSTESİ .....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xiviv
ÖZET .....	xv
ABSTRACT .....	xvii
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ .....	1
1.1    Literatür Özeti.....	1
1.2    Tezin Amacı.....	3
1.3    Hipotez.....	3
<b>BÖLÜM 2</b>	
MEMBRAN AYIRMA PROSESLERİ .....	6
2.1    Membran Ayırma Proseslerinin Tarihçesi .....	7
2.2    Membranların Sınıflandırılması ve Hazırlanma Yöntemleri .....	8
2.2.1    Gözeneksiz (Yoğun) Simetrik Membranlar .....	9
2.2.2    Asimetrik Membranlar .....	10
2.2.3    Faz Dönüşüm Membranları .....	10
2.2.4    Kompozit Membranlar .....	12
2.3    Membran Modülleri .....	14
2.3.1    Plaka-Çerçeve Modülü .....	14
2.3.2    Spiral Sargı Modülü .....	16
2.3.3    İçi Boş Lif Modülü .....	16
2.3.4    Borusal Modül .....	17
2.3.5    Kapiler Modül .....	18
2.3.6    Membran Modülünün Seçimi .....	19
2.4    Membran Ayırma Proseslerinin Sınıflandırılması .....	21
2.4.1    Mikrofiltrasyon (MF) .....	21

2.4.2	Ultrafiltrasyon (UF).....	22
2.4.3	Nanofiltrasyon (NF) .....	22
2.4.4	Ters Osmoz (RO) .....	23
2.4.5	Gaz Ayırma .....	24
2.4.6	Pervaporasyon (PV).....	25
2.4.7	Buhar Permeasyonu (VP).....	26
2.4.8	Elektrodializ (ED) .....	27
2.4.9	Membran Kontaktörler .....	28
2.4.10	Membran Biyoreaktörler (MBR).....	30
2.4.11	Membran Distilasyonu .....	32

## BÖLÜM 3

MEMBRAN GAZ AYIRMA PROSESLERİ.....	34
3.1 Gaz Ayırmada Kullanılan Polimerik Membranlar.....	34
3.2 Poli(Eter Eter Keton) (PEEK).....	37
3.2.1 Sülfolanmış Poli(Eter Eter Keton) (S-PEEK) .....	38
3.2.2 Modifiye Poli(Eter Eter Keton) (PEEK-WC).....	41
3.3 Poli(Eter İmid) (PEI) .....	44
3.4 Poli(Fenil Sülfon) (PPSf).....	46
3.5 Polimer-İnorganik Nanokompozit Gaz Ayırma Membranları ve Nano Dolgu Malzemeleri .....	49
3.5.1 Çözeltide Karıştırma.....	52
3.5.2 Yerinde Polimerizasyon .....	52
3.5.3 Sol-Jel Yöntemi .....	53
3.6 Endüstriyel Gaz Ayırma Uygulamaları .....	53
3.6.1 H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> Ayırma.....	55
3.6.2 Oksijen Zenginleştirme .....	56
3.6.3 O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> Ayırma .....	57

## BÖLÜM 4

MEMBRANLARDA GAZ TAŞINIMI.....	58
4.1 Temel Prensipler .....	60
4.2 Transfer Parametreleri .....	63
4.2.1 Geçirgenlik Katsayısı (P) .....	63
4.2.2 Çözünürlük Katsayısı (S) .....	64
4.2.3 Difüzyon Katsayısı (D).....	66
4.3 Kauçuksu Polimerlerde Gaz Geçişi .....	68
4.3.1 Sorpsiyon .....	68
4.3.2 Difüzyon .....	68
4.3.3 Gaz Karışımı Sorpsiyonu .....	68
4.3.4 Gaz Karışımı Difüzyonu.....	68
4.4 Camsı Polimerlerde Gaz Geçişi .....	69
4.4.1 Kararsız Davranış .....	69
4.4.2 Sorpsiyon .....	73
4.4.3 Difüzyon .....	76
4.4.4 Gaz Karışımı Sorpsiyonu .....	79
4.4.5 Gaz Karışımı Difüzyonu.....	80

4.5	Kristalin Polimerlerde Gaz Geçişi .....	82
4.5.1	Yarı Kristalin Polimerler .....	82
4.5.1.1	Sorpsiyon .....	82
4.5.1.2	Difüzyon.....	83
4.5.2	Sıvı Kristalin Polimerler .....	84
4.5.2.1	Sorpsiyon .....	84
4.5.2.2	Difüzyon.....	84
4.6	Operasyon Koşullarının Polimer Geçirgenliğine Etkisi .....	85
4.6.1	Sıcaklığın Geçirgenliğe Etkileri .....	85
4.6.1.1	Sorpsiyon .....	85
4.6.1.2	Difüzyon.....	86
4.6.2	Basınç ve Konsantrasyonun Geçirgenliğe Etkileri.....	87
4.6.2.1	Sorpsiyon .....	88
4.6.2.2	Difüzyon.....	89
4.6.3	Plastikleştirme .....	90
4.6.4	Katkılı Membranlarda Gaz Taşınımı (Maxwell).....	92

## BÖLÜM 5

GAZ GEÇİRGENLİK ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ VE HESAPLAMALARI.....		94
5.1	Kayıp Hacim Yöntemi .....	95
5.2	Sürekli Akış Yöntemi .....	95
5.3	Sabit Hacim Yöntemi.....	95
5.4	Gravimetrik Yöntem .....	96
5.5	Sorpsiyon Yöntemi .....	96
5.5.1	Deneysel Teknikler.....	96
5.5.2	Hesaplamalar .....	99
5.6	İntegral Geçirgenlik Yöntemi .....	102
5.6.1	Deneysel Teknikler.....	102
5.6.2	Hesaplamalar .....	103
5.7	Diferansiyel Geçirgenlik Yöntemi.....	108
5.7.1	Deneysel Teknikler.....	108
5.7.2	Hesaplamalar .....	108
5.8	Gaz Karışımı Geçirgenliği .....	110
5.8.1	Kütle Spektroskopisi: Tanımlayıcı .....	111
5.8.2	Gaz Kromatografisi: Seçici Dedektör .....	111
5.8.3	Gaz Karışımı Sorpsiyon Ölçümleri .....	113
5.8.3.1	Deneysel Teknik .....	113
5.8.3.2	Hesaplamalar.....	114
5.8.4	Gaz Karışımı İntegral Geçirgenlik Deneyleri.....	115
5.8.4.1	Deneysel Teknik .....	115
5.8.4.2	Hesaplamalar.....	115
5.8.5	Gaz Karışımı Diferansiyel Geçirgenlik Deneyleri .....	115
5.8.5.1	Deneysel Teknik .....	115
5.8.5.2	Hesaplamalar.....	116

## BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		118
--------------------------	--	-----

6.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	119	
6.2	Kullanılan Cihazlar .....	119	
6.3	Membranların Hazırlanması .....	121	
6.3.1	Poli(Eter Eter Keton)'un Sülfonasyonu .....	121	
6.3.2	SPEEK/PEI, SPEEK/PPSf ve PPSf/PEI Membranların Hazırlanması .....	121	
6.3.3	PPSf/PEI/Silika Esaslı Membranların Hazırlanması.....	122	
6.4	Gaz Geçirgenlik Ölçümü .....	122	
6.5	Membran Karakterizasyonu.....	124	
<b>BÖLÜM 7</b>			
<b>DENEYSEL SONUÇLAR .....</b>			<b>125</b>
7.1	Membran Karakterizasyonu.....	125	
7.1.1	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) .....	125	
7.2	Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları .....	129	
7.2.1	PEEK Aptiv® 1000 ve 2000 Serisi Membranların Gaz Geçirgenlik Ölçüm sonuçları .....	129	
7.2.2	PPSf/PEI Karışım Membranların Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları .....	133	
7.2.3	PPSf/PEI/Silika Karışım Membranların Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları .....	136	
7.2.4	Robeson'un Üst Sınır İlişkisi .....	142	
<b>BÖLÜM 8</b>			
<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>			<b>146</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>			<b>149</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>			<b>154</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

$\sigma_t$	Çekme dayanımı
$S$	Çözünürlük katsayısı
$J$	Difüzyonel akı
$C'_H$	Doygunluk katsayısı
$\phi_i$	Fugasite katsayısı
$D$	Gaz difüzyon katsayısı
$\Delta H_{\text{cond}}$	Gazın yoğuşma entalpisi
$E_p$	Geçirgenliğin aktivasyon enerjisi
$f_i$	$i$ komponentinin fugasitesi
$C$	Konsantrasyon
$\gamma$	Konsantrasyon katsayısı
$\beta$	Sıkıştırılabilirlik
$\Delta H_s$	Sorpsiyon entalpisi
$\alpha$	Termal genleşme katsayısı
$E$	Young modülü

## KISALTMA LİSTESİ

---

ED	Elektrodiyaliz
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FFV	Fraksiyonel Serbest Hacim
GC	Gaz Kromatografisi
GE	General Elektrik
MI	Matrimid
MBR	Membran Biyoreaktör
MD	Membran Distilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
MMMs	Karışım Matris Membranlar
NF	Nanofiltrasyon
NMP	N-Metil Prolidon
PV	Pervaporasyon
PDMS	Poli(dimetil siloksilan)
PEEK	Poli(eter eter keton)
PEG	Poli(etilen glikol)
PEI	Poli(eter imid)
PES	Poli(eter sülfon)
PPSf	Poli(fenil sülfon)
PI	Poliimid
PC	Polikarbonat
PSA	Pressure Sweeping Adsorption
PEM	Proton Değişimli Membran
RO	Ters Osmoz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SA	Selüloz Asetat
SRNF	Solvent Dayanımlı Nanofiltrasyon
S-PEEK	Sülfolanmış Poli (eter eter keton)
TGA	Termogravimetrik Analiz
TOC	Toplam Organik Bileşenler
UF	Ultrafiltrasyon
VP	Buhar Permeasyonu
VOC	Uçucu Organik Bileşenler
XRD	X Işımları Difraksiyonu

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi ..... 9
Şekil 2. 2	Faz dönüşümü yoluyla sentezlenen polimer kompozit bir membranın kesit alanına ait elektron mikrografı ve şematik çizimi ..... 11
Şekil 2. 3	Kompozit bir membranın kesit görünümü ..... 13
Şekil 2. 4	Seçicilik ve geçirgenlik grafiği ..... 13
Şekil 2. 5	Plaka-çerçeve modülünün şematik gösterimi ve endüstriyel ölçekte plaka-çerçeve modülü ..... 15
Şekil 2. 6	Spiral sargı membran modülünün; (a) şematik ve (b) kesit gösterimi ..... 16
Şekil 2. 7	(a) Tipik bir içi boş lif modülü (b) Tek bir lifin kesit görünümü..... 17
Şekil 2. 8	Endüstriyel ölçekte içi boş lif modülü ..... 17
Şekil 2. 9	(a) Borusal modül ve (b) ultrafiltrasyon borusal modül tasarımları ..... 18
Şekil 2. 10	Kapiler membran modülünün kesit görünümü ve şematik gösterimi ..... 19
Şekil 2. 11	Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki ..... 21
Şekil 2. 12	Ultrafiltrasyon işlemi ..... 22
Şekil 2. 13	Nanofiltrasyon işlemi ..... 23
Şekil 2. 14	Normal ozmoz işlemi ile ters ozmoz işlemi arasındaki fark ..... 23
Şekil 2. 15	Ters ozmoz işleminin gerçekleştirildiği spiral sargı modülü ..... 24
Şekil 2. 16	Ters ozmoz işlemi ile suyun arıtılması ..... 24
Şekil 2. 17	Gaz karışımının membran yardımı ile ayrılması ..... 25
Şekil 2. 18	Bir gaz karışımından azotun membran prosesiyle ayrılması ..... 25
Şekil 2. 19	Bir pervaporasyon düzeneği ..... 26
Şekil 2. 20	Buhar permeasyonu düzeneğinin şematik gösterimi ..... 27
Şekil 2. 21	(a) Elektrodializ işlemi yük dağılımı (b) Elektrodializ ünitesinin elemanları..... 28
Şekil 2. 22	Bir Liqui-Cel Extra Flow membran kontaktörünün şematik gösterimi ..... 29
Şekil 2. 23	Endüstriyel ölçekte membran kontaktörler ..... 30
Şekil 2. 24	Membran biyoreaktör şeması ..... 31
Şekil 2. 25	Geleneksel biyolojik arıtma ve MBR sisteminin karşılaştırılması ..... 32
Şekil 3. 1	Membranların yapılarına göre sınıflandırması ..... 34
Şekil 3. 2	PEEK'in kimyasal yapısı ..... 37
Şekil 3. 3	S-PEEK'in kimyasal yapısı ..... 39
Şekil 3. 4	Sülfolanmış monomerin sentezi ..... 40
Şekil 3. 5	S-PEEK'in kondezasyon yoluyla hazırlanması ..... 40
Şekil 3. 6	PEEK-WC'nin kimyasal yapısı ..... 42
Şekil 3. 7	Poli(eterimid)'in kimyasal yapısı ..... 44
Şekil 3. 8	PEI membranın (a) yüzey ve (b) kesit alanının SEM görüntüleri ..... 45

Şekil 3. 9	(a) Poli(sülfon)'un ( $T_g$ : 190°C), (b) poli(etersülfon)'un ( $T_g$ :220°C), (c) poli(fenilsülfon)'un ( $T_g$ :220°C) kimyasal yapısı.....	47
Şekil 3. 10	(a) Kovalent bağlarla bağlanan polimer ve inorganik fazların yapısal gösterimi (b) Van der Waals ya da hidrojen bağları ile bağlanan polimer ve inorganik fazların yapısal gösterimi.....	50
Şekil 4. 1	Membran boyunca gaz transferinin şematik gösterimi.....	61
Şekil 4. 2	Polimerik membranlar yoluyla gaz transferi sırasında gaz konsantrasyonunun geçirgenliğe bağımlılığı.....	88
Şekil 4. 3	Polimer membranlarda gaz sorpsiyonu sırasında gözlenen sorpsiyon izotermelerinin tipik şekilleri.....	88
Şekil 4. 4	Polimerik membranlar yoluyla gaz transferi için difüzyon katsayılarının konsantrasyona bağımlılığının tipik şekilleri.....	90
Şekil 5. 1	Polimerin gaz transfer özelliklerini ölçmek için kullanılan genel deneysel yöntemlerin şematik gösterimi.....	96
Şekil 5. 2	Polimerlerde gaz sorpsiyon ölçümü için kullanılan ikili dönüştürücü (transducer) barometrik tekniğinin şematik diyagramı.....	98
Şekil 5. 3	Tipik geçirgenlik ve time-lag eğrisi.....	104
Şekil 5. 4	Polimerlerdeki gaz karışımı sorpsiyon ölçümlerinde kullanılan gaz karışımı sorpsiyon cihazının şematik gösterimi.....	114
Şekil 6.1	(a) PEEK ve (b) Sülfolanmış S-PEEK polimerleri.....	121
Şekil 6.2	Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi.....	123
Şekil 6.3	Membran hücresi.....	123
Şekil 6.4	Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi.....	124
Şekil 7. 1	PPSf/PEI membranların kesit yüzeylerinin SEM fotoğrafları: (a) PEI, (b) PPSf/PEI-25, (c) PPSf/PEI-50, (d) PPSf/PEI-75 ve (e) PPSf.....	125
Şekil 7. 2	Silika katkılı PPSf/PEI-75 membranlarının kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PPSf/PEI-75, (b) PPSf/PEI-75-1, (c) PPSf/PEI-75-5, (d) PPSf/PEI-75-10.....	126
Şekil 7. 3	PPSf/PEI-25 membranlarına silika eklenerek hazırlanan membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PPSf/PEI-25, (b) PPSf/PEI-25-1, (c) PPSf/PEI-25-10.....	127
Şekil 7. 4	PPSf/PEI-50 membranlarına silika eklenerek hazırlanan membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PPSf/PEI-50, (b) PPSf/PEI-50-1, (c) PPSf/PEI-50-5.....	127
Şekil 7. 5	SPEEK/PPSf membranların kesit yüzeylerinin SEM fotoğrafları: (a) SPEEK; (b) SPEEK/PPSf-25; (c) SPEEK/PPSf-50 ve (d) PPSf.....	128
Şekil 7. 6	SPEEK/PEI membranların kesit yüzeylerinin SEM fotoğrafları: (a) SPEEK; (b) SPEEK/PEI-25; (c) SPEEK/PEI-50 ve (d) PEI.....	128
Şekil 7. 7	PEEK Aquiv®1000 ve 2000 serisi membranların kalınlıklarına göre gaz geçirgenlik deneyleri.....	132
Şekil 7. 8	PPSf/PEI karışım membranların bileşimi ile gaz geçirgenliklerinin değişimi.....	135
Şekil 7. 9	PPSf/PEI karışım membranların CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ve H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> seçicilik değerleri.....	136
Şekil 7. 10	PPSf/PEI/Silika nanokompozit membranların silika hacim yüzdesi ile rölatif gaz geçirgenliklerinin değişimi.....	139
Şekil 7. 11	PPSf/PEI/Silika membranlarının H <sub>2</sub> gazı için rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi.....	140

Şekil 7. 12 PPSf/PEI/Silika membranlarının CH <sub>4</sub> gazı için rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi .....	141
Şekil 7. 13 PPSf/PEI/Silika membranlarının CO <sub>2</sub> gazı için rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi .....	141
Şekil 7. 14 PPSf/PEI/Silika membranların CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ayırma performanslarının Robeson'un üst sınır çizgisine göre değerlendirilmesi .....	143
Şekil 7. 15 PPSf/PEI/Silika membranların H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ayırma performanslarının Robeson'un üst sınır çizgisine göre değerlendirilmesi .....	144
Şekil 7. 16 PPSf/PEI/Silika membranların H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ayırma performanslarının Robeson'un üst sınır çizgisine göre değerlendirilmesi .....	144

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri ..... 6
Çizelge 2. 2	En önemli membran ayırma yöntemleri için tercih edilen modül tasarımları ..... 14
Çizelge 2. 3	Membran modüllerinin avantaj/dezavantaj ve kullanıldığı prosesler ..... 20
Çizelge 3. 1	Gaz ayırma membranları için materyaller..... 35
Çizelge 3. 2	Polimerik membranların CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ayırma performansları ..... 35
Çizelge 3. 3	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ayırma için farklı tiplerdeki membranların kıyaslanması ..... 37
Çizelge 3. 4	Poli(eter eter keton) (PEEK)'un özellikleri..... 38
Çizelge 3. 5	Poli(eter imid)'in özellikleri..... 44
Çizelge 3. 6	PSf/PEI-%20+silika içeriği ile silika hibrit membranların numune isimleri ve özellikleri ..... 51
Çizelge 3. 7	PSf/PEI-%20+silika membranların saf gaz ve gaz karışımı için seçicilik sonuçları ..... 51
Çizelge 3. 8	Membran gaz ayırma proseslerinin başlıca uygulama alanları ..... 54
Çizelge 4. 1	Membran ayırma için çeşitli transfer modelleri ..... 58
Çizelge 5. 1	Gaz karışımı taşınım çalışması için çeşitli deneysel düzenekler ..... 117
Çizelge 6. 1	Membran hazırlamada kullanılan kimyasal maddelerin yapı ve özellikleri ..... 120
Çizelge 6. 2	Hazırlanan membranların bileşimi ..... 122
Çizelge 7. 1	PEEK Aptiv <sup>®</sup> 1000 ve 2000 serisi membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları..... 130
Çizelge 7. 2	PEEK Aptiv <sup>®</sup> 1000 ve 2000 serisi membranların seçicilikleri ..... 131
Çizelge 7. 3	PEEK Aptiv <sup>®</sup> 1000 ve 2000 serisi membranların difüzyon katsayıları..... 131
Çizelge 7. 4	PEEK Aptiv <sup>®</sup> 1000 ve 2000 serisi membranların çözünürlük katsayıları..... 132
Çizelge 7.5	PPSf/PEI karışım membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri ..... 134
Çizelge 7.6	PPSf/PEI membranların difüzyon ve çözünürlük katsayıları..... 134
Çizelge 7.7	PPSf/PEI/Silika membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri ..... 137
Çizelge 7.8	PPSf/PEI/Silika membranların difüzyon ve çözünürlük katsayıları ..... 138

**KATKILI MATRİS POLİMERİK MEMBRANLARIN  
HAZIRLANMASI VE GAZ TRANSFER ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

Sevim OKŞAK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Son yıllarda membran teknolojisinin gelişimi ve kullanım alanının artması ile birlikte, üstün özelliklere sahip membran malzemelerinin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmıştır. Membran materyalinin uygulama alanları ters osmoz, filtrasyon, diyaliz, pervaporasyon ve gaz ayırmadır. Son on yılda, gaz ayırma işlemlerinde polimerik membranların ekonomik, rahat ve etkili şekilde kullanımı büyük ölçüde artmaktadır. Havadan azot ve oksijen zenginleştirme, azot, karbon monoksit ve metan karışımlarından hidrojenin alınması, doğal gazdan karbon dioksitin uzaklaştırılması ve havadan uçucu organik bileşenlerin uzaklaştırılması için polimer membranların ticari kullanımları yaygın şekilde rapor edilmektedir. Bu uygulamalarda polimerik membranlar, yüksek akılar ve çok iyi seçicilikleri ile güvenle kullanılmaktadır.

Membran yapımında kullanılmak üzere materyaller seçilirken geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin yüksek, mekanik, ısı ve kimyasal dayanımının istenen düzeyde olması ve seçilen materyalin işlenebilirlik özelliğine sahip olması gerekmektedir. Materyalin seçiciliği en önemli ölçüt olurken başarılı ve ticari olarak kullanılabilir olması da diğer bir önemli ölçüttür. Membran araştırmalarında seçilen materyaller için bu kriterlerin sağlanması amaçlanmaktadır. Bu nedenle, üstün özelliklere sahip polimerik malzemelerin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmaktadır. Yüksek seçicilik ve geçirgenlik elde etmenin bir diğer yolu da polimer matrisine silika gibi nano boyutlu katkı maddeleri eklemek ya da polietilen glikol (PEG) gibi ikinci bir polimeri ana polimer matrisine ekleyerek karışım membran matrisi oluşturmaktır. Son yıllarda buna

benzer çalışmalar yapılarak membran malzemelerinin ayırma özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır.

Bu tez çalışmasında, yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip gaz ayırma membranları hazırlanmış ve gaz ayırma performansları incelenmiştir. İlk olarak farklı kalınlıklardaki ticari olarak temin edilen Poli(etereter keton) (PEEK) Aptiv® filmlerinin H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları için seçicilikleri ve geçirgenlikleri incelenmiştir. PEEK polimerinin sülfonasyonu yapılarak sülfolanmış PEEK (S-PEEK) membranları hazırlanmıştır. S-PEEK polimerine poli(fenilsülfon) (PPSf) eklenerek S-PEEK/PPSf, poli(eterimid) (PEI) eklenerek S-PEEK/PEI ve PPSf/PEI membranları hazırlanmıştır. PPSf/PEI membranların H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gaz geçirgenlikleri ölçülmüştür ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilikleri belirlenmiştir. Bunun yanında, PPSf/PEI membranlarının gaz ayırma özelliklerini geliştirmek amacıyla hidrofobik yüzey fonksiyonallitesi bulunan silika nanopartikülleri eklenerek PPSf/PEI/silika nanokompozit membranları hazırlanmıştır. PPSf/PEI/silika nanokompozit membranların gaz ayırma özellikleri ve morfolojik yapısı saf PPSf, PEI ve PPSf/PEI membranları ile karşılaştırılmıştır. Silika katkısının membranların gaz ayırma özelliklerine etkisi incelenmiştir.

PPSf/PEI membranların ve silika nanopartikülleri katılarak hazırlanan nanokompozit PPSf/PEI/Silika membranların morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Poli(eter eter ketone) (PEEK), Poli(fenil sülfon) (PPSf), Poli(eterimid) (PEI), gaz ayırma membranları, katkılı matris polimerik membranlar

## ABSTRACT

---

# PREPARATION OF MIXED MATRIX POLIMERIC MEMBRANES AND INVESTIGATION OF THEIR GAS TRANSPORT PROPERTIES

Sevim OKŞAK

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Sennur DENİZ

In recent years, with developing of membrane technology and increasing of usage area, researches about producing materials that have excellent properties gain important. The usage area of membrane material is filtration, reverse osmosis, dialyze, pervaporation and gas separation. Recent ten years, effective, economic and comfortable application of polymeric membranes is increased widely. Enrichment nitrogen and oxygen from air, separation of hydrogen from nitrogen, carbon monoxide and methane mixer, removing carbon dioxide from natural gas and removing volatile compounds from air are wide applications for commercial applications of polymer membranes. In these applications, polymer membranes are used with high fluxes and excellent selectivities confidently.

Permeability and selectivity properties of materials must be high, their mechanical, thermal and chemical resistance must be at desired level and chosen material must be processable when selecting materials for membrane making. Although, selectivity of material is the most important criteria, commercially availability is another important criteria. In membrane researches, providing these criterias is aimed for chosen materials. For this reason, studies about production of polimeric materials that have superior properties have been gaining importance. Another way to obtain high selectivity and permeability properties is adding nano dimensional additives like silica or forming mixed membrane matrix by adding second polimer to main polimer matrix

like Polyethyleneglycol (PEG). In the recent years, similar studies have focused on developing separation properties of membrane materials.

In this study, gas separation membranes that have high selectivity and permeability were prepared and their gas separation performances were investigated. Initially, selectivity and permeability properties of poly ether ether ketone (PEEK) Aptiv films were investigated for H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> pure gases. Sulfonated PEEK membranes (S-PEEK) were prepared by sulfonating PEEK polymer. S-PEEK/PPSf, S-PEEK/PEI and PPSf/PEI membranes were prepared. Gas transport and morphology properties of PPSf/PEI membranes were investigated. Besides, silica nanoparticles were added to poly(etherimide) (PEI) and poly(phenylsulfone) (PPSf) polymer matrix for developing gas separation properties. Gas separation and morphology properties of prepared PEI/PPSf/Silica composite membranes were compared with pure PEI, pure PPSf and PPSf/PEI membranes. Effects of silica on membrane gas separation properties were investigated.

Morphologies of PPSf/PEI membranes and PPSf/PEI/Silica nanocomposite membranes that were prepared by adding silica nanoparticles were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM).

**Keywords:** Poly (ether ether ketone) (PEEK), Poly (phenyl sulfone) (PPSf), Poly (ether imide) (PEI), gas separation membranes, mixed-matrix polimeric membranes

#### 1.1 Literatür Özeti

Doğalgaz, çöp gazı, biyogaz ve CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub>'ün diğer gaz karışımlarından CO<sub>2</sub> gazının seçici uzaklaştırılması teknolojilerinin gelişmesi üzerine daha yüksek verimlilik ve düşük üretim maliyeti ile kapsamlı çalışmalar sonuçlandırılmıştır. Mevcut durumda, basınç salınımlı adsorpsiyon, amin absorpsiyon ve kriyojenik ayırma teknolojilerini içeren ticari olarak kullanılabilir CO<sub>2</sub> ayırma teknolojileri bulunmaktadır ancak bu teknolojiler yüksek enerji gerektirmektedir. Buna karşılık, gaz ayırma ve saflaştırma işlemi için membran teknolojileri diğer ayırma prosesleri ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde yüksek enerji verimliliği ve düşük maliyetleri ile dünyanın dikkatini çekmektedir (Basu vd. [1]).

Gaz karışımlarını ayırmada kullanılan membranların performansı yüksek derecede kullanılan polimerik malzemenin yapısal fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Polimer membran malzemesi seçilirken dikkate alınması gereken en önemli özellikler: (1) gaz geçirgenlik ve seçicilik katsayıları, (2) mekanik dayanım, (3) camsı geçiş sıcaklığı, (4) plastikleşme kritik basıncı, (5) malzeme uygunluğu ve işlenebilirliği ve (6) maliyet. Genel olarak, gaz ayırma membranlarının hazırlanması için endüstriyel düzeyde kullanılan polimerik malzemeler bütün bu kriterlere kesinlikle ve eş zamanlı olarak uymaz (Kapandaitakis ve Koops [2]). Gaz ayırma için en yaygın olarak kullanılan ticari polimerler fenil grupları bulunan polisülfon (PSf), polietersülfon (PES) ve aromatik poliimid (PI). PSf ve PES iyi derecede dayanım, geçirgenlik, seçicilik, yüksek plastikleşme kritik basıncı ve düşük maliyete sahip yüksek performanslı mühendislik polimerleridir. Matrimid<sup>®</sup> 5218 (MI) gibi PI polimerleri termal açıdan kararlı, gaz geçirgenlikleri ve seçicilikleriyle birlikte iyi mekanik özelliklere sahiptir [3], [4].

Polimerik gaz ayırma membranlarının prensibi seçici çözeltileri ve yoğun polimerik matris içindeki farklı gaz türlerinin difüzyonuna dayanır. Bir gazın taşınım özellikleri sıcaklık, basınç gibi deneysel koşullara ilaveten temel olarak polimerin cinsine dayanır (Chung vd.[5]). Yüksek gaz geçirgenliğine sahip polimerler düşük seçiciliğe sahiptir, kimyasal ve plastikleştirme dayanımına sahip malzemeler çok pahalı olup işleme zorudur. İkili ya da üçlü karışımlar halinde farklı malzemelerin özelliklerini kombine etmek için polimer karışım metodlarına karşı bu bir itici güçtür (Jansen vd.[6]).

Karışık matris malzemeler (MMMs) homojen şekilde içine işleyen polimerik ve inorganik parça matrislerinden oluşan, gelecekteki uygulamalar için potansiyele sahip gelişmekte olan yeni bir membran türüdür. Orijinal polimerik membranlar ile karşılaştırıldığında, elde edilem karışık matris malzemeler için membran esnekliğinde önemsiz kayıplarla birlikte ayırma özelliklerinde belirgin bir iyileşme beklenmektedir. Yaklaşık bir on yıl için, gözenekli zeolitler, karbon moleküler elekler ve gözeneksiz silika gibi inorganik parçacıkların birleşimi gaz ayırma membranlarının performanslarını geliştirmek amacıyla hazırlanmıştır (Ahn vd.[7]).

Jansen ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada, modifiye polietereketon olan PEEK-WC'nin bir seri yüksek akıllı asimetric membranları kuru-yaş faz dönüşüm metodu ile hazırlanmıştır. Membranların performansı  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , He ve  $CO_2$  gazları için gaz geçirgenliği ve seçiciliği açısından test edilmiştir. Delik kusurlarını kapatmak için membranlar seyreltik silikon çözeltisi ile kaplanmıştır. Bu yüzden membranlar yaklaşık 35 nm'a kadar olan zar tabaka kalınlığı ile hazırlanmıştır ve seçiciliği benzer kalın yoğun PEEK-WC membranların seçiciliğinden bir dereceye kadar daha iyidir. En iyi membranın  $CO_2$  geçirgenliği  $0.187m^3/(m^2.h.bar)$  (69 GPU),  $O_2$  geçirgenliği  $0.038m^3/(m^2.h.bar)$  (14 GPU),  $CO_2/CH_4$  ve  $O_2/N_2$  seçiciliği sırasıyla 32 ve 6.4 olarak bulunmuştur ve bu membranın günümüzdeki ticari membranlar ile yarışabilir olduğunu belirlemişlerdir [6].

Chung ve arkadaşları,  $H_2/N_2$ ,  $O_2/N_2$ , He/ $N_2$  ve  $CO_2/CH_4$  gazlarının ayrılmasını araştırmışlardır. Ayrıca polietersülfonun (PES) sülfonasyonundaki artışın artan bir seçilim fakat azalan bir gaz geçirgenliği ile sonuçlandığını bulmuşlardır. Karşıt iyonların etkisini ayrıntılı olarak incelemişler ve Zn formunun  $H^+$ ,  $Mg^{2+}$  ve  $Ag^+$  membran formları ile karşılaştırıldığında en yüksek  $O_2/N_2$  ve  $CO_2/CH_4$  seçiciliğini fakat en düşük gaz geçirgenliğini gösterdiğini bulmuşlardır [5].

Kapantaidakis ve Koops'un yaptığı bir çalışmada üç farklı bileşim için (örneğin; PES/PI: 80/20, 50/50 ve 20/80 ağırlık %) polietersülfon (PES) ve poliimid Matrimid 5218 (PI) karışımlarından oluşan içi boş lif gaz ayırma membranları hazırlamışlardır. CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> geçirgenlik hızları değişken basınç yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Silikon kauçuk çözeltisi ile kaplandıktan sonra geliştirilmiş içi boş lifler oda sıcaklığında 31-60 gaz ayırma birimi (GPU) arasında değişen bir CO<sub>2</sub> geçirgenliği sergilemişlerdir [2].

Ahn ve arkadaşları gözeneksiz dumalı silika nanopartikülleri içeren polisülfondan (PSf) hazırladıkları karışım matris membranların gaz geçirgenlik özelliklerini araştırmışlardır. Hidrojen, helyum, oksijen, azot, metan ve karbondioksit gaz geçirgenlikleri silika hacim fraksiyonunun bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür, difüzyon ve çözünürlük katsayıları time-lag yöntemi ile belirlenmiştir. Saf PSf membrana kıyasla O<sub>2</sub> geçirgenliği yaklaşık 4 kat ve CH<sub>4</sub> geçirgenliği yaklaşık 5 kat daha fazla bulunmuştur [7].

## 1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı; gaz ayırmada kullanılacak yüksek seçiciliğe ve geçirgenliğe sahip membranların hazırlanmasıdır. Bu amaca uygun olarak öncelikle farklı polimerik malzemeler ile simetrik ve çok ince ayırıcı tabakaya sahip asimetric membranlar hazırlanmıştır. Bunun yanında kaplama endüstrisinde film olarak kullanılan PEEK Aptiv<sup>®</sup> membranların gaz ayırmada kullanılabilirliğini analiz etmek amacı ile geçirgenlik ve seçicilik değerlerini ölçülmüştür.

## 1.3 Hipotez

Endüstride pek çok proses ürününün karışım olduğu düşünülürse, ayırma işlemlerinin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkar. 1970'lerde yaşanan enerji krizi pek çok alanda olduğu gibi ayırma teknolojisinde de daha az enerji harcanarak gerçekleştirilebilen yöntemlere başvurulması yönünde çalışmaları hızlandırmıştır. Bunun doğal bir sonucu olarak membran teknolojisi son yıllarda çok hızlı bir ilerleme göstermiştir. Membranlarla yapılan ayırma işlemlerinde genel olarak faz değişimine gerek olmadığı ve çok yüksek sıcaklıklarda çalışmadığı için enerji gereksinimi, distilasyon ve evaporasyon gibi klasik proseslere oranla daha azdır. Membran teknolojisi, tuzlu sulardan içme suyu eldesinde kimya sanayinde oldukça sık rastlanan azeotrop karışımların ayrılmasında, havadan oksijen ve azot ayrılmasında, atık suların

temizlenmesinde ve baca gazlarından kükürdioksitin giderilmesi gibi alanlarda yaygınlaşmaya devam ederek ayırma endüstrisinde başarı ile kullanılmaktadır.

Membran esaslı gaz ayırma esas olarak konsantrasyon farkına dayanan bir prosestir. Belirli bir basınçta, bir gaz karışımı belirli bir besleme debisinde membran içinden geçirilirken geçirgenliği yüksek bileşen (permeat veya geçen akım) membranın daha düşük basınçlı tarafına geçerken, diğer bileşen (retentat) yüksek basınçlı tarafta kalacaktır. Genel olarak seçici membranlar içindeki gaz ve buhar taşınımı dört mekanizma ile gerçekleşir: 1- Knudsen difüzyonu, 2- Yüzey difüzyonu ile seçici yüzey adsorpsiyonu, 3- Ultramikrogözenekli moleküler elek mekanizması ve 4- Çözünme - difüzyon mekanizması.

Günümüzde kullanılan gaz ayırma membranlarının çoğu çözünme-difüzyon prensibine göre ayırma yaparlar. Bu membranlarda gaz önce membran yüzeyi boyunca adsorplanır, yani malzeme içinde çözünür. Daha sonra adsorplanan gaz bir konsantrasyon gradyenti boyunca membran kesitinde difüze olur ve en sonunda membranın ürün tarafından desorplanır. Dolayısıyla kütle transfer hızının, membranın iki tarafı arasındaki konsantrasyon farkına bağlı olduğu çözünme difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanır: 1- Gaz moleküllerinin polimer tarafından seçici adsorpsiyonu (çözünürlük), 2- Çözünmüş gaz moleküllerinin membran kesiti boyunca hareketliliği (difüzyon). Çözünme-difüzyon tipi membranlarda hem yüksek seçicilik hem de yüksek geçirgenlik gösteren polimerler mevcut değildir. Genellikle yüksek geçirgenlik gösteren polimerler düşük seçicilik gösterirken, yüksek seçicilik gösteren polimerler düşük geçirgenlik gösterirler. Yoğun polimerik membranların gaz geçirgenlikleri polimerin kauçuğumsu veya camsı oluşuna göre değişir. Polimerin hangi fazda olduğu, polimer malzemesinin camsı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) bağlıdır. Camsı polimerler gaz ayırmada kauçuksu polimerlerden daha yüksek bir seçicilik gösterirken düşük geçirgenlik özelliğine sahiptirler. 25 yıldan daha fazla bir zamanda, birçok polimerlerin gaz ayırma özellikleri ölçülmüş ve araştırmaların büyük bir kısmı, ilk jenerasyon polimerlerden daha yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahip polimerlere yönelmiştir. Robeson, yoğun bir literatür çalışması sonucunda endüstriyel olarak ayrılması önemli olan  $O_2$ ,  $CO_2$ , vb. gaz karışımlarının geçirgenlik dataalarını grafiğe geçirerek bu gaz çiftlerinin geçirgenlik/seçicilik ilişkisini ortaya çıkaran grafikler elde etmiştir. Çeşitli camsı veya kauçuksu polimerleri içeren membranlarla hazırlanan bu grafikleri bir üst sınır doğrusu ile tanımlamış ve mevcut polimerik membranların bu üst sınır doğrusunun altında

seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu grafiklere göre, bir polimerik membranın seçiciliği yüksekse geçirgenliği düşük, geçirgenliği yüksekse seçiciliği düşük olmaktadır (Robeson, [8]).

**MEMBRAN AYIRMA PROSESLERİ**

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayırma göre, gözeneksiz membranlar ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir. Membran prosesleri distilasyon gibi geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte hibrid olarak kullanılabilen, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma prosesleridir (Dinçer ve Salt [9]).

Çizelge 2.1 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri (Dinçer ve Salt [9])

<i>Membran Prosesi</i>	<i>Ayırma Potansiyeli</i>	<i>İtici Kuvvet</i>	<b>Tercihen Geçen Bileşen</b>
Ters Osmoz	Sulu düşük $M_w$ çözelti, sulu organik çözelti	Basınç Farkı $\leq 100$ bar	Çözücü
Ultrafiltrasyon	Makromoleküler çözeltiler, emülsiyonlar	Basınç Farkı $\leq 10$ bar	Çözücü
Mikrofiltrasyon	Süspansiyonlar, Emülsiyonlar	Basınç Farkı $\leq 5$ bar	Sürekli faz

Çizelge 2.1 (devamı) Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri

<i>Membran Prosesi</i>	<i>Ayırma Potansiyeli</i>	<i>İtici Kuvvet</i>	<b>Tercihen Geçen Bileşen</b>
Gaz Permeasyonu	Gaz karışımları	Basınç Farkı $\leq 80$ bar	Tercihen geçen

	Gaz- buhar karışımları		komponent
Pervaporasyon	Organik karışımlar		
	Su-organik karışımları	Kısmi basınç farkı	Tercihen geçen komponent
Sıvı Membranlar	Sulu veya sulu organik çöz., düşük MW sulu çöz., sulu çözeltilerde metal iyonları	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Ozmoz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Diyaliz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen iyonlar
Elektrodiyaliz	Sulu çözeltiler	Elektrik alanı	Çözünen iyonlar

## 2.1 Membran Ayırma Proseslerinin Tarihçesi

Membranlar kullanılarak karışımları ayırma işlemi ilk olarak 1748 yılında Fransız Abbe Nollet tarafından gerçekleştirilmiştir. Nollet şarap fıçısının ağzını hayvan derisiyle kapladıktan sonra suya daldırmıştır ve osmozu keşfetmiştir (Dalgakıran [10]).

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

yapısında seçiciliğin düşmesine neden olan iğne deliği şeklinde gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir (Dalgakıran [10]).

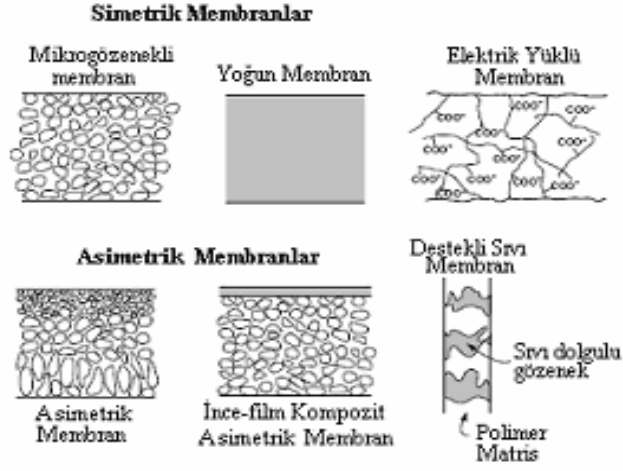
Loeb ve Sourirajan'ın 1960'ların başında hazırladığı asimetrik selüloz asetat ters ozmos membranları ilk olarak 1970 yılında gaz ayırmada kullanılmıştır. 1970'lerin ortalarında Union Carbide tarafından çok katmanlı membranlar geliştirilerek membran yapısında oluşan iğne deliği şeklindeki kusurlar giderilmiştir. Membran, mikro gözenekli bir yapı üzerinde 1000 Å kalınlığında ayırıcı katman oluşturmak üzere birden fazla katman lamine edilerek hazırlanmıştır. Bu membranlar teknik olarak başarılı olmasına rağmen küçük çapta tıp amaçlı oksijence zenginleştirilmiş hava üniteleri dışında kullanılamamıştır. Bunun nedeni de söz konusu membran hazırlama prosesinin büyük ölçekli ticari uygulamaya uygun olmamasıdır. 1980'lerde Monsanto "kompozit direnç" veya "yüzey kusurları kapatılmış" kavramını ortaya atmıştır ve ilk olarak silikon kauçuk ile kaplanmış polisülfon içi boş lif (hollow fiber) membranlar üzerinde denenmiştir. Bu membranlar amonyak akımlarından hidrojen ayırmada kullanılmıştır (Dalgakıran [10]).

## **2.2 Membranlarının Sınıflandırılması ve Hazırlanma Yöntemleri**

Membranlar çok farklı kimyasal doğaya sahip olabilmelerine rağmen genel olarak beş gruba ayrılabilirler;

- Mikrogözenekli
- Homojen
- İyon değiştirici
- Asimetrik
- Kompozit

Başlıca membran tipleri Şekil 2.1' de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi (Demirciyeva, [11])

Gaz ayırmada kullanılacak bir membranın yapısında bazı özellikler bulunmalıdır. Bu özellikler: Ayırıcı tabaka gaz akışını çözünme-difüzyon mekanizması ile kontrol edebilmeli ve film yapısında zayıf bölgeler ve delikler şeklinde kusurlar bulunmamalıdır. Ayrıca tabaka membran verimini arttıracak kadar kalın, yeterli akışı sağlayacak kadar da ince olmalıdır. Bu bir optimizasyon gerektirir, ince filmlerin basınca dayanıklılığı destek yapısıyla çözümlenebilir. Ancak desteğin yüksek basınçlarda yeterli mekanik dayanıklılığa sahip olması kadar gaz geçişine direnç göstermemesi de önemlidir. Bu tip özelliklere sahip membranlar pek çok yöntemle çeşitli malzemelerden hazırlanabilirler (Demirciyeva, [11]). Gaz ayırmada en yaygın kullanılan iki tip membran vardır:

- 1- Yoğun simetrik membranlar
- 2- Asimetrik membranlar

### 2.2.1 Gözeneksiz (Yoğun) Simetrik Membranlar

Gözeneksiz membranlar yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Bu tip membranlar boyunca taşınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır. Yoğun membranlar, permeantların basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir film den oluşur. Karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzivite ve çözünürlükleriyle belirlenen

göreceli geçiş hızlarıyla ilişkilidir. Birçok gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranı yoğun membrandır (Dinçer ve Salt, [9]).

Yoğun membranlar, film hazırlama için kullanılan yöntemlerden herhangi biriyle hazırlanabilir. Bunlar; eriyik ekstrüzyonu, basınçla kalıplama ve çözelti dökümüdür. Çoğunlukla polimer çözeltisinin cam tabaka veya sıvı yüzeyi üzerine yayıldıktan sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilirler. Bu membranların makroskopik tipi düz bir film şeklinde, ince duvarlı ama geniş çaplı tüp şeklinde olabilir (Dinçer ve Salt, [9]).

### **2.2.2 Asimetrik Membranlar**

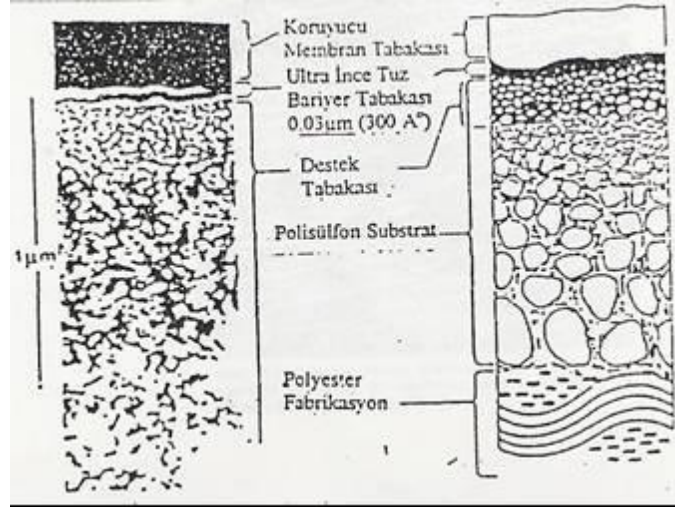
Asimetrik terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetrik veya kompozit asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir. İntegral asimetrik membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır (Pinto vd. [12]).

Bu tip membranlar, ince yoğun bir tabaka ve kalın bir makrogözenekli substrat üreten faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanabilir. Asimetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazırlanabileceği dört yöntem vardır: kuru, yaş, ısı ve polimer katkılı yöntemler. Bu yöntemlerin tümü ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelere çözücünün uzaklaştırılması asimetrik membranın makrogözenekli yapısını oluşturan boşluklar meydana getirir. Faz dönüşümü; membran çözeltisinin termodinamik olarak kararsız hale gelmesine ve sonuçta faz ayrımına gitmesine neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık değişimiyle (ısı katkısı) sağlanır (Dinçer ve Salt, [9]).

### **2.2.3 Faz Dönüşüm Membranları**

Membran teknolojisi ticari anlamda asimetrik selüloz asetat membranların Loeb ve Sourirajan tarafından bulunmasıyla çekici hale gelmiştir. Doğal polimer selülozun bir türevi olan selüloz asetat (SA), membran malzemesi olarak kullanılmıştır. 1950'lerin sonunda Loeb ve Sourirajan, SA membranların hazırlanması için faz dönüşümü metodunu geliştirmişlerdir. Şekil 2.2'de bu metot ile elde edilen bir membranın kesit alanının elektron mikrofrafı ve çizimi görülmektedir. Bu metotta, esterin bir çözücünde çözünmesiyle elde edilen viskoz çözelti, ince bir tabaka halinde cam üzerine

dökülmekte ve ester, filmin üst yüzeyinin soğuk suyla teması sonucu katılaşmaktadır (Alkan, [13]).



Şekil 2.2 Faz dönüşümü yoluyla sentezlenen polimer kompozit bir membranın kesit alanına ait elektron mikrofrafı ve şematik çizimi (Alkan, [13]).

Faz dönüşüm membranları polimer çözeltilerden hazırlanan gözeneksiz ve belli bir şekilde boşluk hacmine sahip membranlardır. Polimer çözeltilerden gözeneksiz membranların hazırlanması tamamen çözücü buharlaştırılmasına dayanır. Faz dönüşüm prosesinde polimer çözeltisi iki faz içerisinde çöktürülür. Birincisi membran matrisini oluşturan polimerce zengin faz, diğeri ise membran gözenegini oluşturan polimerce zayıf çözücü fazıdır. Faz dönüşüm metodunun işlem basamakları şunlardır:

- 1-Viskoz homojen polimer çözeltilerinin hazırlanması
- 2-Polimer çözeltisi filminin dökümü
- 3-Çözücünün kısmen buharlaştırılması
- 4-Polimer çökeltmesi
- 5-Tavlama işlemi (Evcin ve Tutkun, [14]).

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

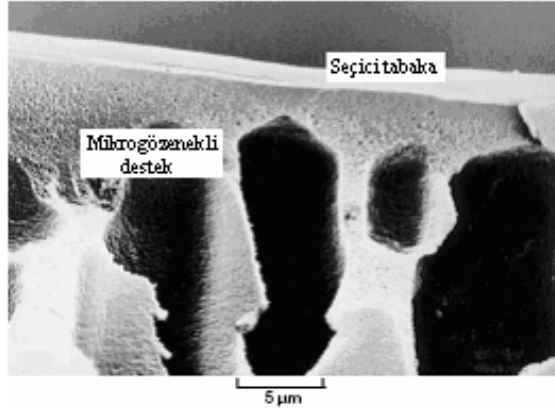
- a. Yaş döküm / Yaş faz dönüşümü
- b. Kuru döküm / Yaş faz dönüşümü
- c. Kuru döküm / Kuru faz dönüşümü
- d. Kuru döküm / Kuru-yaş faz dönüşümü

Ticari olarak kullanılan en yaygın gaz ayırma membranları kuru döküm yaş faz dönüşümü yöntemi ile hazırlanmaktadır. Çözünme-difüzyon prensibine göre ayırma yapan membran yapıları da genellikle yaş döküm prosesine göre hazırlanırlar. Kuru faz dönüşüm membranlarından daha yüksek akı veren ilk ters ozmos membranları yaş faz dönüşüm yöntemi ile yapıldığından bu yana asimetrik membran çalışmaları artmıştır. Kuru ve yaş faz dönüşüm tekniklerinin kombinasyonu, membran oluşumunun çalışıldığı ilk yıllardan beri kullanılmaktadır. Ancak, son zamanlarda bu yöntemle istenilen şartlara uygun gaz ayırma membranlarının üretilmesine kadar bu konuda pek fazla çalışma yapılmamıştır (Dalgakıran, [10]).

Hidrofobik polimerler gaz ayırmaya daha elverişlidirler. Üstün gaz ayırma özelliklerine sahip olan bu hidrofobik yüksek performanslı membran polimerlerine başlıca örnek olarak polisülfon verilebilir. Polisülfon yaş faz dönüşüm yöntemi ile hazırlanan polimerlerden üzerinde en çok çalışılanlardan biridir. Yaş faz dönüşüm yönteminde, oluşturulan film çözücü olmayan sıvı banyosuna daldırıldıktan sonra alttaki destek yapısının ani oluşumu ya birkaç saniyeden yarım dakikaya kadar varan bir gecikmeli proses ile ya da ani bir ayrışma prosesi ile meydana gelir (Dalgakıran, [10]).

#### **2.2.4 Kompozit Membranlar**

Asimetrik membranın genel yapısı ince bir ayırıcı tabaka ve bir gözenekli destekten oluşur. İnce tabaka ve destek tabakasının aynı polimerik malzemedan aynı hazırlama işlemi sonunda hazırlanmasında faz dönüşüm teknikleri kullanılmaktadır. Oysa ayırıcı tabaka ve gözenekli destek ayrı iki malzemedan farklı yöntemlerle ayrı ayrı hazırlanırsa elde edilen membran kompozit membran olarak adlandırılır. Seçicilik ve geçirgenlikle kimyasal ve ısı kararlılık göz önüne alındığında kompozit membranların avatajı optimum bir membran performansı elde etmek için her bir tabakasının diğerlerinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir. Destek tabakası genellikle faz dönüşüm yöntemi ile elde edilir (Demirciyeva, [11]).

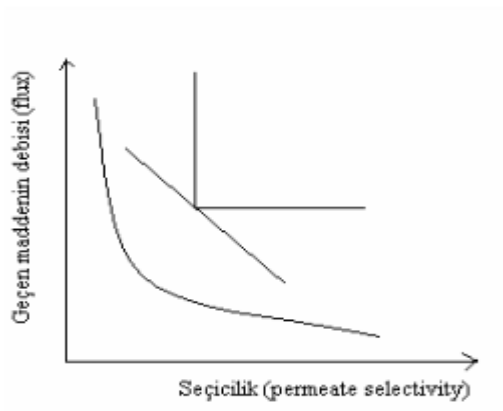


Şekil 2.3 Kompozit bir membranın kesit görünümü (Dinçer ve Salt, [9]).

Değişik tekniklerle elde edilen kompozit membranların gaz ayırmada en çok kullanılan şekli ara yüzey kompozit membranlarıdır. Ara yüzey polimerizasyon ile gözenekli bir taşıyıcı üzerinde ince bir film oluşturulabilir. Bu yöntemle iki karışmayan çözücünün ara yüzeyinde iki çok reaktif monomer (veya bir yarı polimer) arasında bir polimerizasyon reaksiyonu meydana gelir (Demirciyeva, [11]).

Günümüzde seçiciliği düşürmeden yüksek geçirgenliğe sahip (hem seçiciliği hem de geçirgenliği yükseltmek amacıyla) kompozit membranlar veya farklı polimer membranlar üretilmektedir. Non-porozu poroz bir materyalin üzerine ince bir film şeklinde kaplayarak kompozit membranlar oluşturulmaktadır. İnce ve non-poroz membran olursa gaz geçişi artar. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi membranlarda aranan iki özellik vardır:

- 1-Seçicilik yüksek olmalı.
- 2-Madde transferi yüksek olmalı.



Şekil 2.4 Seçicilik ve geçirgenlik grafiği (Demirciyeva, [11])

## 2.3 Membran Modülleri

Membranların modül olarak adlandırılan cihazlara yerleştirilmesi gereklidir. Membran modülleri; kapiler, içi boş lif, levha-çerçeve, spiral sargı ve borsal olarak hazırlanabilirler. Spiral sargı ve içi boş lif modüller en çok kullanılanlarıdır. Levha-çerçeve modüller filtre pres prensibinden esinlenerek oluşturulmuştur. Spiral sargı membranlar birim hacim başına yüksek bir membran alanı verir. Borulu ısı değiştiricilere benzer şekilde imal edilen içi boş lif modüllerde en iyi alan hacim oranına ulaşılmaktadır. Değişik membran ayırma yöntemleri için tercih edilen modül tasarımları Çizelge 2.2’de verilmiştir:

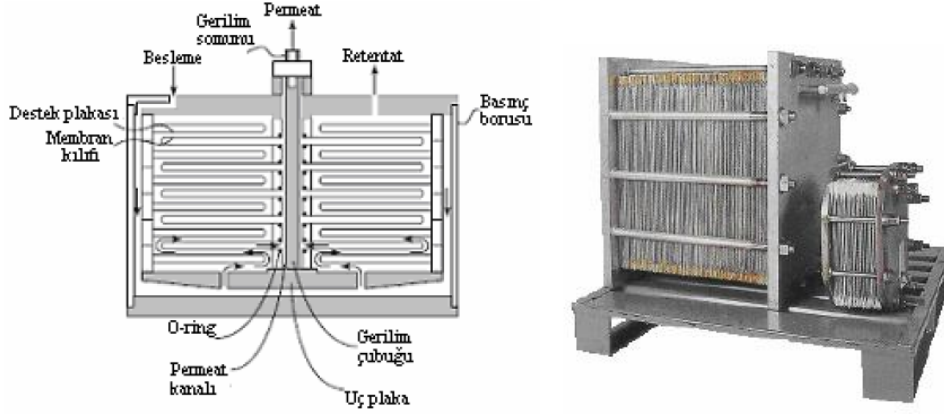
Çizelge 2.2 En önemli membran ayırma yöntemleri için tercih edilen modül tasarımları (Salt, [15])

<i>Modül Tipi</i>	<i>Ayrma Yöntemi</i>
Kapiler	UF, MF
İçi Boş Lif	RO, GP, PV
Levha-Çerçeve	PV, UF, ED
Spiral Sargı	RO, PV, GP
Borsal	UF, MF

Membranların uygulama alanları genişledikçe mümkün olduğunca kaliteli operasyon ve kapital maliyet kaygılarını karşılayacak optimize ürünü elde etme çalışmaları hız kazanmıştır (Salt, [15]).

### 2.3.1 Plaka-Çerçeve Modülü

Bu modülde membranların besleme yüzeyleri birbirine bakacak şekilde iki membran arasına plaka yerleştirilir. Plaka-çerçeve modülleri küçük ölçekli uygulamalar için geliştirilmiştir, ancak alternatifleriyle karşılaştırıldığında pahalıdır. Her bir plaka için gerekli olan contalardan meydana gelen sızıntılar ciddi bir problemdir. Günümüzde sadece ED ve PV uygulamalarında ve sınırlı sayıda RO ve UF sistemlerinde kullanılmaktadır (Salt, [15]).



Şekil 2.5 Plaka-çerçeve modülünün şematik gösterimi ve endüstriyel ölçekte plaka-çerçeve modülü (Salt, [15])

Plaka-çerçeve modülü ilk endüstriyel membran uygulamalarında kullanılan düz tabaka modüllerinin günümüzdeki uyarlamasıdır. Bu modülde bir dizi membran, plakalar arasına besleme yüzeyleri birbirine bakacak ve plakalar arasında akış kanalı bırakacak biçimde(sandviç tasarım) yerleştirilmiştir.

Plaka-çerçeve modülleri 100'e varan sayıda membran içerirler. Bu membranlar destek vazifesi gören gözenekli ve akışa karşı çok az direnç gösteren bir 0,5-1 mm kalınlığında levhalara bağlıdır. Destek tabakası olarak hem esnek hem de sert malzemeler kullanılabilir. Membranların bu şekilde yerleştirilmesi ile paketlenme yoğunluğunun yüksek olması sağlanır. Besleme tüm membran yüzeyini kaplayacak şekilde modül içinde içeriye ve dışarı doğru akar. Permeat ise her destek tabakasından ayrı ayrı toplanır.

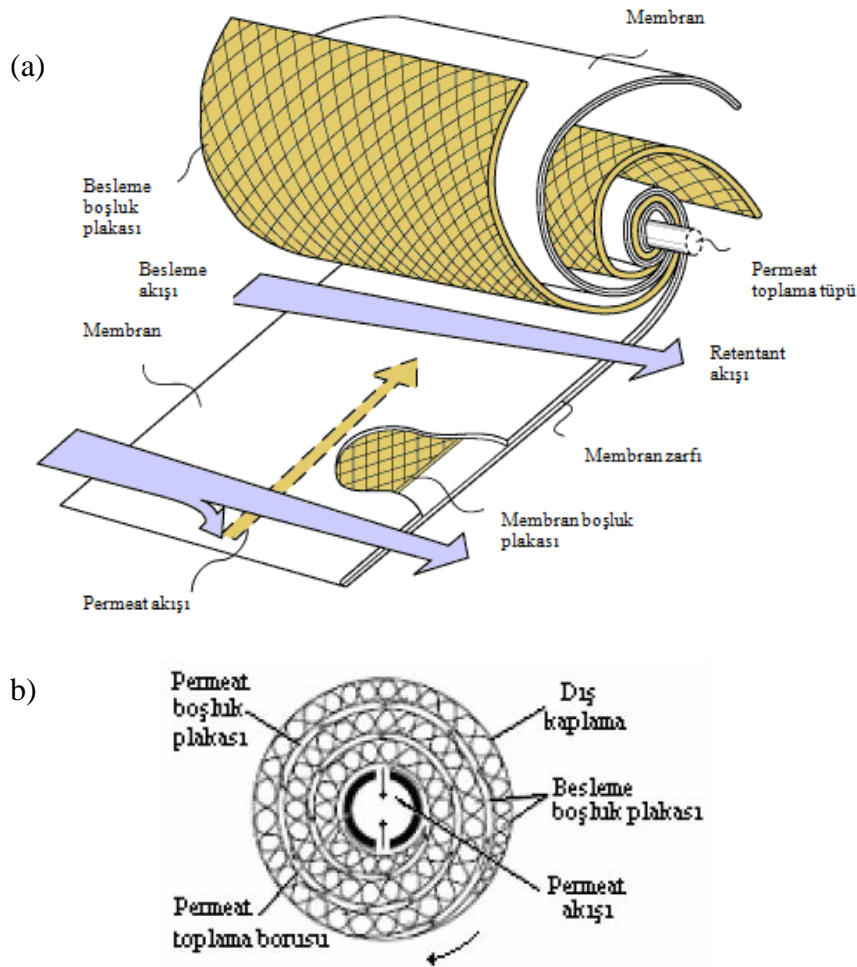
Bu modül tipi gaz ayırma dışındaki tüm membran proseslerinde uygulama alanı bulmaktadır; ancak en yaygın uygulaması elektrodializ hücresi kullanılan proseslerdir. Plaka-çerçeve modüllerinde membran maliyeti tüm modülün maliyetine oranla minimum seviyededir. Bu da modülün ekonomik açıdan çok da kullanışlı olmadığını göstergesidir (Salt, [15]).

Bu modülün en karakteristik yönü yapısı gereği hasar gören ve/veya kirlenen membranı bulmanın, sökmenin ve tekrar yerleştirmenin kolay ancak biraz zaman alıcı olmasıdır. Özellikle küçük ölçekli ancak yüksek besleme kapasiteli uygulamalarda (örneğin ilaç sanayisinde) oldukça kullanışlıdır.

### 2.3.2 Spiral Sargı Modülü

Spiral-sargı modülünün başlıca uygulaması RO'dur. Spiral-sargı modüller, iç gözenekli permeat toplama tüpü etrafına düz tabaka membranlar, ara plakalar (spacer) ve gözenekli tabakaların sandviçlenmesiyle oluşturulur. Permeat, toplama tüpüne radyal olarak akarken, besleme ara plakalar tarafından oluşturulan kanallarda (sandviç boyunca) aksel olarak akar (Salt, [15]).

Spiral sargı diğer membran modülleri ile karşılaştırıldığında karmaşık tasarımı ile ayrılır. Maliyetini düşük olmasından ve şişmeye karşı önemli ölçüde direnç göstermesinden dolayı gıda üretimi vb. birçok uygulamada bu modül tipi tercih edilir.

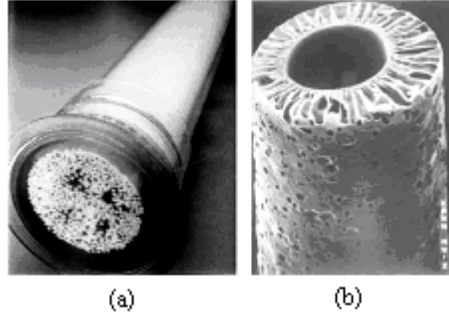


Şekil 2.6 Spiral sargı membran modülünün; (a) şematik ve (b) kesit görünümü [16]

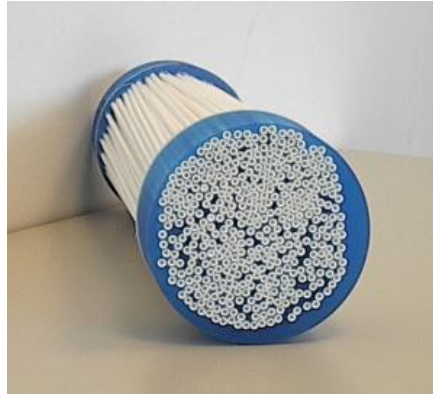
### 2.3.3 İçi Boş Lif Modülü

Tipik bir içi boş lifin iç çapı 50 µm, dış çapı ise 100-200 µm aralığındadır. Besleme sıvısı liflerin dışından gönderilmektedir. Bu çap aralığındaki liflerden hazırlanan

modüller çoğunlukla yüksek basınçlı gaz ayırmalarında ve ticari RO uygulamalarında, 200-500 µm aralığındaki çapa sahip liflerden oluşan içi boş lif modülleri ise düşük basınçlı gaz ayırmaları ve UF uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak, lif çapı 200 µm'den daha büyükse besleme liflerin içinden gönderilmektedir. Tıkanmaya karşı hassas olduklarından besleme akımının nispeten temiz olduğu durumlarda kullanılır. Deniz suyundan saf su eldesinde de bu tip modüller kullanılmaktadır. Bu modüllerdeki membran alanı 0.2-1 m<sup>2</sup> arasındadır. Bu modülün dezavantajı ise bir içi boş lifin küçük deliklerinden geçen akışkanın ilerleyişi sırasında göze çarpan basınç düşüştür. Bu basınç düşüşünü engellemek için gözenek çapını artırmanın yanı sıra modül uzunluğunu kısaltma yoluna gidilebilir. Lif membranlar hassas olduklarından kolayca zarar görebilirler. Fakat temizlik gerektirmezler ve herhangi bir sisteme kolayca yerleştirilebilirler (Salt ve Dinçer, [9]).



Şekil 2.7 (a) Tipik bir içi boş lif modülü (b) Tek bir lifin kesit görünümü (Salt, [15])



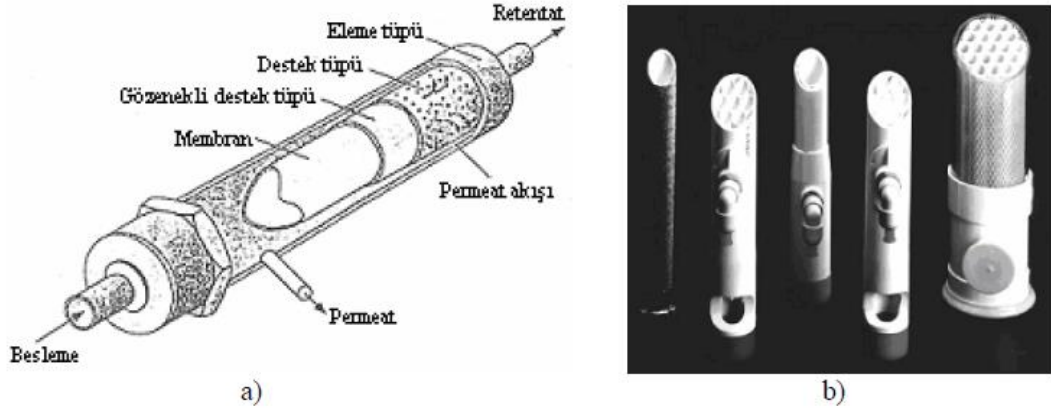
2.8 Endüstriyel ölçekte içi boş lif modülü (Salt, [15])

### 2.3.4 Borusal Modül

Potansiyel kirlilikleri uzaklaştırmak için beslemenin ön muameleye tabi tutulmadığı veya modülün buharla sterilize edilmesi gerektiği bazı durumlarda borusal modüller kullanılır. Bu tip üniteler kolaylıkla temizlenebilir ve buharla sterilize edilebilir;

bununla beraber içi boş lif ve spiral-sargı modülleriyle karşılaştırıldığında basınç kayıpları yüksek, verimlilik düşüktür. Borusal membran modülleri genellikle UF uygulamalarıyla sınırlıdır.

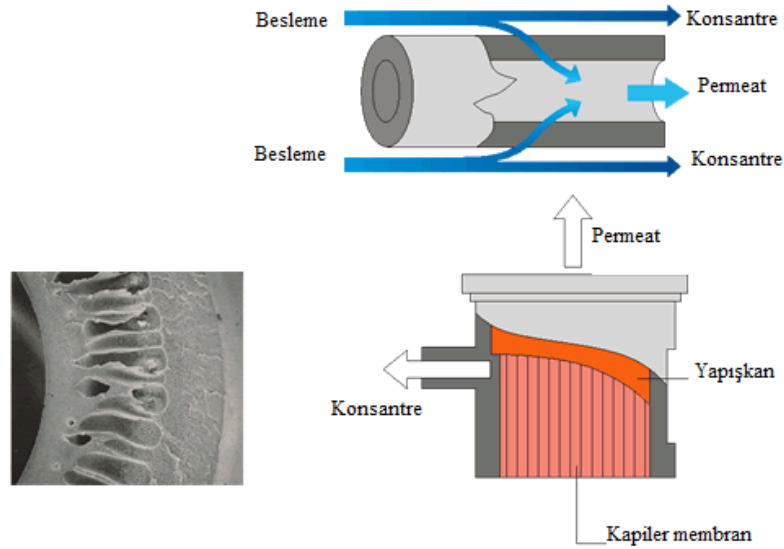
Diğer modüllere nazaran düşük membran yüzey alanı sunmalarına rağmen çok kolay biçimde mekanik olarak temizlenebilirler. Türbülanslı akış ve temizleme kolaylığı sayesinde askıda katı madde konsantrasyonu ve viskozitesi yüksek sıvılarda membran tıkanmadan uzun süre kullanılabilir. Ancak pompalama açısından yüksek enerjiye gereksinim duyduklarından pahalıdırlar ve işletme maliyetleri yüksektir. Bu modül tipleri; beslemenin potansiyel kirliliklerini uzaklaştırmak için ön muamele edilemediği veya modülün buharla sterilize edilmesi gerektiği ufak çaplı uygulamalarda kullanılır (Salt, [15]).



Şekil 2.9 (a) Borusal modül ve (b) ultrafiltrasyon borusal modül tasarımları (Salt, [15])

### 2.3.5 Kapiler Modül

İçi boş lif modüllere benzer yapıdadır. Ancak lif çapları 500-3000  $\mu\text{m}$  aralığındadır ve besleme liflerin içinden gönderilmektedir. UF ve MF uygulamalarında kullanılmaktadır. Bütün işlemlerde proses akımları, gözenekleri tıkayan büyük parçacıkları ve polimerik lifleri bozan veya çözen kimyasalları uzaklaştırmak için ön muameleye tabi tutulmaktadır (Salt ve Dinçer, [9]).



Şekil 2.10 Kapiler membran modülünün kesit görünümü ve şematik gösterimi [17]

### 2.3.6 Membran Modülünün Seçimi

Bir ayırma modülünün verimini etkileyen birçok etken vardır. Bunlardan biri membran malzemesinin kendine özgü geçirgenlik karakteristiği, bir diğeri ise geometrik faktörlerdir. Bir membran sisteminin verimi temel olarak besleme akımının temas ettiği alanla doğru orantılıdır. Burada amaç büyük membran alanlarını küçük bir hacme sığdırarak kısa çalışma süresinde verimli ve ekonomik ürün elde etmektir (Salt, [15]).

Membran modülü seçiminde ayırmanın tipine göre göz önüne alınan en önemli faktörler şunlardır:

- Membran kullanılabilirliği
- Beslemenin nitelikleri (konsantrasyonu, viskozite)
- Maliyeti (kurma ve yenileme)
- Cihazın ve prosesin esnekliği
- Bakım ve temizleme kolaylığı

Çizelge 2.3'te başlıca beş membran modülünün getirdiği avantaj ve dezavantajlar ile birlikte tercih edildiği prosesler gösterilmiştir:

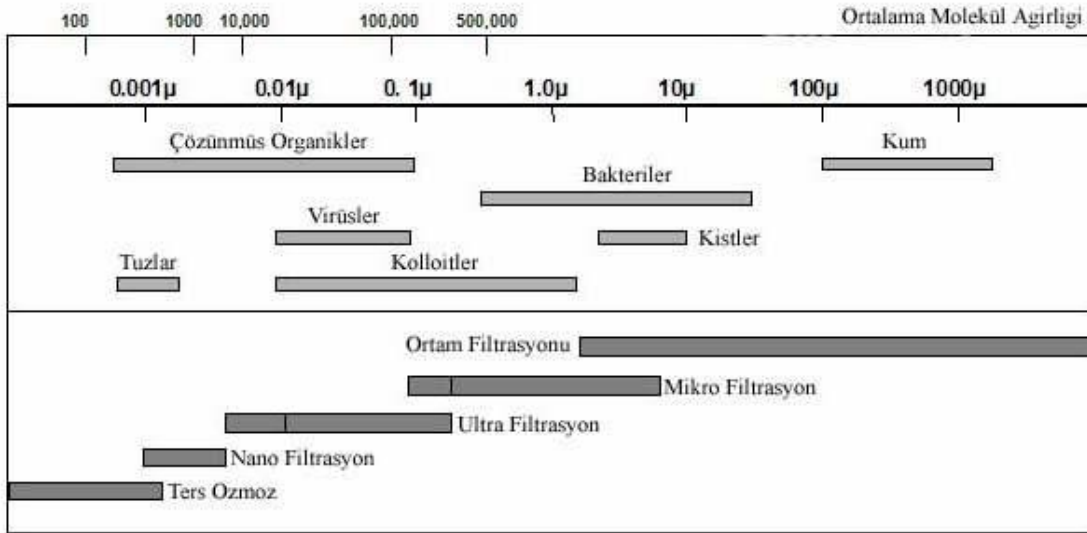
Çizelge 2.3 Membran modüllerinin avantaj/dezavantaj ve kullanıldığı prosesler (Salt, [15])

<i>Membran Modülü</i>	<i>Avantajları</i>	<i>Dezavantajları</i>	<i>Ayırma Prosesi<sup>1</sup></i>
<b>Düz plaka</b>	Geniş membran seçeneği Sökülerek temizlenebilme Düşük enerji gereksinimi	Yüksek maliyet Zaman alıcı membran değişimi	D, ED, MF, UF, PV
<b>Spiral sargı</b>	Düşük alıkoyma zamanı Az yer kaplayan sistem Geniş malzeme seçeneği Geniş yüzey alanı Düşük kapital maliyet	Ölü noktalar içerebilme Geri yıkanamama	RO, NF, GS, UF
<b>İçi boş lif</b>	Az yer kaplayan sistem Düşük sıvı alıkoyma zamanı Düşük kapital maliyet Kolay geri yıkanabilme	Kolay kirlenme Viskoz sistemlere uygun değil Sınırlı sayıda ürün için	GS, HD, UF, MF, RO
<b>Borsal</b>	Asılı parçacık konsantrasyonlu besleme toleransı Newtonian olmayan ve viskoz sıvılarla çalışabilme Mekanik olarak kolayca yıkanabilme	Yüksek enerji gereksinimi Yüksek kapital maliyet Geniş yer gereksinimi Sökülmesi zaman alır Yüksek alıkoyma zamanı	MF, UF, NF, RO
<b>Kapiler</b>	Düşük yatırım ve operasyon maliyeti İyi akış kontrolü Ters akış ile kolay yıkanabilme	Sınırlı operasyon basıncı Dar ve ince membranlar kolayca tıkanabilir	UF, MF

<sup>1</sup>D: diyaliz, ED: elektrodiyaliz, HD: hemodiyaliz, PV: pervaporasyon, GS: gaz ayırma, RO: ters osmoz, NF: nanofiltrasyon, UF: ultrafiltrasyon, MF: mikrofiltrasyon

## 2.4 Membran Ayırma Proseslerinin Sınıflandırılması

Yapısı ve fonksiyonları farklı olan pek çok membran çeşidi vardır. Şekil 2.11’de gözenek çapı, membran ayırma işlemi ve süzülen maddelerin büyüklüğü arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 2.11 Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki (Köseoğlu, [18])

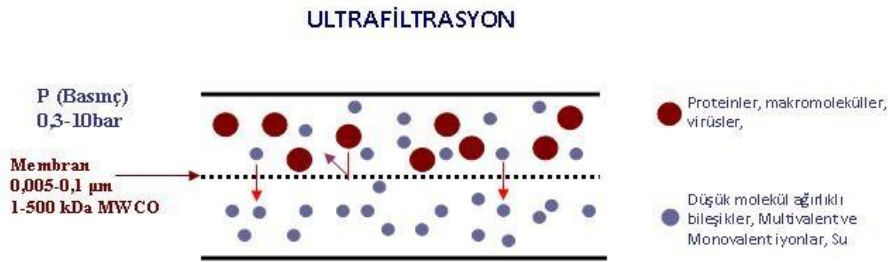
Membran proseslerini proses sırasında uygulanan kuvvetler bakımından inceleyebiliriz. Genelde uygulanan kuvvetler basınç ve elektriksel potansiyel kuvvetlerdir. Bunun yanı sıra membran hava sıyırması ve pervaporasyon gibi kuvvetler de vardır. Ancak bu iki kuvvet ticari anlamda pek önemli değildir (Köseoğlu [18]).

### 2.4.1 Mikrofiltrasyon (MF)

MF’de boyutu 0.1’ den 20 µm’ ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla borusal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF, fermentasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabildiği gibi, kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır ([19], [20], [21]).

### 2.4.2 Ultrafiltrasyon (UF)

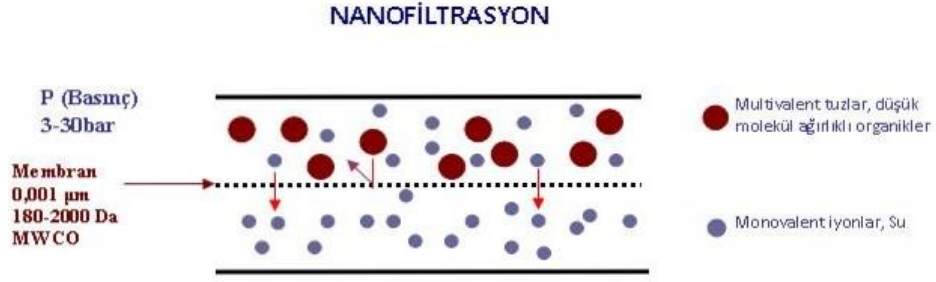
UF membranları, RO membranları için de geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür (0.001-0.1  $\mu\text{m}$ ). Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici güç basınçtır ve 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilebilirler. Genellikle borsal, kapiler ve spiral-sargı modüller kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, koloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılarak saf ürün eldesinde veya ürünün derişiklendirilmesinde kullanılırlar. UF' nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerlendirilmesinde, meyva suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur ([19], [21]).



Şekil 2.12 Ultrafiltrasyon işlemleri [22]

### 2.4.3 Nanofiltrasyon (NF)

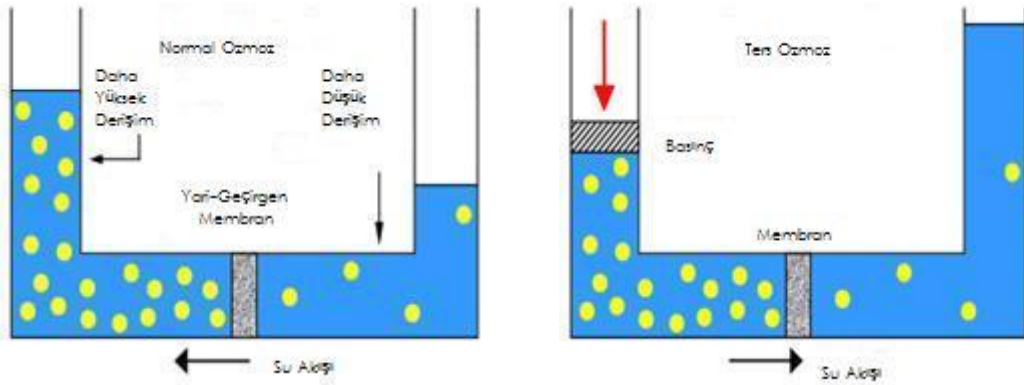
RO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0.002  $\mu\text{m}$ ) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200' den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin (laktöz, sukroz ve gliköz gibi) karışımdan uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran şeker ve bazı çok değerlikli tuzları ( $\text{MgSO}_4$  gibi) tutar, ancak çoğu tek değerlikli tuzu ( $\text{NaCl}$  gibi) geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC (toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. Yaklaşık 1  $\text{m}^3/\text{m}^2$  gün'lük akı için 70 psig' de kullanılabilirler. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır ([19], [21]).



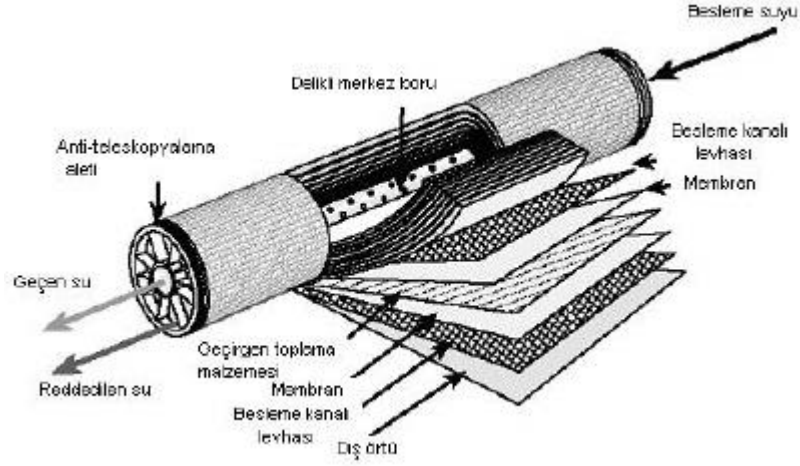
Şekil 2.13 Nanofiltrasyon işlemi [22]

#### 2.4.4 Ters Osmoz (RO)

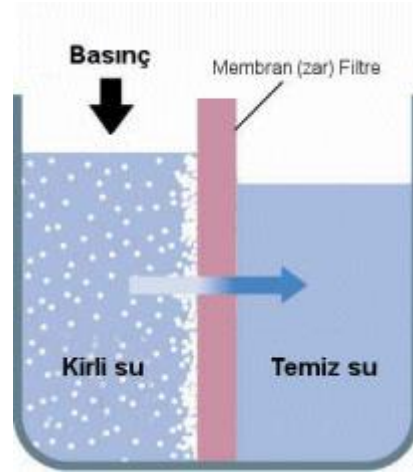
RO prosesi su içinde mevcut çözülmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir. RO membranının gözenek çapı  $<0.001 \mu\text{m}$ ' dir. RO'un en önemli kullanım alanı deniz suyundan içme suyu eldesidir ( $>800$  psig). Prosesin en belirgin özelliği hiçbir faz değişiminin olmamasıdır. Nispeten düşük miktarda enerji gerektiren basınç sürücülü (300-1500 psig) bir procestir. İçi boş lif ve spiral sargı modüller tercih edilir. Ayrıca, gıda işleme ve elektronik endüstrileri için ultrasaf su üretimi, ilaç sektöründe kullanılacak kalitede su eldesi, kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi için su eldesi ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir ([19], [21]).



Şekil 2.14 Normal ozmoz işlemi ile ters ozmoz işlemi arasındaki fark [23]



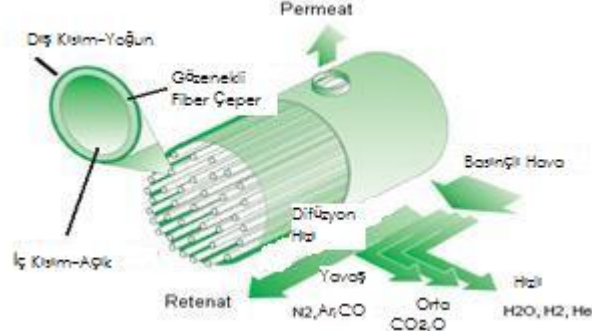
Şekil 2.15 Ters ozmoz işleminin gerçekleştirildiği spiral sargı modülü [24]



Şekil 2.16 Ters ozmoz işlemi ile suyun arıtılması [25]

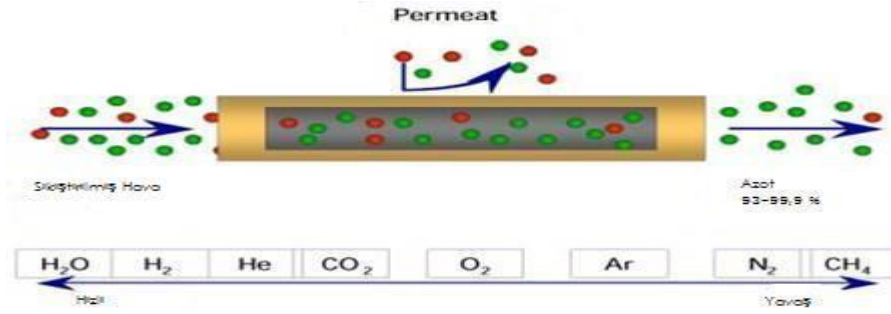
#### 2.4.5 Gaz Ayırma

Bir gazın polimerdeki geçirgenliği, genelde gazın boyutunun küçülmesi ve gazın çözünürlüğünün yükselmesi ile artar. Akı ve seçicilik temelinde membranlar gözenekli, gözeneksiz ve asimetric olarak sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlarla gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Gözeneksiz membranların en büyük avantajı, permeantların boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrılabilmesidir. Asimetric membranlar ise ince bir ayırıcı üst tabaka ve çok daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur (Borchardt [26]).



Şekil 2.17 Gaz karışımının membran yardımı ile ayrılması [27]

Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etilselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{S}$  ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar) veya  $\text{CH}_4$  veya  $\text{NH}_3$ ' den  $\text{H}_2$  ayrılması (polisülfon membranlar) gibi uygulamalar mevcuttur. Kullanılan membran modülleri genellikle içi boş lif ve spiral-sargı modüllerdir. ([20], [28], [29], [30]).



Şekil 2.18 Bir gaz karışımından azotun membran prosesiyle ayrılması [27]

#### 2.4.6 Pervaporasyon (PV)

Pervaporasyon, gelişimine hızla devam eden bir ayırma teknolojisi olup klasik ayırma işlemlerine göre daha az enerji tüketmekte, azeotrop oluşturan sistemler ile ayrılması zor karışımların ayrılmasında yararlı olmaktadır. Ayrıca modüler bir yapıya sahip olması nedeniyle mevcut endüstriyel işlemlere daha kolay uyum sağlayabilmektedir.

Bu teknik; yüksek seçicilik, düşük enerji kullanımı, fiziksel ayırma mekanizması, orta derecede çalışma sıcaklığı, başka kimyasalların kullanılmaması gibi avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca birçok sanayi kolundaki yan akımlardan değerli organik bileşiklerin geri kazanılmasında da yüksek oranda verim elde edilebildiğinden çevre açısından da büyük önem kazanmaktadır ([31], [32], [33]).

PV, prosesinde besleme karışımı, besleme bileşenlerinden birini seçici olarak geçiren membranın bir yüzüyle temas halinde tutulmaktadır. Membranın alt tarafına vakum (vakum pervaporasyonu) veya indirgenmiş basınç (süpürücü gaz pervaporasyonu) uygulanmaktadır. Permeat buharı yoğuşturucuda yoğuşturulur ve ürün akımı olarak geri kazanılır (Richardson vd. [34]). Bileşenin kısmi basıncı denge buhar basıncının altına düştüğünden bileşen membrandan geçer ve bundan dolayı membrandan buhar olarak ayrılır. Ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızıyla orantılıdır ([21], [23]). Bu yüzden PV kaynama noktası yakın olan bileşenlerden oluşan karışımların veya destilasyon veya diğer ayırma işlemleriyle ayrılması güç olan karışımların ayrılmasını mümkün kılar ([33], [35]).

PV, difüzyon kontrollü bir proses olduğu için akı genellikle düşüktür. Bu nedenle membrandan seçici olarak geçen bileşenler beslemede düşük yüzdeli olduğunda daha ekonomik olmaktadır (Shah vd. [36]). PV uygulamaları temiz teknoloji olarak da adlandırılmaktadır ve genel olarak üç kategoriye ayrılabilir:

- i) Organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması,
- ii) Sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması,
- iii) Organik karışımların ayrılması (Smitha vd. [37]).



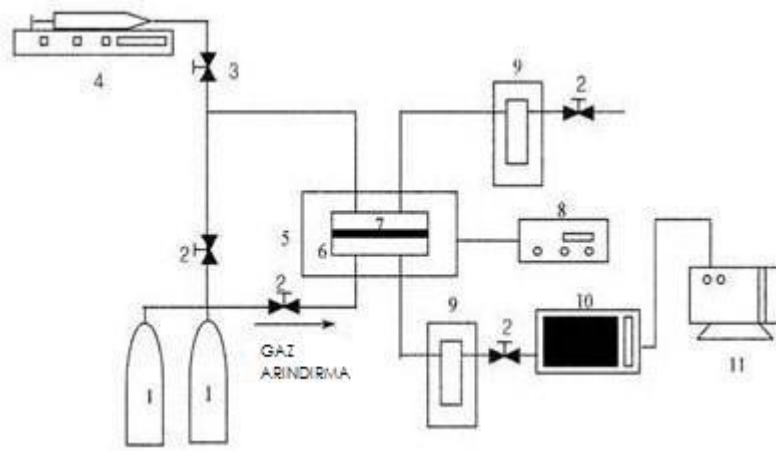
Şekil 2.19 Bir pervaporasyon düzeneği [38]

#### 2.4.7 Buhar Permeasyonu (VP)

VP, sıvı karışımların ayrılması için kullanılan başka bir membran prosesidir. Ayırma verimi, karışımı oluşturan bileşenlerin gözenekli olmayan membran içindeki çözünürlükleri ve membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenir. Besleme akımı membrana doymuş buhar olarak beslenir. Permeat membrandan buhar

olarak alınır ve düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılır. Metanol ve trimetilborat karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak Sulzer Chemtech tarafından geliştirilen ve destilasyon ve buhar permeasyonunu içeren hibrid bir buhar permeasyon prosesinin ticari uygulaması mevcuttur (Jonquières vd. [39]).

Buhar permeasyonda besleme karışımı membranla temas etmeden önce buharlaştırılır ve membran içinde faz değişimi yoktur. Membran boyunca bir sıcaklık düşüşü meydana gelmez. İtici kuvvet besleme ve permeat tarafları arasındaki kısmi buhar basıncı farkıdır. Alkol, ester, eter ve keton gibi çözücülerden suyun ayrılmasında uygulanabilmektedir (Ishikawa ve Chiang, [40]).

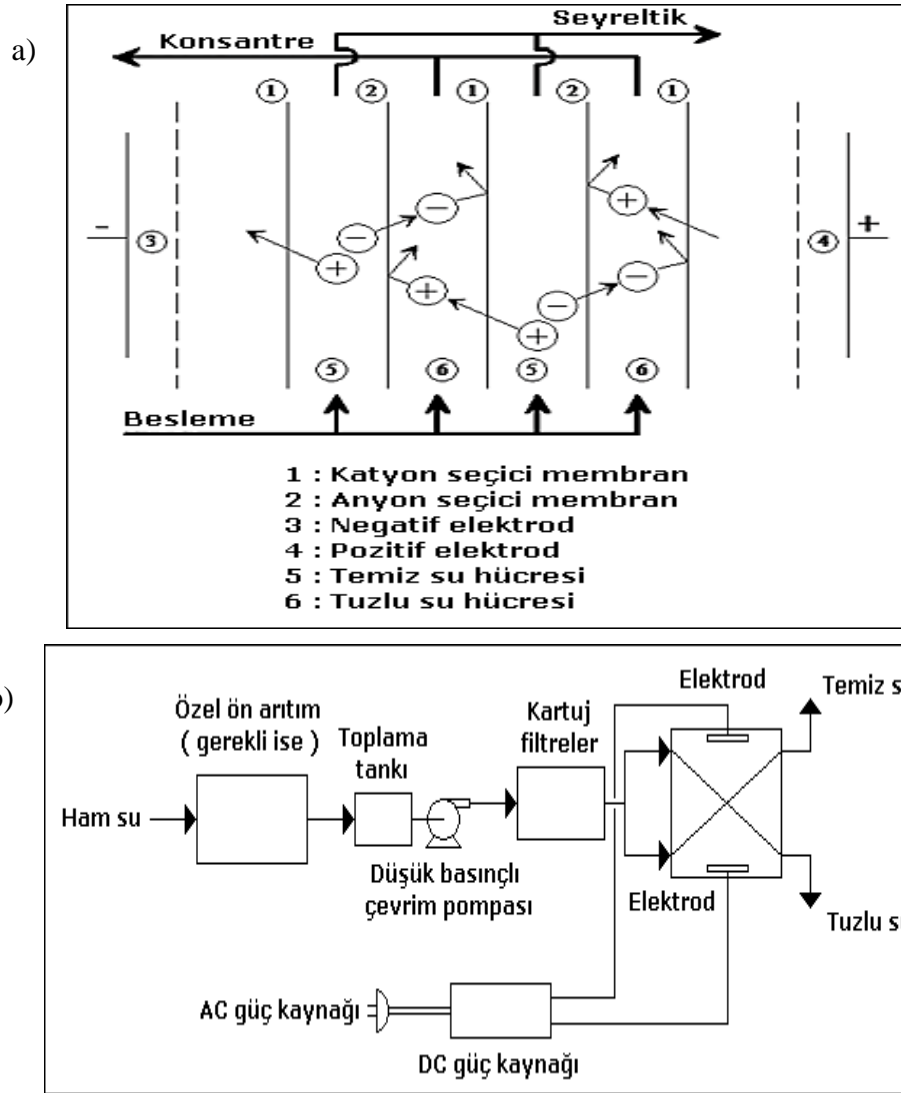


Şekil 2.20 Buhar permeasyonu düzeneğinin şematik gösterimi, 1: Gaz tüpü, 2: Küresel vana, 3: Yanak vana, 4: Püskürtmeli pompa, 5: Fırın, 6: Permeasyon hücresi, 7: Membran, 8: Sıcaklık ölçer, 9: Soğuk tuzak, 10: Gaz kromatografisi, 11: Vakum pompası (Ito vd. [41]).

#### 2.4.8 Elektrodiyaliz (ED)

Elektrodiyalizde iyonlar elektriksel itici kuvvetin etkisiyle çözeltilerden ve membranlardan aktarılırlar. Günümüzde ED, en genel kullanımı ile, elektriksel alan ve iyon değiştirici membranlar vasıtasıyla sisteme beslenen sulu elektrolit çözeltisinin, yüksek tuz oranlı suya ve tuzu giderilmiş suya ayrılmasında kullanılan elektrolitik bir proses olarak nitelendirilebilir (Baker, [42]).

Elektrodiyaliz, tuzlu ve acı sudan içilebilir su elde edilmesi, meyva sularının asitliğinin giderilmesi, pH kontrolü ve ağır metal geri kazanımı, klor-alkali tesislerinde kostik soda üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır ([42], [43]).



Şekil 2.21 a) Elektrodializ işlemi yük dağılımı b) Elektrodializ ünitesinin elemanları [44]

#### 2.4.9 Membran Kontaktörler

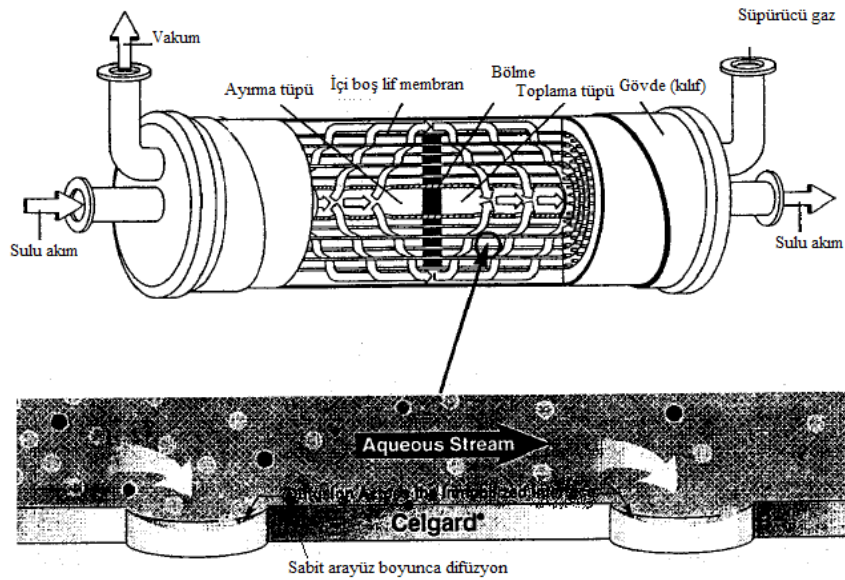
Son üç yıldan fazladır membran taşınım prosesleri için mikrogözenekli membran kontaktörlerinin tasarımı hızla gelişmektedir. Bu yeni tasarlanan kontaktörler teknolojiyi 5-10 galon/dk (gpm) kapasite ile sınırlı küçük laboratuvar ölçeğinden 1000-2000 gpm'de işletilen su saflaştırma sistemleri için tasarlanan büyük ölçekli endüstriyel uygulamalara taşımıştır [45].

Membran kontaktörler, fazlar arasında bir fazı diğer faza dağıtmadan kütle transferini sağlamak amacıyla bir gaz ve bir sıvı fazın doğrudan birbirleri ile temas etmesini sağlayan araçlardır. Bu araçların genel kullanımı gazların sudan uzaklaştırılması ya da suda çözünmesidir. Sulu bir akımdan çözünmüş gazların uzaklaştırılması için membran

kontaktörler hidrofobik bir membranın bir tarafı üzerinde sulu bir akışkanın akışı ve membranın diğer tarafında süpürücü gaz ve/veya uygulanan bir vakum ile çalıştırılır. Mikrogözenekli membranın hidrofobik olmasından dolayı membran akışkan suyun gözenekler yoluyla membranın gaz tarafına geçmesine engel olur. Membran kontaktör sistemleri iki bileşen (sıvı/sıvı, sıvı/gaz, gaz/gaz) arasında bir arayüz olarak tasarlanmıştır. Suyla temas eden gazın kısmi basıncı ayarlanarak gazlar seçici olarak sudan uzaklaştırılır ya da suda çözünür [45].

Membran, bir kısmi ayırma ve bir bileşenin diğerinden daha kolay taşınımında membran ve geçen bileşenlerin arasındaki fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerindeki farklılıklar ile başarıya ulaşmak için kullanılır. Geleneksel yöntemlerin aksine membran kontaktörlerin kullanımının bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları yüksek akış hızlarında taşma olmaması, düşük akış hızlarında boşalma olmaması, emülsiyonların bulunmaması, akışkanlar arasında yoğunluk farkına gereksinim olmaması ve yüksek arayüz alanıdır.

Membran kontaktör teknolojisi atık su arıtma, ilaç sanayi, fermantasyon, yarı iletken üretimi, protein ekstraksiyonu, içeceklerin karbonatlanması, atık sudan VOC uzaklaştırma vb. alanlarda uygulamalara sahiptir [45].



Şekil 2.22 Bir Liqui-Cel Extra Flow membran kontaktörünün şematik gösterimi [45].



Şekil 2.23 Endüstriyel ölçekte membran kontaktörler [4]

#### 2.4.10 Membran Biyoreaktörler (MBR)

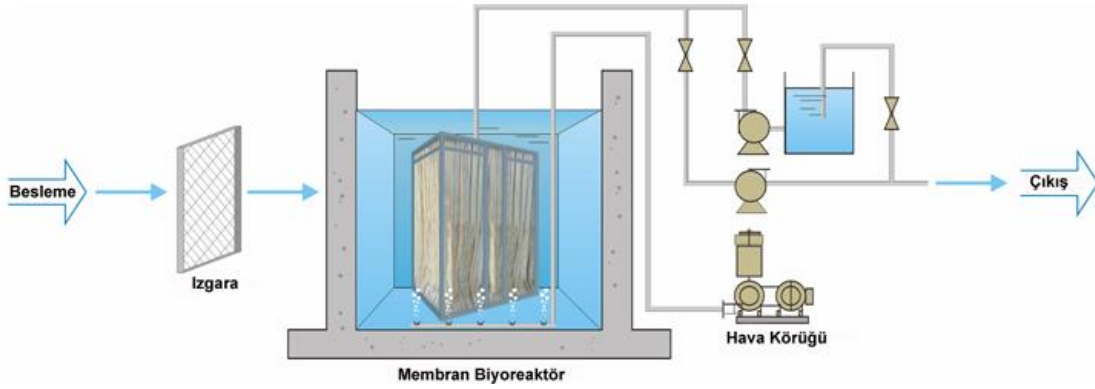
Membran biyoreaktör tipi (MBR) atıksu arıtma tesisleri, bir membran ultrafiltre ve aerobik biyolojik arıtma reaktörünün bileşiminden oluşan yeni bir atıksu arıtma teknolojisini kullanır (Yiğit, [46]).

MBR'lar membran ekipmanı sayesinde arıtılmış su ve biyokütlenin fiziksel olarak ayrıldığı süspansiyon büyüme modundaki biyokimyasal oksidasyon (aktif çamur gibi) prosesidir. Konvansiyonel aktif çamur prosesinde iki ayrı tankta gerçekleşen biyokimyasal oksidasyon ve su/biyokütle ayrımı, MBR'larda tek tankta gerçekleşmektedir. Bu tank içinde havalandırma suretiyle aktif çamur oluşturulmakta ve de tankın içinde suda gömülü olan membran kasetlerindeki fiberlerin çok küçük gözeneklerinden vakum uygulanarak arıtılmış su çekilmekte ve biyooksidasyon ile karbon giderimini yapan biyokütle tank içersinde kalmaktadır. Genellikle mikrofiltrasyon ya da ultrafiltrasyon üniteleri MBR'larda kullanılmaktadır. Arıtma sırasında zamanla fiberler üzerinde oluşan kek / kirlenme tabakası bu gözenekleri daha da küçültmekte ve su / biyokütle ayrımını, askıda katı madde ve mikroorganizma giderme verimini arttırmaktadır (Yiğit, [46]).

Biyolojik reaktör içine daldırılarak negatif basınçta çalışan daldırma tip membran filtre veya biyolojik arıtma gövdesinin dışına kurulan pozitif basınçta çalışan filtreler olarak uygulanabilen bu teknikte biyolojik arıtmadaki atıksu 0.2 mikron büyüklüğünde gözenekleri olan filtre dokusundan geçirilir. Atıksuda bu büyüklüğün üzerinde bulunan tüm katı maddeler tutulurken neredeyse hiç katı madde ve mikroorganizma içermeyen atıksu geri kazanılır. Filtre yüzeyinde sürekli sağlanan akış sayesinde filtrelenen

katıların yüzeyde tutunup filtreyi tıkamasının önüne geçilir. Buna rağmen membran filtre dokusu üzerinde biriken atıklar, arıtılmış atıksuyla yapılan periyodik ters yıkama ve kimyasal temizleme süreçleriyle fiziksel ve kimyasal olarak filtreden sökülür. Bu atıklar tekrar biyolojik arıtma sürecine alınır (Yiğit, [46]).

Özellikle MBR tekniğinin kullanıldığı durumlarda yüksek arıtım verimliliğinin yanı sıra biyolojik arıtmada çökeltme havuzuna gerek kalmadığı gibi havalandırma havuzu da konvansiyel yöntemde olması gerekenin üçte biri kadar büyüklükte tasarlanabilir, böylece toplam yerleşim ve inşaat alanında % 70'in üzerinde tasarruf sağlanır.



Şekil 2.24 Membran biyoreaktör şeması (Yiğit, [46]).

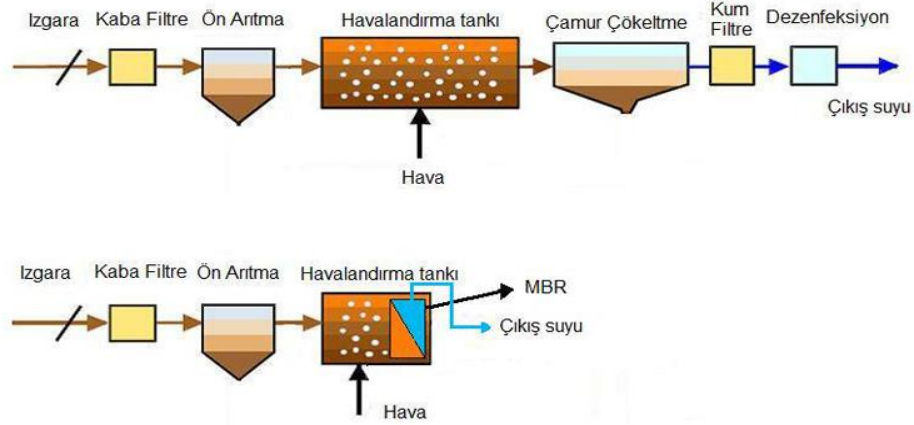
MBR'ların başlıca kullanım alanları;

- Evsel ve endüstriyel nitelikli atıksuların ileri arıtımı
- Özellikle su havzalarına deşarj limitlerinin sözkonusu olduğu durumlar
- Yüksek kirlilik içeren suların arıtımı
- Atıksulardan sulama suyu elde edilmesi ve geri kazanım projeleri
- Konvansiyel yöntemler için yerleşim alanının yetersiz kaldığı projeler
- Kapasite artışlarında atıksu arıtma tesisinin yetersiz kaldığı projeler
- Yüksek su tüketimi olan proseslerde atıksuyun geri kazanımı

MBR'ların avantajları;

- Asgari yatırımla kapasite artışı
- Atıksuların geri kazanımı
- Daha az alan ihtiyacı

- Daha az çamur
- Daha az enerji
- Daha az kimyasal sarfi
- Yüksek arıtma verimliliği ve atık giderim oranı
- Alternatif yöntemlere göre basit operasyon



Şekil 2.25 Geleneksel biyolojik arıtma ve MBR sisteminin karşılaştırılması (Yiğit, [46]).

#### 2.4.11 Membran Distilasyonu

Bir sıvı-sıvı temas aracı uygulaması olan MD, destilasyon ve RO gibi geleneksel ayırma proseslerine düşük maliyet ve enerji tasarrufuyla alternatif oluşturan nispeten yeni bir teknolojidir. Diğer ayırma prosesleriyle karşılaştırıldığında; iyonların, makromoleküllerin, kolloidlerin, hücrelerin ve diğer uçucu olmayan maddelerin ayrılması, geleneksel distilasyondan daha düşük işletim sıcaklıkları, membran ve proses çözeltisi arasında indirgenmiş kimyasal etkileşim, daha az membran mekanik özellik gereksinimi, distilasyon prosesine göre indirgenmiş buhar boşlukları, basınç sürücülü membran proseslerine göre daha düşük işletim basıncı avantajlarına sahiptir (Salt ve Dinçer, [9]).

MD yalnızca buhar moleküllerinin gözenekli bir hidrofobik membran yoluyla geçebildiği ısı kaynaklı bir ayırma (mikrofiltrasyon) prosesidir. Bu ayırma prosesi gözenekli hidrofobik membran yüzeyleri arasında bulunan buhar basınç farkı ile yürütülür. MD kullanımı, geleneksel prosesler ile karşılaştırıldığında düşük operasyon sıcaklıkları, çözeltinin (genellikle su) kaynama noktasına kadar ısıtılmasının gerekli

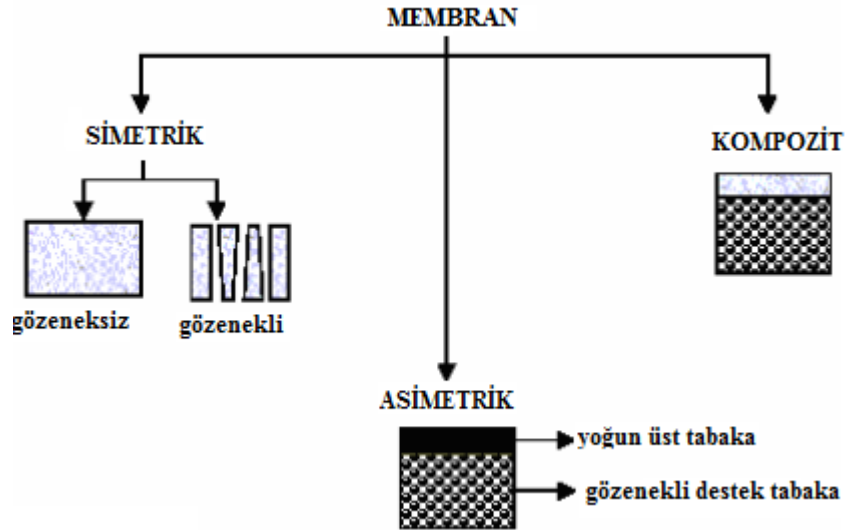
olmaması gibi pek çok ilgi çekici özelliklere sahiptir. Ayrıca, MD içinde karşılaşılan hidrostatik basınç, ters osmoz (RO) gibi basınç sürücülü membran proseslerindeki hidrostatik basınçtan daha düşüktür. Bu yüzden, MD'nin daha az membran özelliği talebi gerektiren uygun maliyetli bir proses olması umulmaktadır. Bu bakımdan, plastik gibi daha az maliyetli malzemeler bu proseste yer alabilir, böylece korozyon problemlerinin de önüne geçilir (Salt ve Dinçer, [9]).

MD sistemi, ultrafiltrasyon (UF) ya da ters osmoz (RO) ünitesi gibi diğer ayırma prosesleri ile kombine edilerek birleştirilmiş bir ayırma sistemi yaratılmasına uygundur. Buna ek olarak, MD güneş enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarından yararlanabilme yeteneğine sahiptir. MD prosesi kuyu suyu ve deniz suyunun tuzunu gidermede rekabetçi bir prosestir. MD, sulu çözeltilerden ve atık sudan organik ve ağır metallerin uzaklaştırılması için de verimli bir prosestir. MD aynı zamanda ürünün çevreye güvenli bir şekilde bırakılabildiği radyoaktif atıkların işlenmesinde de kullanılmaktadır. Diğer yandan, MD prosesinin düşük permeat akısı (RO gibi diğer ayırma prosesleri ile karşılaştırıldığında), konsantrasyon ve sıcaklık polarizasyon olaylarından dolayı besleme koşullarının konsantrasyona ve sıcaklığına yüksek hassasiyette permeat akısı gibi dezavantajları bulunmaktadır. Aynı zamanda membrandaki hava hapsi MD permeat akısını sınırlayan daha fazla kütle transfer direncine sebep olur. Dahası, iletkenlikle ilgili ısı kaybı son derece geniştir (Salt ve Dinçer, [9]).

### MEMBRAN GAZ AYIRMA PROSESLERİ

#### 3.1 Gaz Ayırmada Kullanılan Polimerik Membranlar

Membranlar yapısal özelliklerine göre Şekil 3.1’de olduğu gibi sınıflandırılabilirler:



Şekil 3.1 Membranların yapılarına göre sınıflandırması (Nunes ve Peinemann, [47])

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

- Gözeneksiz (yoğun) simetrik membranlar
- Asimetrik membranlar

Çizelge 3.1 Gaz ayırma membranları için materyaller (Nunes ve Peinemann, [47])

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

Çizelge 3.2 Polimerik membranların CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ayırma performansları (Zhang vd. [48])

<i>Membran materyali</i>	<i>Membran Tipi</i>	<i>Basınç (bar)</i>	<i>CO<sub>2</sub> geçirgenliği</i>		<i>Seçicilik (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)</i>	<i>Test Tipi<sup>3</sup> (CO<sub>2</sub> %hac)</i>
			Değer	Birim <sup>1,2</sup>		
6FDA-BAPAF	Yoğun	30	24.6	GPU	22.78	S
6FDA-DAP	Yoğun	30	38.57	GPU	77.82	S
6FDA-DABA	Yoğun	30	26.3	GPU	46.96	S
6FDA-1,5-NDA	Yoğun	10	22.6	Barrer	49	S
6FDA-Duren/mPDA(50:50)	Yoğun	10	84.6	Barrer	29.9	S
6FDA-Duren	Yoğun	10	458	Barrer	16.1	S
Matrimid 5218	Yoğun	34.5	10	Barrer	35.71	S
Matrimid 5218	Yoğun	1.1	28.5	GPU	50	M

Çizelge 3.2 (devamı) Polimerik membranların CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ayırma performansları (Zhang vd. [48])

<i>Membran materyali</i>	<i>Membran Tipi</i>	<i>Basınç (bar)</i>	<i>CO<sub>2</sub> geçirgenliği</i>		<i>Seçicilik (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>)</i>	<i>Test Tipi<sup>3</sup> (CO<sub>2</sub> %hac)</i>
			Değer	Birim <sup>1,2</sup>		
Poliamid	Yoğun	2	11	Barrer	36.3	S
DMAEMA	Yoğun	2	24.3	GPU	12.5	S
-						
PEGMEM						
A						
6FDA-DAT	asimetrik	7	59	GPU	40	M (%40)
6FDA-DAT	asimetrik	2	55	GPU	60	M (%40)
6FDA-DAT (çapraz bağlı)	asimetrik	2	32	GPU	55	M (%40)
PSf	asimetrik	5	80.7	GPU	40.2	S
Matrimid	asimetrik	15	11	GPU	67	M
Matrimid/P 84 karışımı	asimetrik	8	11.5	GPU	35	M (%50)
Selüloz asetat	asimetrik	8	2.5	GPU	20	M (%50)
Çapraz bağlı	çift tabaka	6	28.3	GPU	101	S
PI/PES						
PBI/ Matrimid karışımı ve PSf	çift tabaka	10	4.81	GPU	41.81	S
Matrimid/ PES	çift tabaka	10	9.5	GPU	40	M (%40)

<sup>1</sup>1 GPU=10<sup>-6</sup>cc(STP)cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>cmHg<sup>-1</sup>

<sup>2</sup>1 Barrer=10<sup>-10</sup>cc(STP)cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>cmHg<sup>-1</sup>

<sup>3</sup>Test tipi: Tek gaz deneyi (S) ve gaz karışımı deneyi (M)

Çizelge 3.3 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ayırma için farklı tiplerdeki membranların kıyaslanması (Zhang vd. [48])

<i>Polimer tipi</i>	<i>Membran tipi</i>	<i>Enerji tüketimi (basınç ve sıcaklık)</i>	<i>Geçirgenlik</i>	<i>Seçicilik</i>	<i>Kimyasal absorban</i>	<i>Maliyet</i>
Polimerik	Gaz geçirgenlik membranı	Normal-yüksek	Düşük-iyi	Düşük-iyi	X	Normal-yüksek
Polimerik	Kolaylaştırılmış taşınım membranları	Normal	İyi	İyi	X	Normal
Polimerik	İçi boş lif membran kontaktör	Düşük	Yüksek	Yüksek	√	Düşük
İnorganik	İnorganik membranlar	Yüksek	Yüksek	Yüksek	X	Yüksek
Hibrit	Karışım matris membranlar	Normal-yüksek	İyi	İyi	X	Normal-yüksek

### 3.2 Poli(Eter Eter Keton) (PEEK)

ICI tarafından geliştirilen PEEK yeni nesil mühendislik termoplastiklerinden ilki olup, ilk kez 1978 yılında piyasaya sunuldu. PEEK bir yüksek sıcaklık termoplastiğidir [48].

PEEK polimerleri bifenolat tuzlarının dialkilyasyonu ile meydana gelen adım-büyüme polimerizasyonu ile elde edilir. Genel olarak, sodyum karbonatla protondan ayırma ile gerçekleşen hidrokinonun disodyum tuzu ile 4,4'-diflorobenzofenonun verdiği reaksiyondur (Şekil 3.2). Reaksiyon 300°C civarında difenilsülfon gibi polar aprotik çözücülerle gerçekleşir [50].



Şekil 3.2 PEEK'in kimyasal yapısı [50]

Çizelge 3.4 Poli(Eter Eter Keton)'un (PEEK) özellikleri [50]

<b>PEEK</b>	
Yoğunluk	1320 kg/m <sup>3</sup>
Young Modülü ( <i>E</i> )	3.6 GPa
Çekme Dayanımı ( $\sigma_t$ )	90-100 MPa
Kopma Uzaması	50%
Çentik Deneyi	55 kJ/m <sup>2</sup>
Camsı Geçiş Sıcaklığı	143 °C
Erime Noktası	~343 °C
Isıl İletim Katsayısı	0.25 W/m.K
Su Absorpsiyonu, 24 saat (ASTM D 570)	- 0.1%

PEEK yarı kristal termoplastik bir polimerdir. PEEK yanma, ısı ve kimyasal performansın kritik olduğu geniş ölçüdeki ısı plastik uygulamaları için mükemmel bir materyaldir. PEEK 250 °C gibi çok yüksek sıcaklıklarda ya da buharla birlikte sıcaklığın daha fazla olduğu koşullarda ya da yüksek su basıncının olduğu şartlarda esneklik ve gerilme özelliklerini sürdürmek için yüksek bir yeterliliğe sahiptir. PEEK bütün yaygın organik ya da inorganik sıvılara ve çözücülere karşı inerttir. PEEK kompozit olarak üretilebilir ya da malzemenin mekanik ya da termal özelliklerini zenginleştirmek için fiberglas ya da karbonfiber desteklerle üretilebilir (Shibuya ve Porter [51]).

PEEK membranlardan elde edilen S-PEEK ve PEEK-WC membranlarının gaz seçicilik ve geçirgenlik özelliği üzerine literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların endüstriyel boyutta uygulanabilirliği için araştırmalar hızla devam etmektedir.

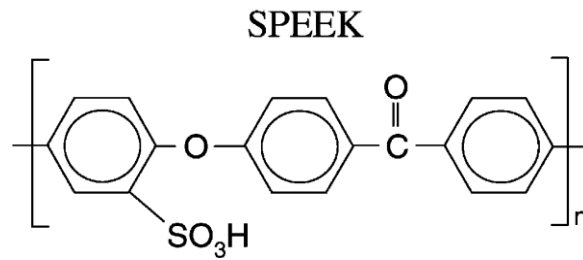
### 3.2.1 Sülfolanmış Poli(Eter Eter Keton) (S-PEEK)

Membranlar polimerlerin önemli uygulamalarından biridir. Birçok mühendislik plastiğinin (örneğin; polistiren, polisülfon, poli(eter sülfon) ve poli(fenil oksit) membran üretiminde geniş uygulamaları bulunmaktadır. Genellikle tek bir materyalin membranlar için gerekli mükemmel özelliklerin tamamına sahip olmadığı kabul edilir. Bu yüzden,

spesifik bir uygulama için polimerik malzemeler performanslarının gelişmesi için bazı modifikasyonlara ihtiyaç duyarlar. Polimerlerin birçoğu daha iyi ıslanabilirlik, daha yüksek su akısı, daha yüksek kirlilik önleyici kapasite, daha iyi seçici geçirgenlik ve çözeltilerde yüksek çözünübilirlik açısından beklenen özelliklerini geliştirmek için sülfolanır (Huang vd. [52]).

Sülfolama polimer modifikasyonu için çok kullanışlı bir yöntemdir, özellikle aromatik polimerler için uygundur. Literatürde bir kaç sülfonasyon metodu tanımlanmıştır. Bunlar konsantre sülfürik asitle, klorosülfonik asitle, saf ve kompleks sülfürdioksit ile, asetil sülfat ile sülfolamayı içerir. Sülfonasyon elektrofilik bir reaksiyon olduğundan, sülfonasyon uygulaması halka üzerinde bulunan substitüentlere dayanır. Elektron verici substitüentler elektron çekici grupları olmadığından reaksiyonu destekler. PEEK polimeri içerisindeki elektrofilik reaksiyonlara karşı iki kat aktive olan hidrokinon birimleri (ether köprülerinin arasındaki) nispeten ılımlı koşullar altında sülfolanabilir. Kimyasal yapısı Şekil 3.3'te gösterilen Poli(eter eter keton) (PEEK), yüksek ısı kararlılığı, kimyasal dayanıma ve mekanik özelliklere sahip olan yarı kristalin bir polimerdir. 1,4-disubstitue fenil gruplarının eter (-O-) ve karbonil (-CO-) zincirleri ile ayrıldığı florlanmamış belkemiği olan bir aromatikte ısı kararlı yüksek performanslı bir mühendislik polimeridir. PEEK sülfonasyon ile işlevsel hale getirilebilir ve sülfonasyon derecesi (DS) reaksiyon zamanı ve sıcaklık ile kontrol edilebilir (Zaidi [53]).

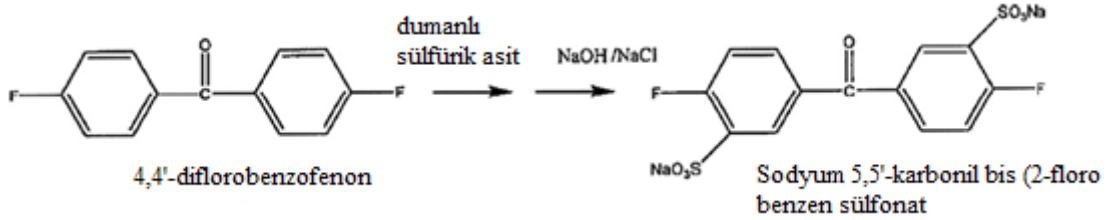
Son zamanlardaki çalışmalar Poli(eter eter keton)'un (PEEK) özellikle iyi bir ısı kararlılık, uygun mekanik özellikler ve sülfolandığında biraz iletkenliğe sahip olması nedeniyle önemli ölçüde umut vaat etmektedir (Zaidi [53]).



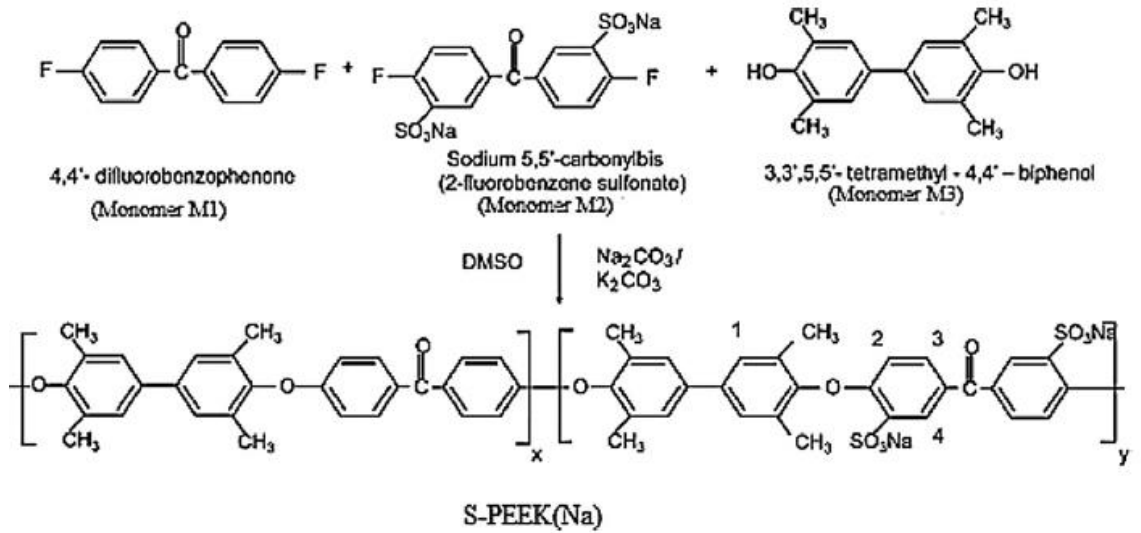
Şekil 3.3 S-PEEK'in kimyasal yapısı (Zaidi [53])

Daha önceki sülfonasyon denemeleri membranların hidrofilitelerini geliştirmek üzerine odaklanmıştır. Bunun nedeni, membranların zenginleştirilmiş kirlilik önleyici kapasitesi ve olumlu hidrodinamik çevresi yüzünden hidrofilik membranlar nispeten daha yüksek su akısı önerebilir ve tutabilir. Son zamanlarda, sülfonasyon pervaporasyon ve gaz

ayırma membranlarının performansını zenginleştirmek için kullanılmaktadır. Çözelti-difüzyon teorisi çok iyi bilinir ki homojen membranlardan kütle transferi için temel oluşturur; sülfonasyon modifikasyonu membran materyali ve ayrılan komponentlerden biri arasındaki benzerlik etkileşimlerini arttırabilir. Bu yüzden, bu türlerin tercihli permeasyonları umulur (Zaidi [53]).



Şekil 3.4 Sülfolanmış monomerin sentezi (Khan, [54])



Şekil 3.5 S-PEEK'in kondenzasyon yoluyla hazırlanması (Khan, [54])

Sülfolama çözeltisi olarak genellikle konsantre sülfürik asit ve klorosülfürik asit kullanılır. Klorosülfürik asit zayıf CLOS bağları nedeniyle konsantre sülfürik asitten çok daha güçlü bir çözücüdür. Bu çoğu kez sülfonasyon reaksiyonunu daha az kontrol edilebilir ve daha önemli yapar. Sülfonasyon genellikle yan reaksiyonlarla birlikte gerçekleşir. Literatürde S-PEEK'in gaz geçirgenliği ölçümü ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır (Huang vd. [52]).

Khan ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmanın amacı, sülfolanmış monomerlerden elde edilen farklı sülfonasyon derecelerine sahip S-PEEK membranların gaz ayırma özelliklerini belirlemektir. Bu çalışma  $\text{N}_2$  ya da  $\text{CH}_4$  gazı içeren gaz karışımlarından  $\text{CO}_2$  gazının ayrılması için doğrudan sülfolanmış monomerden hazırlanan sülfon

grupları bulunduran aromatik poli(etereter keton) (S-PEEK) membranların performansını açıklamaktadır. Farklı sülfonasyon derecesine sahip yoğun membranlar çözücü evaporasyonu ile hazırlanır. Sülfonasyon derecesindeki eş zamanlı artış her iki gaz çiftinin geçirgenliğini ve seçiciliğini geliştirir. S-PEEK membranları hazırlandıkları  $\text{Na}^+$  formundan  $\text{H}^+$  ve multivalent katyonik formlara dönüştürerek karşıt iyonların etkisi araştırıldı. İki değerlikli ve üç değerlikli karşıt iyonlu polimerler için gaz geçirgenliği ve seçiciliği tek değerlikli ve  $\text{H}^+$  formundaki polimerlerinkinden daha yüksek bulunmuştur. Bu membranların kararlılığı ve olası endüstriyel uygulamaları konusunda çalışmak için farklı koşullardaki besleme basıncı, sıcaklığı ve  $\text{CO}_2$  besleme konsantrasyonlarında test edilmiştir (Khan, [54]).

Chen ve arkadaşları, polistiren sülfonasyonunun gaz seçiciliğini arttırırken gaz geçirgenliğini düşürdüğünü göstermişlerdir (Chen ve Matrin, [54]). Chung ve arkadaşları,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{He}/\text{N}_2$  ve  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  gazlarının ayrılmasını araştırmışlardır. Ayrıca polietersülfonun (PES) sülfonasyonundaki artışın artan bir seçilim fakat azalan bir gaz geçirgenliği ile sonuçlandığını bulmuşlardır. Karşıt iyonların etkisini ayrıntılı olarak incelemişler ve  $\text{Zn}$  formunun  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}_2^+$  and  $\text{Ag}^+$  membran formları ile karşılaştırıldığında en yüksek  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ve  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  seçiciliğini fakat en düşük gaz geçirgenliğini gösterdiğini bulmuşlardır (Chung ve Li, [55]). Matsuura ve arkadaşları, polifenilenoksit (PPO) için artan sülfonasyon derecesiyle geçirgenliklerindeki azalma eşliğinde  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ve  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  seçiciliğinde benzer bir artış gözlemlemişlerdir. Sülfolanmış polimerler ile gaz ayırma üzerindeki çalışmalar geçirgenlik ve seçicilik arasında sürekli bir ters orantı ile birlikte yalnızca birkaç polimer çeşidi ile sınırlıdır (Matsuura ve Kruczerk, [57]).

Bu çalışmada PEEK'in sülfonasyonu için çözücü olarak derişik sülfürik asit kullanılmıştır.

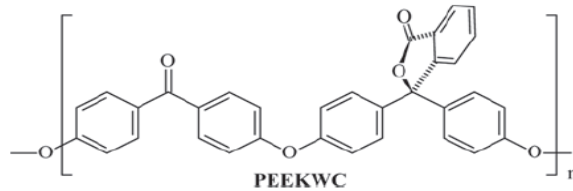
### **3.2.2 Modifiye Poli(Eter Eter Keton) (PEEK-WC)**

Poli(eter keton)'lar (PEK) ve Poli(etereter keton)'lar (PEEK) yüksek mekanik kararlılık ve kimyasal ajanlara karşı dayanıma sahip olduğu gibi yüksek derecede kristalliğe ve termal dayanıma da sahiptir. Bu membranların teknolojik ve endüstriyel uygulamaları sınırlıdır. Çünkü bu membranlar suda ve yaygın kullanılan organik çözücülerin hemen hemen hepsinde çözünmez. Bu membranlar ince ve asimetric endüstriyel membran

üretimi için en ilginç teknik olan faz dönüşüm tekniği yöntemi ile şekillenemez (Gordano vd. [58]).

PEEK-WC ilginç gaz ayırma özellikleri gösteren -cardo gruplarına sahip amorf modifiye poli(etereter keton)'dur. Literatürde çözücüsüz indüklenmiş faz dönüşüm tekniği ile düz tabaka membranların üretimi için PEEK-WC'i öneren farklı çalışmalar bulunmaktadır. PEEK-WC'nin temel özellikleri çok yönlü olması, farklı çözücülerde çözünabilirliği ve uygun çözücü/kötü çözücü (solvent/non-solvent) çifti seçilerek hem asimetric yoğun hem de gözenekli membranların üretilebilme olasılığıdır (Brunetti vd. [59]).

Çeşitli koşullar altında membran şekillendirme materyali olarak PEEK-WC'nin kullanımı üzerine çeşitli çalışmalar sunulmuştur. PEEK-WC'nin yüksek camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık 225°C civarındadır ve bu özelliği polimeri yüksek operasyon sıcaklıklarına dayanıklı olması gereken gaz ayırma membranları için iyi bir aday yapmaktadır. Polimer ilginç bir permselectivite özelliği gösterir ancak Robeson'un dengeleme ilişkisine tamamen uygun olarak mükemmel bir geçirgenlik özelliği göstermez. Bu yüzden ilgi çekici olması için PEEK-WC membranları yüksek seçicilikle birlikte yüksek akılara izin vermesi için çok ince olmalıdır (Jansen vd. [60]).



Şekil 3.6 PEEK-WC'nin kimyasal yapısı (Jansen vd. [60])

PEEK hemen hemen çoğu yaygın çözücülerde çözünmez. Zhang ve arkadaşları poli (oxa-*p*-phenylene-3,3-phthalido-*p*-phenylene-oxa-*p*-phenylene-oxy-phenylene) (PEEK-WC)'nin daha az kristalin olup bazı polar organik çözücülerde ve klorohidrokarbonlarda çözünbildiğini raporlamışlardır.

Brunetti ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, endüstriyel açıdan önemli hidrojen gazı karışımlarının ayrılmasında PEEK-WC asimetric membranlar kullanılmıştır. Membranlar solvent olarak tetrahidrofuran kullanılarak yaş faz dönüşüm tekniği ile hazırlanmıştır. Döküm koşullarının (farklı non-solventler, koagülasyon banyosunun sıcaklığı, döküm bıçak boşluğunun set değeri) geçirgenlik ve seçicilik gibi taşınım

özellikleri ile kesin bir şekilde bağlantılı olan membran morfolojisi üzerine etkileri analiz edilmiştir. İdeal membran performansı saf gazlarla ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ),  $H_2/CH_4$  ve  $H_2/N_2$  gaz karışımlarının farklı bileşimlerde 30–80 °C sıcaklıkta ve 9 bara kadar olan besleme basıncında analiz edilmiştir. Saf gazların ölçülen seçicilikleri ve gaz karışımını ayırma faktörleri arasında önemli farklılıklar elde edilmiştir. Gaz karışımı deneylerinde, farklı beslemeler arasında hidrojen akısında hiç varyasyon gözlenmemiştir. Öte yandan,  $N_2$  ve  $CH_4$  gibi daha az nüfuz eden türlerin geçirgenliği diğer saf gazlar ile ölçülen değerden daha yüksek bulunmuştur. Ancak zengin hidrojen karışımlarından saf hidrojen permeat içinde %90-95 saflıkta elde edilmiştir (Brunetti vd. [59]).

Gordano ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, çeşitli substitüsyon derecelerine sahip nitrolanmış ve sülfonatlanmış PEEK-WC membranlar elde edilmiştir. Modifiye PEEK ve türevleri asimetrik membran olarak şekillendirilebilmektedir. Sülfonasyon hidrofilik özelliği ve geçirgenliği arttırmak için gerçekleştirilmiştir. Nitro grubunun eklenmesi olası pozitif özelliklere sahip yeni bir materyal ve daha fazla değişiklik için uygun reaktif gruplar elde etmeye olanak sağlar. Bu polimerlerden yapılan simetrik ve asimetrik membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Buharlaştırma süresi ve fonksiyonel grupların membran morfolojisi ve performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Membran morfolojisi Atomal Kuvvet Mikroskopisi kullanılarak araştırılmıştır (Gordano vd. [58]).

Jansen ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada, modifiye polietereterketon olan PEEK-WC'nin bir seri yüksek akımlı asimetrik membranları kuru-yaş faz dönüşüm metodu ile hazırlanmıştır. Döküm çözeltisindeki polimer konsantrasyonu, dış non-solventin türü, iç non-solventin türü ve konsantrasyonu ve döküm koşulları (sıcaklık ve buharlaştırma zamanı) çok ince yoğun bir yüzey elde etmek için optimize edilmiştir. Membranların performansı  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , He ve  $CO_2$  gazları için gaz geçirgenliği ve seçiciliği açısından test edilmiştir. Delik kusurlarını kapatmak için membranlar seyreltik silikon çözeltisi ile kaplanmıştır. Bu yüzden membranlar yaklaşık 35 nm'a kadar olan zar tabaka kalınlığı ile hazırlanmıştır ve seçiciliği benzer kalın yoğun PEEK-WC membranların seçiciliğinden bir dereceye kadar daha iyidir. En iyi membranın  $CO_2$  geçirgenliği  $0.187m^3/(m^2 h bar)$  (69 GPU),  $O_2$  geçirgenliği  $0.038m^3/(m^2 h bar)$  (14 GPU),  $CO_2/CH_4$  ve  $O_2/N_2$  seçiciliği sırasıyla 32 ve 6.4'tür ve bu membran günümüzdeki ticari membranlar ile yarışabilir (Jansen vd. [60]).

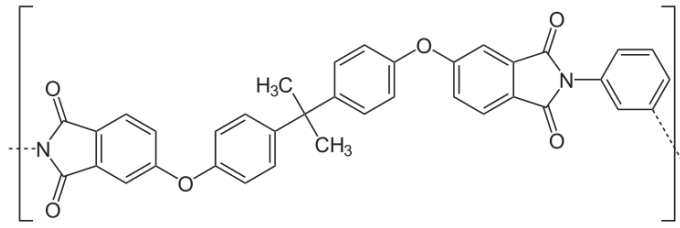
### 3.3 Poli(Eter İmid) (PEI)

Poliimidler ilk defa 1908 yılında Bogert ve Renshow tarafından hazırlanmıştır. Günümüzde geniş ölçüde kullanılmakta olup ısıya dayanıklı polimerler sınıfının en eski üyesidir. 1970'den beri poliimidler yüksek fiziksel özellikleri ve yüksek gaz geçirgenliklerinden dolayı gaz karışımlarını ayırmak için membran olarak kullanılmaktadır. Yüksek ısıl kararlılıkları, üstün mekanik ve boyutsal kararlılıkları, mükemmel elektriksel özellikleri, düşük nem absorpsiyonu, ateş ve radyasyon dayanımı nedeni ile kullanımları hızla gelişerek ileri teknoloji malzemeleri arasında önemli bir yer tutmaktadır.

Poli(eter imid) (PEI), özellikleri PEEK polimerine benzer bir termoplastik polimerdir. PEEK ile kıyaslandığında, PEI daha ucuz ve çarpmaya karşı daha düşük dayanıma sahiptir fakat camsı geçiş sıcaklığı daha yüksektir.

Çizelge 3.5 Poli(eterimid)'in özellikleri

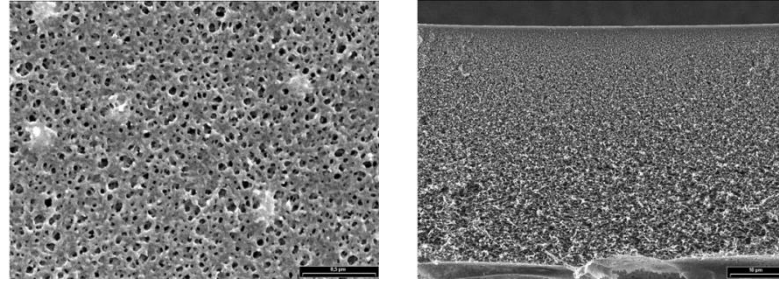
<i>PEI</i>	
Yoğunluk	1.27 g/cm <sup>3</sup>
Moleküler Ağırlık	592 g/mol
Camsı Geçiş Sıcaklığı	216 °C



Şekil 3.7 Poli(eter imid)'in kimyasal yapısı (Nunes ve Peinneman, [47])

Membran hazırlamada kullanılan çözücüler ve çözücü karışımlarının bileşiminin değiştirilmesi ile elde edilen PEI çözeltilerinden çözücünün ayrılması sonucunda oluşan gözenekli asimetrik membran yapıları farklılık göstermektedir. Ticari olarak tercih edilen poli(eter imid) General Electric (GE) tarafından üretilen Ultem 1000'dir. Asimetrik PEI'ler genellikle ultrafiltrasyon membranlarında ya da kompozit membranlarda destek tabaka için kullanılmaktadır ve Şekil 3.8'de görüldüğü gibi PEI

membranlar gözenek boyutu küçük olan yoğun gözenekli bir yapıya sahiptir (Nunes ve Peinneman, [47]).



(a)

(b)

Şekil 3.8 PEI membranının (a) yüzey ve (b) kesit alanının SEM görüntüleri (Nunes ve Peinemann, [47])

Yüksek performanslı polimerler arasında en büyük ilgi üstün ısı kararlılıkları, iyi kimyasal özellikleri, düşük dielektrik sabiti ve genel yüzeylere iyi adhezyon özelliklerinden dolayı aromatik poliimidler üzerine odaklanmıştır. Fakat tamamen aromatik poliimidlerdeki uygulama pek çok alanda sınırlıdır çünkü bu poliimidler genellikle çözünemez ve poliamidik asitten poliimid formuna dönüştükten sonra kolay kontrol edilemez. Poli(imid)'lerin çözünürlüğünü ve işlenebilirliğini arttırmak için bir yaklaşım polimer zincirinin içerisine esnek bağların ve hacimli birimlerin ilavesidir. Aromatik eter bağları polimerde daha düşük enerji gerektiren iç rotasyon ile erime noktasında ya da ısı kararlılığı üzerinde önemli bir etkisi olmadan camsı geçiş sıcaklığında düşüşe yol açar. Diğer yandan, polieterler iyi mekanik özellikleri ile bilinirler. Bu yüzden, iyi çözünürlüğünün ve dayanıklı mekanik özelliklerinin kombinasyonu poli(eterimid)'leri özellikle membran uygulamaları için ilgi çekici kılmaktadır. Polieterimidler yapı-özellik araştırması için polimerlerin özellikle ilgi çeken bir sınıfındadır (Bruma vd. [61]).

Ticari olarak uygun poli(eterimid)'in (PEI) membran materyali olarak bazı önemli avantajları bulunmaktadır. Bu polimer iyi derecede kimyasal ve ısı kararlılığına sahiptir. PEI yoğun filmlerinden gaz geçirgenlik çalışmaları polieterimidin pek çok önemli gaz çifti için etkileyici bir şekilde yüksek seçicilik sergilediğini ortaya koymuştur (Shamsabadi vd. [62]).

1987 yılında Peinemann CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gazlarının ayrılması için çözücü olarak halojenli hidrokarbon kullanarak PEI düz levha asimetric membranlar hazırlanmıştır ve yaklaşık 30-40 seçiciliği raporlamıştır. Kneifel ve Peinemann çözücü olarak N-metil-2-

pirolidon/7-butiro-lakton kullanarak gaz ayırma için gözenekli ve yoğun PEI içi boş lif membranlar hazırlayarak He/N<sub>2</sub> gazlarının ayrılması için yaklaşık 170 seçicilik elde etmişlerdir. Wang ve Teo N<sub>2</sub>'nin He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve Argon gazlarından ayrılması için NMP/etanol çözücü sisteminden hazırlanan PEI içi boş lif membranların sonuçlarını raporlamışlardır. Kurdi ve Tremblay, çözücü olarak NMP kullanarak PEI/metal kompleks asimetric içi boş lif membranları hazırlamış 2-7 arasında seçicilik elde etmişlerdir. Ren ve arkadaşları NMP/non-solvent sistemi ile polieterimid membranlar hazırlamışlardır ve çeşitli non-solventlerin membran morfolojisi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Peng ve arkadaşları O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gazlarının ayrılması için NMP içinde ultra ince yoğun seçici tabaka ile bir içi boş lif PEI membran hazırlamışlardır ve yaklaşık 2-7,5 arasında seçicilik raporlamışlardır. Simons ve arkadaşları PEI membranların CO<sub>2</sub> sorpsiyonunu ve transfer davranışını araştırmışlardır ve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gazlarının ayrılması için 40-60 arasında seçicilik elde etmişlerdir (Shamsabadi vd. [62]).

Shamsabadi ve arkadaşlarının araştırmalarında çözücü olarak NMP'nin kullanıldığı polieterimid çözeltilerinin kritik konsantrasyonu viskometrik yöntem ile belirlenmiştir. Kritik konsantrasyona sıcaklığın etkisi üzerine çalışmışlardır. Farklı PEI konsantrasyonlarına sahip üç asimetric PDMS/PEI membran hazırlanmış ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gazlarını ayırmak için analiz edilmiştir. Sonuçlar kritik konsantrasyonlardan daha yüksek konsantrasyona sahip membranların gaz ayırma için daha uygun olduğunu göstermiştir (Shamsabadi vd. [62]).

Hazırlanan membran 1 bar ve 25°C'de H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ayırmada saf gaz için 26, gaz karışımı için 24,8 seçicilik göstermiştir. H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> geçirgenliği ve ikili gaz karışımı için seçicilik üzerine basınç etkisi, artan basınçla her iki gazın geçirgenliğinin azaldığını ve seçiciliğinin arttığını göstermiştir.

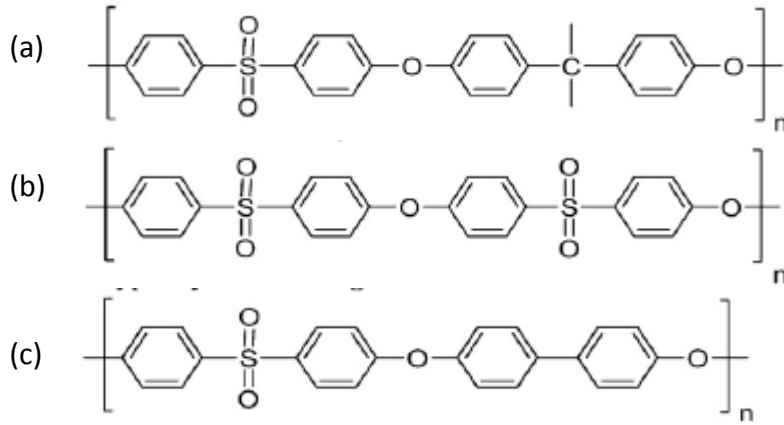
Bu araştırmacılar gaz ayırma membranlarını hazırlamada uygun polimer materyali olarak kullanılan PEI'in önemini göstermektedirler.

### **3.4 Poli(Fenil Sülfon) (PPSf)**

Poli(fenil sülfon) (PPSf) yüksek kimyasal ve mekanik dayanıma sahip ve yüksek sıcaklıklarda çalışma kapasitesine sahip amorf bir yüksek performanslı mühendislik polimeridir. Camsı geçiş sıcaklığı 220°C olup polisülfonun camsı geçiş sıcaklığından (190°C) daha fazla, polietersülfonun (220°C) camsı geçiş sıcaklığına ise eşittir.

Nispeten düşük fiyatının yanı sıra olağanüstü kimyasal ve fiziksel karakteristikleri PPSf polimerini solvent dayanımlı nanofiltrasyon membranlarının (SRNF) hazırlanması için ideal bir aday yapmaktadır (Darvishmanesh vd. [63]).

Bir polisülfon olan PPSf, polisülfondan (PSf) ve polietersülfondan (PES) daha iyi solvent dayanımına sahip olması SRNF membranlardaki potansiyel kullanımının araştırılmasını ilginç kılmıştır. Geniş çeşitlilikteki polimerler arasında PPSf ve PES polimerlerini içeren sülfon polimer ailesi membran üretiminde yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu polimerler ısı kararlılığı, yüksek mukavemete ve tokluğa, hidrolitik kararlılığa ve çevresel gerilim çatlamasına karşı dayanıma sahiptir. Sülfon polimerleri sülfon, izopriliden ya da eter kısımları ile köprü kuran aromatik birimlerden oluşan amorf termoplastiklerdir (Darvishmanesh vd. [64]).



Şekil 3.9 (a) Poli(sülfon)'un (Tg:190°C), (b) poli(eter sülfon)'un (Tg:220°C), (c) poli(fenil sülfon)'un (Tg:220°C) kimyasal yapısı (Darvishmanesh vd. [64]).

PES polimerin tekrarlayan birimleri içerisinde en yüksek konsantrasyondaki sülfon kısımlarına sahiptir. Bu yapı PES'e sülfon polimerleri arasında en yüksek su absorplama özelliği verir ve bu yüzden en hidrofilik sülfon polimeridir. Solventlere ve hidrolize karşı dayanımının nispeten daha düşük olması zor koşullardaki kullanımını imkansız kılmaktadır.

Sülfon polimerleri yüksek derecede kontrol edilebilir gözenek boyutu ve dağılımı ile MF ve UF düz tabaka ve içi boş lif membranların üretiminde kolaylıkla kullanılabilir.

PPSf, PSF ve PES ile kıyaslandığında daha üstün özelliklere sahiptir. Birkaç organik solvent ile hidrolize, plastikleştirici etkilere ya da gerilim çatlamasına karşı daha dirençlidir. Yüksek ısı dayanımı, uzun süreli ısı kararlılığı ve geniş bir kimyasal

uyumluluğu, üretim kolaylığı PPSf'yi solvent dayanımlı nanofiltrasyon membranlarının (SRNF) sentezinde göze çarpan bir aday yapmaktadır (Darvishmanesh vd. [64]).

Basu ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada Matrimid®, Ultrason polisülfon (PSf) ve bunların farklı oranlarda karışımlarından asimetric membranlar hazırlanmıştır. 3:1 (Matrimid®:PSf) karışım oranı ile hazırlanan bir membran yüksek CO<sub>2</sub> besleme bileşiminde (hacimce %90), yükseltilmiş sıcaklıkta (95°C) ve basınçta (14 bar) seçicilikte tutarlı bir artış göstermiştir. Buna karşılık, saf Matrimid® membranının performansı hacimce %90 CO<sub>2</sub> besleme bileşimindeki, 65 °C ve 12 bardaki çalışma koşullarında kötüye gitmiştir (Basu vd. [1]).

Kapantaidakis ve Koops'un yaptığı bir çalışmada üç farklı bileşim için (örneğin; PES/PI: 80/20, 50/50 ve 20/80 ağ.%) polietersülfon (PES) ve poliimid Matrimid 5218 (PI) karışımlarından oluşan içi boş lif gaz ayırma membranları hazırlamışlardır. Asimetric içi boş lif membranların morfolojik özelliklerini ve yapısını araştırmak için taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> geçirgenlik hızları değişken basınç yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Silikon kauçuk çözeltisi ile kaplandıktan sonra geliştirilmiş içi boş lifler oda sıcaklığında 31-60 gaz ayırma birimi (GPU) arasında değişen bir CO<sub>2</sub> geçirgenliği sergilemişlerdir.

İsmail ve arkadaşları, zeolit katkılarıyla birleştirilmiş polietersülfon/poliimid (PES/PI) karışımından oluşan düz tabaka karışım matris membranların gaz ayırma performanlarını araştırmışlardır (Kapantaidakis ve Koops, [2]).

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

Poli(fenil sülfon) yapısı üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Poli(fenil sülfon)'u farklı konumlarda sülfolayarak membranın ısıl dayanımı, kimyasal dayanımı, seçiciliği, geçirgenliği gibi özelliklerinin nasıl değiştirdiğini gözlemlemişlerdir (Xing ve Kerres [65]).

### 3.5 Polimer-İnorganik Nanokompozit Gaz Ayırma Membranları ve Nano Dolgu Malzemeleri

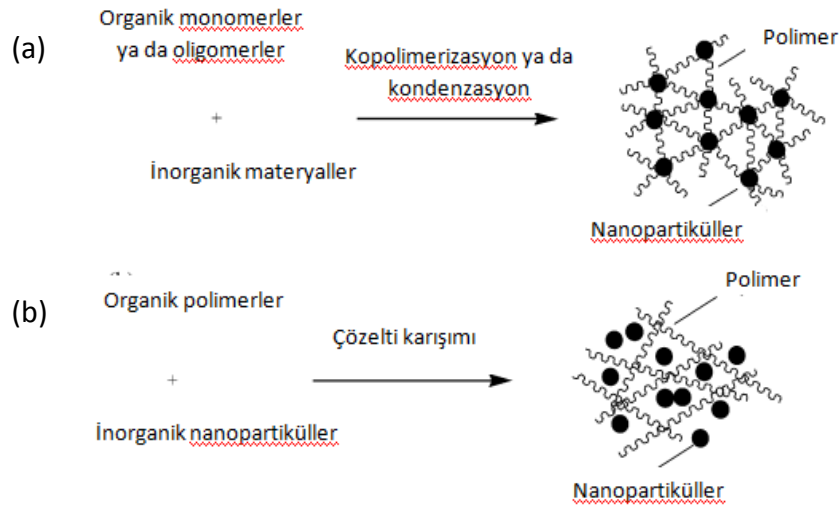
Son yirmi yıldır polimerik membranların gaz ayırma performanslarında önemli ölçüde gelişmeler gerçekleşmiştir ve polimerik membranların yapısı, geçirgenliği ve seçiciliği arasındaki ilişki üzerine bilgiler son derece gelişmiştir. Polimerik membranların avantajlarına ve gösterdiği gelişime rağmen, Robeson tarafından ortaya konulduğu gibi polimerik membranlar gaz geçirgenliği ve seçiciliği arasındaki dengeleme eğilimi ile halen sınırlandırılmaktadır (Cong vd. [66]).

Bir polimerin kimyasal yapısındaki modifikasyonlar ya seçiciliğe kıyasla geçirgenliğin gelişmesine ya da tam aksine yol açar. Ek olarak, polimerik membranların segmental esnekliği membranların benzer boyuttaki penetranları ayırt etme kabiliyetini sınırlar ve genellikle yüksek sıcaklıklarda performans kararlılığını düşürür. Diğer yandan, moleküler elek materyalleri gibi inorganik membran materyalleri ayırmayı sağlamak için genellikle moleküler boyuttaki farklılığa dayanır. Laboratuvar ölçeğinde bu membranlar yüksek derecede ilgi çeken gaz geçirgenlik ve ayırma performansı göstermektedir. Diğer yandan, kırılğan yapılarından dolayı geniş membranları işlemek halen zor ve maliyetlidir. Bu yüzden polimerik membranlar halen ilgi çekicidir fakat gaz ayırma özelliklerini arttıracak ve Robeson çizgisinin üzerine çıkaracak başka yaklaşımlar gerekmektedir (Cong vd. [66]).

Polimer matrisi içerisinde nanometre seviyesinde dağılmış inorganik nano dolgular olarak tanımlanan polimer-inorganik nanokompozit materyaller, gaz ayırma için araştırılmaktadır ve polimerik membranların dengeleme (trade-off) probleminde bir çözüm sağlamak için potansiyele sahiptir. Örneğin; birçok polimer-inorganik nanokompozit membranlar saf polimerik membranlara kıyasla daha yüksek gaz geçirgenlikleri fakat benzer ya da eşit gelişmiş gaz seçicilikleri gösterirler. Nano kompozit materyaller her materyalin avantajları ile birleştirilebilir: Örneğin; polimerin esnekliği ve işlenebilirliği ve inorganik dolguların seçiciliği ve termal kararlılığı. Ek olarak, nanokompozit membranların gaz ayırma performansı kimyasal modifikasyon ile daha da iyileştirilebilir. Örnek olarak, bir inorganik dolgu yüzeyi üzerine organik fonksiyonel grupların ilavesi yalnızca polimerik membran içerisinde inorganik materyalin daha iyi dağılmasına katkıda bulunmaz, aynı zamanda uygun seçicilik ve geçirgenlik ile sonuçlanan penetranların daha iyi absorpsiyonuna ve taşınımına katkı

sağlar. Membran yapısı ya polimer matrisinin çapraz bağlanma derecesi ile ya da nanokompozit materyal içindeki polimer ve inorganik fazlar arasında bulunan bağların bağlanma türü ile kontrol edilebilir (Cong vd. [66]).

Şekil 3.10'da gösterildiği gibi, polimer-inorganik nanokompozit membranlar yapılarına göre ikiye ayrılabilir: (a) kovalent bağlarla bağlanan polimer ve inorganik fazlar ve (b) van der Waals ya da hidrojen bağları ile bağlanan polimer ve inorganik fazlar (Cong vd. [66]).



Şekil 3.10 (a) Kovalent bağlarla bağlanan polimer ve inorganik fazların yapısal gösterimi (b) Van der Waals ya da hidrojen bağları ile bağlanan polimer ve inorganik fazların yapısal gösterimi (Cong vd. [66])

Membranların performansı polimerik matris içine silika partikülleri gibi inorganik materyallerin ilavesi ile geliştirilebilir. Polimerik matris içerisine silika partiküllerinin ilavesi polimer zincir paketlemesini bozabilir ve böylece geçirgenliği artırabilir. Kusakabe ve arkadaşları polimer matrisine inorganik silika partiküllerinin ilavesi ile CO<sub>2</sub> geçirgenliğinde on kat artış elde etmişlerdir. Sadeghi ve arkadaşları, %10 içeriğe kadar silika ilavesi ile etilen vinil asetat kompozitinin gaz geçirgenliğinde %200 artış permselektivitesinde ise %60-80 artış gözlemlemişlerdir. Silika partikülleri sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır (Rafiq vd. [67]).

Rafiq ve arkadaşları 2011 yılında yaptığı bir çalışmada gaz ayırma için karışım matris membranlar (MMMs) geliştirmişlerdir. Polisülfon/Poliimid (PSF/PI) asimetrik membranları içerisine inorganik silika nanopartikülleri eklenerek faz dönüşüm yöntemi ile membranlar hazırlanmıştır. Membranlar taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Xray difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak karakterize edilmiştir. Geçirgenlik sonuçları %20 PSF/PEI karışımına ağırlık % 5.2 silika içeriğinin ilavesi ile CO<sub>2</sub> geçirgenliğinin (73.7 ± 0.2 GPU) arttığını göstermiştir. Ağırlık % 15.2 silika içeriği ile birlikte 2-10 bar arasında CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 61.0 ± 0.3–60.2 ± 0.4 olarak en yüksek permselektivite elde edilmiştir. Çeşitli CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> bileşimlerinde gaz karışımı testi kullanılarak seçicilik ideal gaz seçiciliği ile tutarlı sonuçlar göstermiştir (Rafiq vd. [67]).

Çizelge 3.6 PSF/PEI-%20+silika içeriği ile silika hibrit membranların numune isimleri ve özellikleri (Rafiq vd. [67])

<i>Membran numuneleri</i> <i>PSF/PEI-%20+silika</i>	<i>Silikanın ağırlık</i> <i>fraksiyonu</i> <i>(ağ.%)</i>	<i>Membran</i> <i>kalınlığı</i> <i>(µm)</i>	<i>Camsı geçiş</i> <i>sıcaklığı, T<sub>g</sub>,</i> <i>°C</i>
S1	5.2	46.3	213.3
S2	10.1	52.5	219.5
S3	15.2	68.6	227.5
S4	20.1	82.4	238.3

Çizelge 3.7 PSF/PEI-%20+silika membranların saf gaz ve gaz karışımı için seçicilik sonuçları (Rafiq vd. [67])

<i>Membranlar</i>	<i>İdeal seçicilik</i> <i><math>\alpha(CO_2/CH_4)</math></i>	<i>Gaz karışımı</i> <i>seçicilikleri</i>		
		(25/75)	(50/50)	(75/25)
PSF/PEI-%20	29.7±0.6	29.5±0.4	29.9±0.6	29.8±0.4
PSF/PEI-%20+S3	60.2±0.4	60.1±0.3	60.0±0.7	60.7±0.5

Hosseini ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada nanoboyutlu gümüş iyonları ile muamele edilmiş magnezyum oksit partiküllerinin ilavesi ile arttırılmış performansta gaz ayırma membranları geliştirilmiştir. İlk olarak, nanokompozit membranlar nano boyuttaki magnezyum oksit partiküllerinin Matrimid matrisi içine farklı oranlarda ilavesi ile üretilmiştir. MgO nanopartiküllerinin ilavesi membranların gaz geçirgenliğinde bir artışa yol açmıştır. En yüksek geçirgenlik ağırlık %40 MgO içeren membranlar için elde edilmiştir (Hosseini vd. [68]).

Ahn ve arkadaşları gözeneksiz dumalı silika nanopartikülleri içeren polisülfondan (PSF) hazırladıkları karışım matris membranların gaz geçirgenlik özelliklerini araştırmışlardır. Hidrojen, helyum, oksijen, azot, metan ve karbondioksit gaz geçirgenlikleri silika hacim

fraksiyonunun bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür, difüzyon ve çözünürlük katsayıları time-lag yöntemi ile belirlenmiştir. PSf membranlarda silika nanopartiküllerin gaz geçirgenliği üzerine etkisi tahminlerin aksine Maxwell modeline dayanır. Saf PSf membrana kıyasla O<sub>2</sub> geçirgenliği yaklaşık 4 kat ve CH<sub>4</sub> geçirgenliği yaklaşık 5 kat daha fazladır. Diğer yandan, PSf/silika karışım matris membranların O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gazları için seçiciliğe karşı geçirgenliği kapsayan performansı artan silika içeriği ile dengeleme üst sınırına benzer bir eğimi takip eder (Ahn vd. [7]).

Polimer ve inorganik materyallerin özellikleri arasındaki farklılıklar ve nano yapılı dolgu maddesinin kümeleşme hızındaki farklılıklardan dolayı, polimer-inorganik nanokompozit membranlar bilinen yöntemlerle hazırlanamazlar. Bu tür membranların üretiminde kullanılan başlıca üç yöntem mevcuttur (Cong vd. [66]): 1- Çözeltide karıştırma, 2- Yerinde polimerizasyon ve 3- Sol jel yöntemi.

### **3.5.1 Çözeltide Karıştırma**

Polimer-inorganik nanokompozit membranların üretiminde kullanılan basit bir yöntem olan çözeltide karıştırma yönteminde ilk olarak polimer bir çözücüde çözülerek çözelti haline getirilir ve daha sonra inorganik nano partiküller çözeltiliye eklenerek karıştırma ile homojen şekilde dağıtılır. Nanokompozit membran bu çözeltinin bir yüzeye yayılarak çözücünün uzaklaştırılması ile elde edilir. Bu yöntem uygulaması kolay olmasının yanında bütün inorganik katkılara uygulanabilir özelliktedir. Polimer ve inorganik bileşenlerin konsantrasyonlarının kontrolü kolaydır. Bunlara rağmen, inorganik maddelerin membran içerisinde kümeleşebilmektedir (Cong vd. [66]).

### **3.5.2 Yerinde Polimerizasyon**

Bu yöntemde nano partiküller, organik monomer ile çok iyi karıştırılır sonrasında monomerler polimerize edilir. İnorganik partiküllerin yüzeyindeki hidroksil, karboksil gibi bazı fonksiyonel grupların yüksek enerjili radyasyon, plazma ve diğer durumlarda radikaller, anyonlar ve katyonlar oluşturması ile monomerler inorganik partikül yüzeyinde polimerizasyonun başlamasını sağlarlar. Yerinde polimerizasyonda, fonksiyonel gruplu inorganik partiküller polimer zincirine inorganik bağlarla bağlanırlar. Bununla beraber, oluşan membranlarda inorganik nanopartiküllerin kümeleşmesinden kaçınmak yine de zor olmaktadır (Cong vd. [66]).

### 3.5.3 Sol-Jel Yöntemi

Sol jel yöntemi, nanokompozit membranların üretiminde çok yaygın kullanılan organik monomerler, polimerler, oligomerler ve inorganik nanopartiküllerin bir ön madde (precursor) ile bir çözelti içerisinde karıştırılması esasına dayanan bir yöntemdir. İnorganik ön madde, daha sonra hidrolize uğrar ve polimer matrisinde çok iyi dağılmış olan nano partiküller içine yoğunlaşır. Bu yöntemin avantajı reaksiyon koşullarının (oda koşullarında reaksiyonun meydana gelmesi, bileşenlerin konsantrasyon kontrolünün kolay olması) uygun olmasıdır. Ayrıca, organik ve inorganik bileşenler, membran yapısında moleküler ve nano düzeyde homojen olarak dağıtırlar (Cong vd. [66]).

### 3.6 Endüstriyel Gaz Ayırma Uygulamaları

Ticari ölçekte membran esaslı gaz ayırma sistemlerinin kullanımı 1970'li yılların sonlarında başlamıştır. Membran ayırma teknolojisinin kullanımı birçok kat artmış olmasına rağmen, gaz ayırmanın geleneksel yöntemlerin yerini almasına hala şüpheyle bakılmaktadır. Membran esaslı gaz ayırma kriyojeni, adsorpsiyon ve absorpsiyon gibi birim operasyonlar ile ilgili son derece gelişmiş teknik bilgiye karşı rekabet halindedir. Membran mevcut durumu, küçük ölçekli pilot tesisler ya da proses akımlarının ön işlemi için kritik olmayan bir birim çalışması ile sınırlıdır. Sourirajan tarafından yapılan asimetrik bir selüloz asetat membran sentezi, gaz ayırma teknolojisine bakışı değiştirdi. Polimerik membranların esnekliği ve sünekliği onun düz filmler ve içi boş lifler gibi farklı şekillerde işlenmesine izin verir. Yeni sentetik malzemelerin kullanılabilirliği ve artan güven ile birlikte membran esaslı gaz ayırma yakın gelecekte geleneksel yoğun enerjili birim operasyonları yerine kullanılabilceği beklenmektedir (Dhingra, [69]).

Membran esaslı gaz ayırma işlemlerinin gerçek uygulamaları sunulmadan önce, endüstriyel gaz ayırma uygulamaları için kullanılan çeşitli modüllerin sunulması gerektiği varsayılmıştır. Bir membran hücresinin tasarımı, bakım ve membran değiştirme kolaylığı ile birlikte, gaz ile temas eden yüzey alanını maksimize etme kriterlerine dayanmaktadır. Bu teknik nispeten yeni olduğu için Saline Araştırma Programı Ofisi tarafından belirlenen standartlara uymak zorunda olan ters ozmoz teknolojisinin aksine, hiçbir standardı mevcut değildir. Çeşitli modül tasarımlarının ayrıntıları patentli olsa da genel bir ifade tedarikçi tarafından verilen basitleştirilmiş

tasarımlardan elde edilebilir. Yaygın olarak kullanılan modül tasarımları üç kategoriye ayrılmıştır. Bunlar;

- Levha ve Çerçeve Modülü,
- Spiral sarım ve
- İçi boş lif modülü

Her tasarımın kendi avantajlarını ve dezavantajlarını sunması ile birlikte modül adları, kendi kendini açıklamaktadır. En basit olan levha ve çerçeve tasarımı, membranın birim hacim başına en düşük yüzey alanına sahip olup bu yüzden uygulamaları sınırlıdır. İçi boş lif modülü ve spiral sarım endüstride en çok kullanılan modülleridir. İçi boş lif modülü membranın birim hacim başına en fazla yüzey alanına sahiptir, ancak liflerin mekanik dayanımı ile sınırlanmıştır (Dhingra, [69]).

Membranların sektörde başarılı olup olmayacağını belirlemede membran ayırma teknolojisinin ekonomisi ile birlikte, üç ana endüstri ticari kullanımına büyük ilgi göstermiştir. Bu uygulamalar, aşağıdaki kategorilere ayrılmıştır:

- 1) CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> gibi çeşitli gazlardan H<sub>2</sub>'nin ayrılması
- 2) Doğal gazdan asit gazı ve su buharının ayrılması
- 3) Havadan O<sub>2</sub> veya N<sub>2</sub> zenginleştirme

Çizelge 3.8 Membran gaz ayırma proseslerinin başlıca uygulama alanları (Şafak, [70]).

<b>GAZ KARIŞIMI</b>	<b>UYGULAMA ALANLARI</b>
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Havadan azot eldesi Oksijence zenginleştirilmiş hava eldesi
H <sub>2</sub> /Hidrokarbonlar	Rafineride H <sub>2</sub> kazanımı
H <sub>2</sub> /CO	Sentez gazında H <sub>2</sub> oranı ayarlama
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Amonyak üretim tesislerinde H <sub>2</sub> kazanımı
CO <sub>2</sub> /Hidrokarbonlar	Atık gazların arıtılması
H <sub>2</sub> /Hidrokarbonlar	Doğalgazdan su giderme

Çizelge 3.8 (devamı) Membran gaz ayırma proseslerinin başlıca uygulama alanları (Şafak, [70])

<i>GAZ KARIŞIMI</i>	<i>UYGULAMA ALANLARI</i>
H <sub>2</sub> O/Hava	Hava kurutma
H <sub>2</sub> S/Hidrokarbonlar	Asitli gazlardan H <sub>2</sub> S uzaklaştırılması
He/N <sub>2</sub>	Helyum kazanımı
Hidrokarbonlar/Hava	Hidrokarbon kazanımı Kirlilik kontrolü

### 3.6.1 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Ayırma

Sürücü gücü basınç olan membran yoluyla gaz ayırma rekabetçi bir ayırma teknolojisi olmaktadır. Gaz akımlarının ayrılmasında polimerik membran uygulamaları özellikle hidrojen ve karbondioksit geri kazanımı gibi bazı önemli endüstriyel ayırma işlemleri için geniş ölçüde ilgi çekmektedir. Gaz akımlarından hidrojen ayırma işlemi için mükemmel bir aday olduğundan beri polimerik membranlar uygulamaları sırasında herhangi bir faz geçişi ve hareketli parçalar gerektirmediğinden PSA (basınç sürükleyici adsorpsiyon) ve kriyojenik ayırmaya karşı ilgi çekici bir alternatif sağlamıştır. Bu yüzden güvenilirliğin kritik olduğu uzak lokasyonlarda kullanımına izin verir. Hidrojen seçici membranlar arasında iki ana uygulama amonyak sentezinde H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ayırma ve rafinerilerde hidrojen gerikazanımıdır. Buna rağmen, kimyasal endüstrilerdeki potansiyel uygulamaları küçük bir fraksiyona sahiptir (Brunetti vd. [37]).

Bu alandaki en yaygın uygulama başlıca metan ve CO<sub>2</sub> ihtiva eden gaz karışımlarından CO<sub>2</sub> ayrılmasıdır. Bu Tip gazlar genellikle çöp depolama sahalarından ve petrol çıkarma sahalarından gelmektedir. Tipik bir petrol çıkarımında CO<sub>2</sub> geri kazanma sistemi Shell tarafından detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Bu çalışmada %95 saflıkta CO<sub>2</sub> ve %98,5 saflıkta CH<sub>4</sub> elde edilebileceği gösterilmiştir. Bu konudaki en büyük potansiyel ise doğalgaz saflaştırılmasındadır. Doğalgaz kaynaklarının genellikle %50'si CO<sub>2</sub> olup membran esaslı gaz ayırma için çok uygundur. Bu alanda daha seçici ve daha yüksek verimlilik gösteren membranların hazırlanması membran teknolojisinin ekonomisini geliştirecektir (Şafak, [70]).

Petrol üretim kuyularından petrol geri kazanımında CO<sub>2</sub> kullanımı başarıyla uygulanmıştır. Diğer hafif gazlardan (genellikle metan) yüksek oranda CO<sub>2</sub>'nin uzaklaştırılması ile birlikte, yoğuşabilir bileşenlerinin mol fraksiyonlarındaki artış, karışımının yoğunlaşma (çiy) noktasında bir artışa yol açar. Bu durum genellikle gaz akımının ısıtılması ve CO<sub>2</sub> uzaklaştırma hızının izlenmesi ile önlenir. Shell petrol şirketi tarafından ticari selüloz asetat membranlar üzerine yapılan bir çalışma fiziksel ve kimyasal çözücü ve kriyojenik arıtma ile karşılaştırmalı olarak önemini göstermektedir. Diğer yandan, ekonomik karşılaştırma ile ilgili detaylar mevcut değildir (Dhingra, [69]).

Azot (amonyak tasfiye akımı), karbon monoksit (CO/H<sub>2</sub> oranı ayarlamaları) ve metan (rafineri ve petrokimya proseslerindeki) gibi diğer süperkritik gazlara göre hidrojenin yüksek geçirgenlik hızı H<sub>2</sub> ayırma amaçlı membran ayırma uygulamaları için uygundur. Örnek olarak, metanol üretimi için sentetik gazın başlangıç bileşiminin ayarlanması göz önüne alınabilir. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> gazlarını ve su buharını içeren sentez rektöründen alınan ürün ve suyu membran separatörü boyunca akışına izin vermeden önce buharlaştırmak için ön ısıtmaya tabi tutulur. Bu Prism<sup>®</sup> membranlar geri kalan gazlardan H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'yi ayırır ve daha sonra bu gazlar besleme akımına geri döndürülür. Bu daha sonra Monsanto'nun sahibi olduğu Texas City'deki bir alçak basınç metanol işletmesinde % 2,4 oranında üretim artışı sağlamıştır. Benzer avantajlar, saf amonyak gazından hidrojen geri kazanımında gözlenmiştir, hidrojen % 61'den %86'ya zenginleştirilmiştir (Dhingra [69]).

### 3.6.2 Oksijen Zenginleştirme

Membran teknolojisinde çok büyük gelecek vaat eden bir uygulama yüksek saflıkta O<sub>2</sub> (> % 90) ve oksijence zenginleştirilmiş hava (% 30-40 O<sub>2</sub>) elde edilmesidir. Bu alanda membran prosesinin karşısındaki en büyük rakip adsorpsiyondur. Yüksek O<sub>2</sub> seçiciliği gösteren membranların ticari olmaması bu alanda faaliyet gösteren birçok firmayı düşük konsantrasyonda O<sub>2</sub> marketine yönlendirmektedir. Özellikle tıp alanında oksijen üreten küçük ve portatif üniteler hem taşınabilir olmaları hem de depolamanın getirdiği sakıncaları bertaraf etmesi açısından tercih edilmektedir. Oksijence zenginleştirilmiş hava ayrıca yanma proseslerinde verimi artırmak üzere kullanılmaktadır ve bu alanda öneminin artması beklenmektedir (Dalgakıran, [10]).

### 3.6.3 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Ayırma

Azot ile ilgili geniş endüstriyel uygulamalar gıdalar ve yakıtlar için inert atmosfer sağlanması üzerinedir. İlk sistem Monsanto tarafından 1987 yılında Prizma Alpha membranlar kullanılarak geliştirilmiştir. Şuanda %95 azot geri kazanımı mümkündür, hedef %99.99 azot geri kazanımıdır. Biyoteknolojide oksijence zenginleştirilmiş havanın kullanımı önemli bir membran esaslı gaz ayırma uygulaması olarak araştırılmaktadır.

Membran esaslı gaz ayırma uygulamalarının özeti henüz tamamlanmamıştır, yeni proseslerle her geçen gün geliştirilmekte ve daha pek çok uygulama polimerik membranlarla gaz ayırma işlemleri için araştırılmaktadır. Modüllerin sayısının ve türünün seçimindeki mevcut çeşitli olasılıklar ile birlikte, belirli gaz ayırma sistemlerinin özel tasarımı yepyeni bir araştırma alanı olarak ortaya çıkarılmıştır (Dhingra [69]).

### MEMBRANLARDA GAZ TAŞINIMI

Literatürde gözeneksiz membranlar içerisinde gözlemlenen transfer olaylarını açıklayan çeşitli transfer modelleri yer almaktadır. Diğerleri elde edilen transfer olayları ve membran malzemesinin fiziksel özellikleri arasındaki korelasyona dayanırken bazı modeller termodinamik ve istatistiksel prensiplere dayanır. Bu transfer modelleri besleme fazına göre sınıflandırılır. Membran yoluyla sıvı ayırma durumunda membran-çözelti sisteminin türüne dayanan birkaç model sunulmuştur. Bununla birlikte membranlar yoluyla gaz ayırma öncelikli olarak tek bir modelle tanımlanmıştır. Önemli modeller Çizelge 4.1’de özetlenmiştir (Dhingra, [69]).

Çizelge 4.1 Membran ayırma için çeşitli transfer modelleri (Dhingra, [69])

- 
- 1.Tersinmez termodinamik(TT)
  - 2.Sürtünmeli model
  - 3.Çözelti-difüzyon modeli
  - 4.Çözelti-difüzyon-hata modeli
  - 5.Difüzyon viskoz akış modeli
  - 6.İnce gözenek modeli
  - 7.Öncelikli sorpsiyon-kılcal akış modeli
- 

Membranlar yoluyla gaz ayırma en iyi çözelti-difüzyon modeli ve çözelti-difüzyon-hata modeli ile tanımlanırken yedi modelin tamamı membranlar yoluyla sıvı ayırma için geçerlidir. Çözelti-difüzyon-hata modeli çözelti-difüzyon modeline uygulanan çeşitli modifikasyonları içerir. Tersinmez termodinamik ve öncelikli kapiler akış modeli olarak

adlandırılan diğer iki model membranlardan gaz transferini tanımlamak için sınırlı bir temel üzerinde kullanılmaktadır.

Çözelti difüzyon modeli membrandan gaz transferini üç aşamada açıklar: membran içerisinde gazın sorpsiyonu, uygulanan konsantrasyon değişiminden dolayı membran içerisinden difüzyon, gazın desorpsiyonu. Sorpsiyon/desorpsiyon ve difüzyon adımlarının her biri gazın ve membran materyalinin karakteristiğine bağlıdır ve çeşitli sorpsiyon ve difüzyon modelleri ile ayrı ayrı çalışılmıştır. Sorpsiyon modeli penetrant-membran etkileşiminin termodinamiğine dayanırken, difüzyon öncelikle Fick'in difüzyon yasası ile modellenmiş ve farklı formlarda sunulmuştur. Gaz karışımındaki gazın difüzyonu pasif difüzyonun yanı sıra (diğer penetrantların varlığı nedeniyle) aktif difüzyona göre de (tek gaz difüzyonu gibi) ifade edilmiştir. Matematiksel olarak;

$$J_A = I_A + x_A N_{AB} \quad (4.1)$$

$J_A$  = Komponent A'nın toplam difüzyonel akısı

$I_A$  = Komponent A'nın aktif difüzyonel akısı

$x_A$  = Polimer içindeki A'nın mol fraksiyonu

$N_{AB}$  = A ve B'nin ikili karışımının pasif yerdeğişiminin molar akısı (gaz transferi sırasında polimer zincirinde yer değişimi olmadığı farz edilirse)

Böylece, gaz ve membran arasındaki ve gazların kendi arasındaki kısmi etkileşime dayanan, penetrant kütle transferi diğer komponentlerin varlığı ile değiştirilmiştir.

Dengede olmayan koşullar altında oluşan karmaşık kütle transferi gibi transfer olaylarını açıklamak için klasik termodinamik kullanımı pek uygun değildir. Bunun sonucu olarak, tersinmez termodinamik yaklaşımı transfer olaylarını modellemek için kullanılır. Önerilen modeller çevrim termodinamiği ve zincir grafiği gösterimine dayanır. Çevrim termodinamikleri bakımından kafesli gerçek membran sisteminin her bir hücrenin klasik termodinamiği takip ettiği farz edilir. Her hücre için çözelti difüzyon davranışını açıklamada elektriksel çevrim analogisine çevrim grafiği gösterimi uygulanır. Elektriksel çevrimler ile membrandan gaz transferi analogisi verilen potansiyel fark için (penetrant konsantrasyon değişimi) çevrimin resistans (difüzyon) ve (membran) kapasitansına (sorpsiyon kapasitesi) göre ifade edilir. (Dhingra, [69]).

Tercihli sorpsiyon kapiler akış modeli yoğun membran içerisinde varolan mikrogözeneklerden gaz transferine dayanır. Transfer olayları gözenek duvarları boyunca gaz moleküllerinin yüzey difüzyonuna göre tanımlanır. Yüzeyde penetrantın tercihi adsorpsiyonu ve yüzey difüzivitesine bağlı olarak gazların ayrılması gerçekleşir. Temel denklemler, gözenek yüzeyindeki penetrant konsantrasyonu için sınır tabakasını modellemede kullanılan film teorisi dışında çözelti difüzyon modeline benzerdir (Dhingra, [69]).

Yukarıda tanımlanan üç model yoğun membranlardan tek gaz transferini modellemek için kullanılır. Transfer olayları, membranlardan gaz karışımı transferi ile ilgili yürütülen limitli sayıdaki çalışmalara dayanarak bu modellerin çeşitli yönlerini kullanarak modellenmiştir. Bu modellere dayanan simülasyon çalışmaları, gerçek gaz karışımı transfer olaylarını tahmin etmek için teorik temelleri sağlar. Deneysel doğrulama ideal çalışma koşulları için hala sınırlıdır (Dhingra, [69]).

#### **4.1 Temel Prensiptir**

Polimerden gaz geçirgenliği alanındaki ilk çalışma Thomas Graham'ın yaş domuz mesanesinin CO<sub>2</sub> ile inflasyonunu gözlemlediği 1829 tarihine dayanır. Graham 1866 yılında membran boyunca çözünmüş türlerin aktarımı ile takip edilen penetrantın çözünmesini içeren geçirgenlik prosesini kabul ettiği "Çözelti-difüzyon prosesi"ni formüle etmiştir. Bu çalışmalar sırasında ortaya çıkan diğer önemli gözlemler;

1. Geçirgenlik basınçtan bağımsızdır.
2. Sıcaklıktaki artış penetrant çözünürlüğünde düşüşe neden olur, fakat membranı fazla geçirgen yapar.
3. Uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kalma membranın alıkonma kapasitesine etki eder.
4. Geçirgenlikteki değişimlerden gaz ayırma uygulamaları için yararlanılır.
5. Membran kalınlığındaki varyasyon geçirgenlik hızını değiştirir, ancak polimerin ayırma karakteristiklerini değiştirmez.

1855'de Fick, ısı iletiminin Fourier yasasına benzetimi ile, kütle transfer yasasını önermiştir (Dhingra, [69]).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.2)$$

J = Penetrant akısı

D= Gaz difüzyon katsayısı

$\frac{\partial C}{\partial x}$  = Membran boyunca uygulanan konsantrasyon değişim ölçüsü

C = Membranın cm<sup>3</sup>'deki gaz miktarı olarak verilen çözünmüş gaz konsantrasyonu

1870'lerde, Stefan ve Exner sabun membranlarda gaz geçirgenliğinin ürünün çözünürlük katsayısı (S) ve Fick difüzyon katsayısı (D) ile orantılı olduğunu gösterdi. Bu sonuçlar Graham'ın çözelti-difüzyon modeline sayısal çözüm olarak von Wroblewski tarafından geliştirilmiştir. Gazın çözünmesi Eşitlik 4.3'te membrandaki gaz konsantrasyonunun uygulanan gaz basıncına doğrudan oranlandığı Henry'nin çözünürlük yasasına dayanır (Dhingra, [69]).

$$C = S \cdot p \quad (4.3)$$

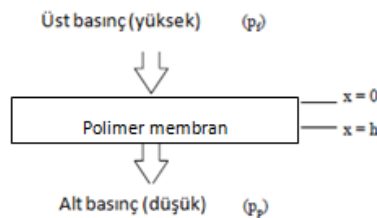
Wroblewski yatışkın hal koşulları altında, difüzyon ve çözünürlük katsayılarının konsantrasyondan bağımsız olduğunu farz ederek, gaz geçirgenlik akısı formülasyonunu Şekil 3.1'de gösterildiği gibi geliştirmiştir ;

$$J = DS \left( \frac{p_f - p_p}{h} \right) = P \left( \frac{\Delta p}{h} \right) \quad (4.4)$$

$\Delta p/h$  = Membran kalınlığı boyunca (h) uygulanan basınç değişimi

P = Membranın gaz geçirgenliği

İfade edilen P için konveksiyonel birim Barrer 'dir ve 1 Barrer = 10<sup>-10</sup> (cm<sup>3</sup>(STP)/cm.sec.cmHg)



Şekil 4.1 Membran boyunca gaz transferinin şematik gösterimi (Dhingra, [69])

1920’de, Daynes yatışkın hal geçirgenlik deneyleri ile difüzyon ve çözünürlük katsayısının her ikisinin birden değerlendirilmesinin imkansız olduğunu gösterdi. Daynes konsantrasyondan bağımsız kabul edilen difüzyon katsayısını hesaplamak için Fick’in ikinci difüzyon yasasını kullanarak matematiksel bir çözümü (4.5)’te sunmuştur. Bu ‘time lag metodu’ hala gaz difüzyon katsayısını hesaplamada kullanılır. Bu metodun ayrıntılı tanımını daha sonraki bölümlerde verilecektir (Dhingra, [69]).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

Membranın gaz ayırma özelliği ayırma faktörüne göre hesaplanmıştır.  $\alpha_{AB}$ [12] ikili gaz sistemi için şu şekilde tanımlanmıştır;

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (4.6)$$

$y_i$  = Membranın ıkış basıncı tarafındaki gaz karışımında i komponentinin mol fraksiyonu

$x_i$  = Membranın üst akım tarafındaki i komponentinin mol fraksiyonu

Mol fraksiyonu  $y_i$ , yatışkın haldeki permeat akısı ile ilgilidir (Dhingra, [69]).

$$y_A = \frac{J_A}{J_A+J_B} \quad (4.7)$$

(4.4) ve (4.7) kullanılarak aşağıdaki eşitlik çıkarılabilir;

$$\alpha_{AB} = \frac{J_A/J_B}{x_A/x_B} = \left( \frac{P_A}{P_B} \right) \left( \frac{\Delta p_A/x_A}{\Delta p_B/x_B} \right) \quad (4.8)$$

$\Delta p_i$  = i komponenti için uygulanan kısmi basınç farkını belirtir. ıkış basıncının ihmal edilebilir olduğu göz önüne alınarak, besleme basıncı ile karşılaştırılacak olursa ve ikili gaz karışımından dolayı etkileşim yoksa, ayırma faktörü ideal ayırma faktörü  $\alpha^*_{AB}$  olarak sadeleştirilmiştir. Membranın ideal seçiciliği (4.9)’da belirtildiği gibi benzer koşullar altında ölçülen iki gaz için geçirgenlik değerlerinin oranı olarak tanımlanmıştır. Geçirgenliğin faktörizasyonu, polimerin ayırma özelliklerinin sırasıyla geçen gazın ve polimerin kinetik ve termodinamik davranışına dayandığını gösteren ideal seçiciliğin ideal difüzyonel ve çözünürlük seçiciliğine göre ifade edilmesi ile sonuçlanır (Dhingra, [69]).

$$\alpha^*_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \left( \frac{D_A}{D_B} \right) \left( \frac{S_A}{S_B} \right) \quad (4.9)$$

Tek gaz geçirgenlik deneylerine dayanan, ideal seçicilik genellikle herhangi bir gaz çifti için membranın ayırma performansını ölçmek için kullanılır. Bu yöntemin iyi bir yaklaşım vermesine rağmen, deneysel sonuçlar doğru seçiciliği hesaplamak için gereklidir.

Gaz geçirgenliği çalışmaları 150 yıllık olmasına rağmen, önemli ilerlemeler son 30 yıllık sürede elde edilmiştir. Bu alandaki merak yeni sentetik polimerik materyallerin gelişimi ile ortaya çıkmıştır. Polimerik membrandan gaz transferi ve gaz ayırma çalışmaları polimerin morfolojisine dayanır. Amorf polimerden gaz transferi camsı ve kauçuksu polimerlerden gaz transferi çalışmaları olarak ayrılmıştır (Dhingra, [69]).

## 4.2 Transfer Parametreleri

Gaz transferini genellikle üç katsayıyla tanımlayabiliriz. Bu katsayılar geçirgenlik, çözünürlük ve difüzyon katsayılarıdır. Aşağıda bu parametrelerin her birinin özellikleri mevcuttur (Dhingra, [69]).

### 4.2.1 Geçirgenlik Katsayısı (P)

Geçirgenlik katsayısı (P); membrandan permeatın geçiş hızını gösterir. Bu yüzden araştırmacıların yeni materyallerin tasarımında geliştirmeye çalıştığı kritik parametredir. Geçirgenlik katsayısı; termodinamik bir parametre olan çözünürlük katsayısının ve kinetik bir parametre olan difüzyon katsayısının bir ürünüdür. Bu katsayılar aşağıdaki bölümlerde ele alınacaktır (Dhingra, [69]).

$i$  komponenti için geçirgenlik katsayısı  $P$  aşağıdaki gibi verilmiştir;

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (4.10)$$

Burada  $P_i$ ,  $D_i$ , ve  $S_i$  sırasıyla geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük katsayılarını belirtir. Geçirgenlik genellikle 'barrer' olarak ifade edilmektedir.

1 barrer yaklaşık olarak  $10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{STP} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 'dır. Geçirgenlik katsayısının değeri polimerik malzemenin yapısal özelliklerine bağlı olduğu kadar sıcaklık, basınç ve bileşim gibi operasyon koşullarına da bağlıdır.  $D$ 'deki değişimler  $S$ 'deki değişimlerden daha büyük olduğu için  $P$  asıl olarak difüzyon katsayılarından etkilenir.

Geçirgenlik katsayısı  $P$ , gazın ve polimerin yapısına bağlı olarak basınç ile değişkenlik gösterir. Kauçuksu veya camsı polimerik membranlardaki  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$  ve  $\text{O}_2$  gibi sürekli

gazların geçirgenliği kabul edilebilir sınırlar içerisinde kaldığı sürece basınç değişiminden etkilenmez (genellikle yaklaşık 10 atm). Polikarbonat içeren bir çalışma örneğinde, P'nin 3 atm ile 10 atm basınç arasında sabit kaldığı bulunmuştur (Basınç, geçirgenlik deneylerinde membranın bir tarafına uygulanan basıncı ifade eder). Diğer gazların geçirgenliği camsı polimerlerde azalırken, kauçuksu polimerlerde artar (Dhingra, [69]).

Camsı polimerlerde, bazen CO<sub>2</sub> geçirgenliği için plastikleştirme davranışı gözlemlenmiştir. Permeant boyutu artarken, geçirgenlik genellikle azalır. P, D ve S sürekli gazlar için verilen sıcaklıkta, polimerlerle zayıf etkileşim içinde basınçtan bağımsızdır (Henry kanunundaki düşük basınç aralığında). Ancak geçirgenlik hızı şişme ve plastikleştirmeye neden olan gazlar için artar (daha yüksek yoğunluk, daha fazla serbest hacim, daha fazla geçirgenlik). Çapraz bağlanma, kristallik ve yönelim P'yi düşürür, dolayısıyla gaz ayırma için sadece amorf termoplastik polimerler kullanılır (Dhingra, [69]).

P sıcaklık ile artar ve Arrhenius eşitliği ile temsil edilir;

$$P = P_0 \cdot \exp(-E_p/RT) \quad (4.11)$$

$$P = S_0 \cdot D_0 \quad (4.12)$$

$$E_p = \Delta H_s + E_D \quad (4.13)$$

$E_p$  = Geçirgenliğin aktivasyon enerjisi

#### 4.2.2 Çözünürlük Katsayısı (S)

Bazen adsorpsiyon katsayısı olarak da adlandırılan çözünürlük katsayısı S; membran tarafından sorbe edilen gaz miktarının bir ölçüsüdür. S; gaz molekülleri ve polimer arasındaki spesifik etkileşimler ile ilgili termodinamik bir faktördür. S; penetrant yoğuşabilirliği (kritik sıcaklık, kaynama noktası ve Lennard-Jones potansiyel güç sabitinden değerlendirilerek), permeant boyutu, polimer serbest hacmi (verilen bir polimer ailesi içerisinde), serbest hacim dağılımı, polimer/gaz etkileşimleri ve polimer matrisi içindeki elektron yoğunluğu dağılımı ile artar. Matrisin nasıl açıldığını yansıtan polimer serbest hacmi, grup katkı metodu ile tespit edilebilir. Gaz ve polimerin fonksiyonel grupları arasındaki daha güçlü etkileşimler, çözünürlüğü artırır. Bu nedenle

kuadropol momente sahip CO<sub>2</sub>, polar polimerler içersinde daha çok çözülebilir (Dhingra, [69]).

Çözünürlük katsayısı S şu şekilde hesaplanır:

$$S=C/f \quad (4.14)$$

C; Polimer içindeki gazın dengedeki konsantrasyonu (cm<sup>3</sup>gas@STP/cm<sup>3</sup>polimer),  
f; fugasite (cm Hg)

S, (cm<sup>3</sup>@STP/cm<sup>3</sup>polimer.cmHg) olarak belirtilebilir.

i komponenti için fugasite;

$$f_i = \varphi_i y_i p \quad (4.15)$$

P; basınç (cm Hg),

y<sub>i</sub>; Bileşim,

φ<sub>i</sub>; Fugasite katsayısı

Bu nedenle; p<sub>i</sub>=y<sub>i</sub>.p polimer üzerindeki penetrant kısmi basıncı (ideal gaz varsayımı yapılırsa). Henry Kanunu geçerli olduğu sürece S; basınçtan bağımsızdır (düşük basınç aralığında C, uygulanan basınç ile doğru orantılıdır) (Dhingra, [69]).

S sıcaklık ile azalır ve aşağıdaki gibi Van't Hoff eşitliği ile ifade edilir:

$$S = S_0 \cdot \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (4.16)$$

$$\Delta H_s = \Delta H_{\text{cond}} + \Delta H_{\text{mix}}$$

ΔH<sub>s</sub>: Sorpsiyon entalpisi ya da çözelti kısmi molar ısısı

ΔH<sub>cond</sub>: Gazın yoğuşma entalpisi

ΔH<sub>mix</sub>: Polimer ve gaz arasındaki kısmi karışım ısısıdır. Zayıf etkileşimler için ΔH<sub>mix</sub> pozitif olup aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$\Delta H_{\text{mix}} = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 \quad (4.17)$$

V<sub>1</sub>: Gazın kısmi molar hacmi

φ<sub>2</sub>: Polimerin fraksiyonel hacmi

δ<sub>1</sub> ve δ<sub>2</sub>: Sırasıyla gaz ve polimerin çözünürlük parametreleri

$\Delta H_{\text{cond}}$ =Kritik sıcaklığın çok üstünde olan kalıcı(sürekli) gazlar ( $H_2$ , He,  $N_2$  ve  $O_2$ ) için ihmal edilebilir. Bu gazlar için,  $\Delta H_s$  pozitifdir ve bu nedenle S sıcaklık ile artar. Bu da; gaz/polimer etkileşiminin zayıf olmasına bağlıdır. Ancak yoğuşabilir gazlar için ( $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$  ve hidrokarbonlar gibi)  $\Delta H_{\text{cond}}$  negatif ve geniştir.  $\Delta H_s$ 'in negatif olmasından dolayı, S sıcaklık ile azalır. Gerçekten de, sıcaklık arttıkça penetrantlarda daha az yoğuşma gerçekleşir (Dhingra, [69]).

#### 4.2.3 Difüzyon Katsayısı (D)

Difüzyon veya difüzivite katsayısı D; penetrantın membran içerisinden ne kadar hızlı geçtiğini gösterir. Difüzyon katsayısı, gaz moleküllerinin polimer içindeki hareketliliğinin bir ölçüsüdür ve bu yüzden polimer-penetrant dinamikleri ile ilgili  $cm^2/s$  olarak ifade edilen kinetik bir faktördür. Ayrıca yaygın olarak toplam serbest hacim ile de ilişkilidir. D; penetrant boyutu ve şekli, polimer serbest hacmi, polimer zincirlerinin katılığı ve segmental hareketlilik ile etkilenir. D; penetrant boyutu arttıkça önemli ölçüde azalır. Ancak boyut, kauçuksu polimerler için çok önemli değildir (Dhingra, [69]).

Kauçuksu membranlar çok seçici olmadıklarından, gaz ayırma için genellikle kullanılmazlar. Gaz moleküllerinin şekli de önemli bir parametredir. Gerçekte, küresel moleküller düz, lineer, dikdörtgen veya uzun moleküller kadar hızlı difüze olmazlar. D; polimer ile etkileşimi zayıf olan saf gazlar için gaz konsantrasyondan bağımsız olarak kabul edilebilir. Ancak; plastikleştirici sistemler veya organik buharlar içi sabit olarak kabul edilemez.

Plastikleştirici olmayan sistemler için, difüzyon katsayısı, sıcaklık arttıkça artar ve Arrhenius denklemi ile gösterilebilir;

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (4.18)$$

$D_0$ = Eksponansiyel öncesi faktör

$E_D$ =difüzyon aktivasyon enerjisi

$E_D$ , permeat boyutu arttıkça artarken, gazın hacim fraksiyonu arttıkça azalır.

Difüzyon katsayısı zincir hareketliliğine bağlıdır. Bu nedenle polimerin serbest hacminin büyüklüğünün difüzyon katsayısını kısmen belirleyeceğine inanılır.

Termodinamik difüzyon katsayısı, Doolittle eşitliği kullanılarak polimerin fraksiyonel serbest hacmi (FFV) ile ilişkilendirilir (Dhingra, [69]).

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-B}{FFV}\right) \quad (4.19)$$

$D_0$  ve  $B$ ; sistemin karakteristik sabitleri.

$A_f$ ; gaz moleküllerinin şekline ve boyutuna bağlı olduğu yerde  $D_0$ , ( $R T A_f$ ) eşit olur.

$B$ , yer değişimine olanak sağlamak için minimum lokal serbest hacmin gerekli olduğunun göstergesidir (Dhingra, [69]).

Fraksiyonel serbest hacim azalırken,  $D$  de azalır.

Fraksiyonel serbest hacim şu şekilde ifade edilir;

$$FFV = \left(\frac{V-V_0}{V}\right) \quad (4.20)$$

$V$ : verilen sıcaklıktaki (yoğunluğun tersinden elde edilebilir) gözlenen polimer spesifik hacmi

$V_0$ : ( $=1,3 v_w$ ) 0 K'de amorf polimerin 1kg'ının kapladığı dolu hacim.

$V_w$ : Tekrarlanan birimin Van der Waals hacmidir. Bu hacim Bondi'nin grup katkı metodundan hesaplanabilir. Böylece ( $V-V_0$ ) serbest hacmi verir.

Plastikleştirilme durumunda, Henry Kanunu'na uyan sistem için (genellikle sorbe edilen gaz konsantrasyonu düşük olduğunda) deneysel bir ilişki bulunmuştur.

$$D(C) = D_0 \exp(\gamma C) \quad (4.21)$$

$\gamma$ : verilen sıcaklıktaki sisteme bağlı plastikleştirme parametresi.

$D_0$ : Penetrantın 0 olduğu andaki difüzyon katsayısı

Gaz/polimer etkileşiminin güçlü olmasından dolayı Henry yasası uygulanamaz ve aşağıdaki eşitlik kullanılır;

$$D(C) = D_0 \exp(A B) \quad (4.22)$$

$A$ : sıcaklığa bağlı parametre

$B$ : konsantrasyona, hacim fraksiyonuna ya da aktiviteye bağlı parametre

### **4.3 Kauçuksu Polimerlerde Gaz Geçişi**

#### **4.3.1 Sorpsiyon**

Kauçuksu polimerlerde gaz çözünürlüğü (4.3)'te gösterilen Henry'nin çözünürlük yasasına dayanarak çok iyi bir şekilde açıklanmıştır. Bu model düşük molekül ağırlıklı gazlar için ve düşük gaz basınçlarında geçerlidir. Bu modelde penetrantların varlığında polimer matrisin şişmesinden dolayı pozitif sapma gözlenir. Kuvvetli sinerjik etkileşimler öncelikle buhar ve su sorpsiyonu ile meydana gelir. İdeal olmayan gaz fazı etkileri bazen uygun fugasiteler ile gaz basınç terimlerinin yer değişimi ile düzeltilir (Dhingra, [69]).

#### **4.3.2 Difüzyon**

Kauçuksu materyallerden gaz transferi Fick'in difüzyon yasası ile açıklanır. Difüzyon katsayısı Henry'nin çözünürlük yasasının uygulanabilir olduğu herhangi bir zamanda konsantrasyondan bağımsız olarak gösterilmiştir. Genellikle buhar sorpsiyonunda elde edilen yüksek basınç bağılılığı deneysel koşullara göre çalışılır (Dhingra, [69]).

#### **4.3.3 Gaz Karışımı Sorpsiyonu**

Kauçuksu polimerler içerisinde gaz karışımının çözünürlüğü Henry kanununa göre değerlendirilir. Kısmi basınç, ve gazlar için Henry kanunun çözünürlük katsayısı değerleri gazın kısmi çözünürlüğünün hesaplanmasında kullanılır. İkinci gazın etkileri ihmal edilebilir (Dhingra, [69]).

#### **4.3.4 Gaz Karışımı Difüzyonu**

Gaz karışımı permeasyonu sırasında ölçülen permeat akısı gazların kısmi basıncına dayanan her bir gaz için permeat akılarının toplamını gösterir. Bu nedenle, difüzyon katsayısı değeri kauçuksu membranlardan saf gaz transferindeki gibi aynı şekilde kalır. Böylece, gaz-polimer etkileşimleri gibi gaz-gaz etkileşimleri de kauçuksu polimerlerde gazların difüzyon katsayısına etki etmez.

Sonuç olarak, kauçuksu polimerlerden gaz transfer olayları Henry'nin çözünürlük kanunu ve Fick'in difüzyon kanununa göre en iyi şekilde tanımlanmıştır. Gazların relatif çözünürlüğü kauçuksu membranın seçiciliğindeki kontrol faktörüdür. Bu

membranların mekanik ve ısıl kararlılıklarının uygun olmamasından dolayı, endüstriyel uygulamalar proses akımından eser miktardaki organik buharların basit adsorpsiyonununa sınırlanır (Dhingra, [69]).

#### 4.4 Camsı Polimerlerde Gaz Geçişi

##### 4.4.1 Kararsız Davranış

Camsı polimerlerden gaz transferi bu polimerler ile avantajlı ayırma özellikleri nedeniyle etkili araştırmanın odağıdır. Bununla birlikte, camsı polimerlerin gaz transferi ve ayırma özelliklerinin tamamı polimerin fiziksel özelliklerindeki zamana bağlı değişimler tarafından sınırlanır. Bu değişiklikler öngörülen çalışma süresi boyunca polimerin performans değerlendirmesinde önemlidir. Gözlenen zamana bağlı transfer davranışını açıklamak için moleküler seviyede denemeler yapılmıştır. İstatistiksel, mekaniksel-yapısal ve termodinamik değerlendirmelere dayanarak gözlenmiş transfer davranışını açıklamak için modeller önerilmiştir. Bu açıklamalar üç temel teori olarak verilmiştir;

- 1) Polimer matriste gaz molekülleri için boşluk (delik) yaratmak veya açmak için yapıldığı kabul edilen çalışma “delik boşluk teorisi”. Başarılı oluşum ve açma membrandan gaz moleküllerinin difüzyonuna izin verir.
- 2) Potansiyel enerji bariyerinin üstesinden gelerek yeterli enerji ile matris boyunca gaz moleküllerinin hareketini tanımlayan “aktive edilmiş kompleks teorisi”.
- 3) Matristeki ısıl dalgalanmalara dayanan, fazla boşluk oluşumuna neden olan ve gaz moleküllerinin geçişine izin veren dalgalanma teorisi”

Yukarıda sunulan bu üç açıklama serbest hacim moleküler teorisinden çıkarılmıştır. Bu teori gaz moleküllerinin hareketinin zincirler arasındaki çekim gücünün üstesinden gelmek için gerekli gaz moleküllerinin yeterli enerjisinin yanısıra polimer matrisindeki uygun serbest hacme de bağlı olduğunu öne sürer (Dhingra, [69]).

Polimer içerisindeki serbest hacmin varlığı ilk olarak Fujita tarafından 1960’da öne sürülmüştür. Bu kavram herhangi bir polimerin spesifik hacmi için üç komponentin varlığına dayanır. Bu üç komponent şunları içerir; (1) makromoleküllerin dolu hacimleri, (2) küçük ve materyalin her tarafında eşit olarak dağılmış olan gözenekler arası serbest hacim, (3) gaz transferine izin veren yeterli genişlikteki boşluk serbest

hacmi. Boşluk serbest hacmi genellikle fazlalık serbest hacim olarak adlandırılır ve polimer zincirleri ısı kararsızlığın altında olduğundan camsı polimerler için önem kazanır. Bu segmentler arası donmuş bozukluklar daha sonra polimer içinde ekstra gaz sorpsiyon bölgeleri sağlar. Matematiksel olarak serbest hacim şu şekilde açıklanabilir;

$$v_f = v - v_0(T) \quad (4.23)$$

$v_f$ : polimer matrisindeki serbest hacim

$v$ : toplam makroskopik hacim

$v_0(T)$  = polimer tarafından doldurulmuş hacim

Sıcaklığa bağlı gözenekler arasındaki hacmin amorf bir polimerin kauçuksu ve camsı hali arasındaki farkı tanımlamak için çok önemlidir. Camsı geçiş sıcaklığı genellikle polimer değişikliklerinin genleşme katsayısının olduğu nokta olarak tanımlanır. Kendi camsı geçiş sıcaklığının altındaki bir polimer katı olarak ele alınır ve camsı polimer olarak adlandırılır, oysa kendi camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki bir polimer kauçuksu polimerdir ve viskoz sıvı özellikleri sergiler. Bu nedenle polimerin camsı geçiş sıcaklığı ısı işlem prosesine (tavlama) oldukça bağlıdır. Serbest hacim kavramı polimerin dengede olmayan doğasını nitel olarak anlatmak için kullanılır. Ancak, bu model polimer zincirinin hareketliliği ve serbest hacim boyut dağılımının nicel tanımı ile sınırlandırılmıştır. Serbest hacim teorisinin tek parametreliliği model olarak sadeleştirilmesi polimerik membranlardan gaz transferi çalışmaları içerisinde yaygın kullanımı için önemli bir sonuçtur. İlgili gaz transfer olaylarına göre, gaz-polimer etkileşimlerinin polimerin dengede olmayan davranışlarından daha önemli olduğu kabul edilir.

Polimerlerden gaz transferi çalışması için serbest hacim teorisinin bir uygulaması 1972 yılında Stern, Fang ve Frisch tarafından sunulmuştur. Termodinamik difüzyon katsayısı için  $D_T$  Doolittle formu ile başlayarak, verilen bir sıcaklık, basınç ve gaz konsantrasyonunda ( $v$ ) polimerin fraksiyonel serbest hacmi (4.24)'de gösterilmiştir. Alt indis  $s$  referans durumu temsil etmektedir (Dhingra, [69]).

$$D_T = RTA_d \exp\left[-\frac{B_d}{v_f}\right] \quad (4.24)$$

$$v_f = v_f(T_S, \pi_S, v = 0) + \alpha(T - T_S) - \beta(\pi - \pi_S) + \gamma v \quad (4.25)$$

Burada,  $A_d$  ve  $B_d$  verilen bir penetrant-polimer sisteminin karakteristik sabitleridir.

$\alpha$  termal genleşme katsayısı;

$$\left( = \left( \frac{\partial v_f}{\partial T} \right) \right)$$

$\beta$  sıkıştırılabilirlik;

$$\left( = \left( \frac{\partial v_f}{\partial p} \right) \right)$$

$\pi$  ve  $\pi_s$  gaz basıncıyla ilgili olan hidrostatik basınçlardır.

$\gamma$  konsantrasyon katsayısı;

$$\left( = \left( \frac{\partial v_f}{\partial v} \right) \right)$$

'a' gaz aktivitesi olduğu (4.26) eşitliği ile difüzyon katsayısı ve termodinamik difüzyon katsayısı ilişkilendirilir. Böylece, fraksiyonel serbest hacim polimer içindeki gaz çözünürlüğünün bir ölçüsüdür ve sıcaklık, basınç, konsantrasyon gibi çalışma koşulları ile doğrudan ilişkilidir.

$$D = D_T \left( \frac{\partial \ln a}{\partial \ln v} \right)_{T,p} \left( \frac{1}{1-v} \right) \quad (4.26)$$

Serbest hacim teorisi Fang, Stern ve Frisch tarafından 1975 yılında polimerlerden ikili gaz transferi çalışmasına uygulanmıştır. Difüzyon için aynı Doolittle eşitliği kullanılarak, (4.25)'te gösterilen fraksiyonel serbest hacim eşitliği, polimerin serbest hacmi üzerinde ikinci bileşenin konsantrasyon etkilerini içerecek şekilde modifiye edilmiştir (Dhingra, [69]).

$$v_f = v_f(T_S, \pi_S, v^a = 0, v^b = 0) + \alpha(T - T_S) - \beta(\pi - \pi_S) + \gamma^a v^a + \gamma^b v^b \quad (4.27)$$

Serbest hacim üzerinde ikinci bileşen etkisinin katkı maddesi olduğu varsayılır, penetrant konsantrasyonunun 0,2 hacim fraksiyonundan az olduğu (örnek  $v_a + v_b < 0.20$ ) seyreltik sistemler için modelin uygulanabilirliği kısıtlar. Geçirgenlik ve difüzyon katsayısı için sonuçlanan ifadeler idealize varsayımlar ile birlikte analitik olarak çözülmüştür. Deneysel verileri tanımlamada sınırlı başarısı nedeniyle bu modelin geçerliliği bazı yazarlar tarafından sorgulanmıştır (Dhingra, [69]).

Polimer matris içindeki serbest hacim yoluyla gaz transfer mekanizmasını açıklamak için, sıvı membran yoluyla sıvı moleküllerin transferi açısından gaz-polimer sistemi tanımlanmıştır. 1959 yılında önerilen, Cohen ve Turnbull teorisi ile Brandt teorisi, sert küreler olarak ifade edilen sıvı molekülleri yoluyla transferi göz önünde bulundurur. Cohen ve Turnbull modeli, difüzyonu sıvı içinde serbest hacminin yeniden dağılımı olarak tanımlar, oysa proses Brandt tarafından bir aktivasyon enerji bariyeri açısından açıklanmıştır. 1963 yılında Dibeneditto ve Paul tarafından önerilen bir başka teori serbest hacmi dağılımı ile ilgili Cohen ve Turnbull modeli ile aynı içeriği moleküler seviyede farklı zincir paketi ile kullanmıştır (Dhingra, [69]).

Bütün bu teoriler moleküler seviyede polimer zincirleri için yarı kristalin zincir paketini kabul eder. Birbirine paralel küçük zincir demetlerinin varlığı X-ray difraksiyon tekniği kullanılarak deneysel olarak gösterilmiştir. Küçük polimer zincir segmentlerinin bu paralel dizilişi genellikle kristalin ya da katı bir materyalde gözlenen düzenli zincir paketlemesi ile karıştırılmamalıdır. Bu zincir segment demetlerinin içindeki moleküler ölçekte paketlemenin dört koordinasyon numarası olduğu kabul edilmiştir.

Cohen ve Turnbull'un modeli bu dört komşu zincirin içerisine birçok penetrant gaz moleküllerini yerleştirmek için yeterli genişlikte serbest hacme sahip bir kafese şekil verdiğini kabul eder. Gaz transferi daha sonra kafeste bir açılmaya neden olan, başka bir kafes içerisine moleküllerin yer değiştirmesine yol açan yoğunluk dalgalanmalarına göre açıklanmıştır. Bu prosedürün tekrarlanması membran yoluyla gaz transferine yol açar (Dhingra, [69]).

Polimer zincirlerinin gaz moleküllerine paralel olan transfer modeli DiBenedetto ve Paul tarafından önerilmiştir. Burada gaz molekülünün denge altında paket içinde tutulduğu kabul edilir. Isıl bir dalgalanma sırasında molekülün yakınında zincirlerinin genişlemesi, silindirik bir kanal yaratılmasına yol açar, böylece gaz molekülünün bu kanalın diğer ucuna bir difüzyonal geçiş yapmasına izin verir. Kanalın kapanışı ile gaz molekülü yeni bir konumda ısı denge altındadır. Makroskopik ölçekte bu hareket zincir uzunluğu boyunca gaz molekülünün küçük yer değişimleri ile örtüşür. Bu rastgele yer değiştirmeler membran içinden gaz molekülün difüzyonu ile sonuçlanır (Dhingra, [69]).

Demet halindeki polimer zincirleri yoluyla gaz transferinin iki varyasyonu kullanılarak, gaz moleküllerinin paralel ve dik hareketi Pace ve Datyner tarafından 1979 yılında ayrıntılı bir teori ile sunmak için kombine edildi. Polimer zincir demetleri boyunca

gerçekleşen molekül hareketinin yalnızca zincir karışıklığı ya da bir kristalit tarafından durdurulduğunu göz önüne almışlardır. Gaz molekülü hareketini daha fazla açıklamak için, Cohen ve Turnbull'un önerdiğine benzer şekilde molekülün komşu demetler içine atladığı önerilmiştir. Demetler arasında moleküllerin atlaması hız kontrol adımı olarak göz önüne alınmıştır, demet boyunca difüzyonun moleküllerin dik atlamasına göre 3 kat daha hızlı olduğu varsayılmıştır. Bu transfer davranışı matematiksel olarak polimer yoğunluğu, kohesiv enerji yoğunluğu, Lennard Jones enerjisi ve mesafe parametrelerine göre açıklanmıştır. Paralel difüzyonel atlama ve dikey atlama için minimum enerji gereksinimlerinin penetrant çapına, zincir içi sağlamlığa ve zincir içi kohezyona bağlı olduğu gösterilmiştir.

Bütün bu tanımlamalar kavramsal olarak camsı polimerlerden gaz transferini açıklamak için geçerlidir. Ama deneysel veriler olmadan, camsı polimerlerden doğru gaz transfer prosesine ilişkin güvenilir bir şey söylenemez. Bu nedenle, tüm pratik amaçlar için, gözlenen gaz geçirgenlik prosesini tanımlamada yerine fenomenolojik modeller kullanılır. Camsı polimerlerde gaz sorpsiyonu ve difüzyonu ile ilgili bu modeller daha sonra gözden geçirilecektir.

#### **4.4.2 Sorpsiyon**

Camsı polimerlerde geçirgenlik davranışı tekrar çözelti-difüzyon modeli açısından gözden geçirilmiştir. Camsı polimerlerdeki daha yüksek sorpsiyon kabiliyetini açıklamak için Henry yasası başarısızdır bu yüzden sorpsiyon iki ya da daha fazla model ile açıklanmıştır. Gaz sorpsiyonu için iki ya da daha fazla modlarının kavramı, başlangıçta Matthes tarafından selüloz içinde su sorpsiyonu çalışmasıyla 1994 yılında uygulanmıştır. Camsı polimerlerde küçük moleküllerin çözünürlüğünü açıklamak için ilk girişim 1954 yılında bu model kullanılarak Meares tarafından sunulmuştur. Mekanizma, Barrer, Michaels ve Vieth tarafından ikili sorpsiyon modeli olarak son haliyle modellendi. Bu model bir polimerin matris içinde donmuş halde bulunan küçük boşluklar (delikler) ile birlikte sürekli bir zincir matrisinden oluştuğunu kabul eder (Dhingra, [69]). Sürekli etki alanlarının yanı sıra kesikli olarak da bulunan bu küçük boşluklar, camsı polimerin dengede olmayan termodinamik durumundan kaynaklanır. Eşitlik 4.6 ile modellenen ikili sorpsiyon metodu Henry'nin çözünürlük yasasına ve Langmuir tipi sorpsiyona (boşluk sorpsiyonu) göre tanımlanır. Modelleme sırasında temel varsayımlar şunlardır:

- 1) İki mod aynı anda gerçekleşir.
- 2) İki mod da her zaman dengededir.
- 3) Langmuir modu altında sorplanan penetrantlar tamamen hareketsizleştirilir.
- 4) Difüzyon sadece çözünmüş modda gerçekleşir.
- 5) Difüzyon katsayısı konsantrasyondan bağımsızdır.

Uygulanan bir basınçta (p) polimer içerisindeki gaz konsantrasyonu şu şekilde verilir:

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{(1 + b p)} \quad (4.28)$$

C: Konsantrasyon

C<sub>D</sub>: Normal çözünme konsantrasyonu

C<sub>H</sub>: Boşluk doluluk konsantrasyonu

k<sub>D</sub>: Henry kanununun uç çözünme sabiti

C'<sub>H</sub>: boşluk doygunluk sabiti

b: Boşluk benzerlik sabiti

p: Basınç

C<sub>H</sub> ve C<sub>D</sub> arasında lokal bir denge kabul edilir bu nedenle, toplam konsantrasyon normal çözünme konsantrasyonuna (C<sub>D</sub>) göre ifade edilir.

$$C = C_D + \frac{K C_D}{(1 + \alpha C_D)} \quad (4.29)$$

$$\alpha = \frac{b}{k_D} \text{ ve } K = \frac{C'_H b}{k_D}$$

Langmuir izotermi içindeki iki parametreden (b ve C'<sub>H</sub>) biri olan b, kavramsal olarak boşluklarda sorplanan gaz moleküllerinin afinitesi olarak ve C'<sub>H</sub> bu polimer içerisindeki boşlukların toplam konsantrasyonu olarak açıklanmıştır. Benzerlik parametresi polimer içindeki gaz moleküllerinin sorpsiyon ve desorpsiyonu için hız sabitlerinin oranı olarak tanımlanır. bp >> 1 olduğu durumda sorpsiyon izotermi sabit bir değer olan C'<sub>H</sub> ile lineerlikten saparken, bp << 1 olması durumunda camsı polimerler içindeki gaz çözünürlüğü Henry kanunu tarafından modellendiği üzere uygulanan gaz basıncına orantılıdır. Bu modelin yaygın olarak kabulü prosesin basit kavramsal tanımlaması ile birlikte deneysel sonuçlar ve teorik tahminler arasındaki uyuşmaya dayanmaktadır.

Langmuir boşluklarının varlığı deneysel olarak polikarbonat içinde CO<sub>2</sub> sorpsiyonu üzerine yapılan NMR spektroskopisi çalışması ile kanıtlanmıştır. Bu modelin bir başka yeteneği olan gaz karışımı sorpsiyonunun tanımlanması sınırlı temeller üzerinde başarılı olmuştur (Dhingra, [69]).

Bu model camsı polimerlerde gaz sorpsiyonu çalışması için kavramsal bir referans sağlarken, polimer ve gazın bilinen özellikleri ile sorpsiyon parametrelerini ilişkilendirmek konusunda başarısızdır. Bunun yanı sıra, sorpsiyon alanındaki boyut dağılımının varlığı göz önüne alındığında sadece iki farklı modun varlığını fazla basitleştirir. Son zamanlardaki bir çalışma bu konulara cevap vermek adına, düşük sorpsiyon derecesi ve molekülün küresel geometri olarak adlandırılan bazı sınırlamaları altında kısmi bir başarıya ulaşmıştır.

Bu yeni gelişmeler Henry'nin mod sorpsiyonunu ve Langmuir sorpsiyon bölgelerindeki boşluk boyutları için Gaussian dağılımını açıklamak için latis sıvı modelinin kombinasyonuna dayanır. Statik bir yaklaşım verilen polimer içerisinde gaz çözünürlüğünün hesaplanması dolayısıyla basınçta gaz ile dolu serbest hacmin fraksiyonunu hesaplamak için kullanılmıştır.

Camsı polimerler içinde gaz sorpsiyonu ile ilgili yukarıda bahsedilen modellerin yanı sıra diğer çeşitli açıklamalar da literatürde sunulmaktadır. Raucher ve Sefcik tarafından ortaya konulan gaz-polimer matris modeli gaz polimer etkileşimlerinden dolayı polimer özelliklerindeki değişikliklere dayanır. Polimer zincirlerinin ortak hareketlerini değiştiren sorplanan gazların polimer zincirleriyle etkileşim halinde olduğu ve böylece matris içinden gaz transferine izin verdiği belirtilmiştir. Bu model sorpsiyon prosesi için fiziksel kavram verilmeden tek sorpsiyon alanı önerir. Sorpsiyon izotermi ifadesi materyal parametreleri ve gaz-polimer sisteminin fiziksel özellikleri arasında açık bir ilişki sunmaz ve aynı zamanda polimerlerden gaz karışımı transferini ifade etmek için yeterli değildir. Sanchez-Lacombe latis sıvı modeli, Flory-Huggins latis modeli gibi polimer-çözelti teorisinden çıkarılan latis sıvı modellerine dayanan bazı diğer modeller de sorpsiyon davranışını tahmin etmek için önerilmektedir. Bütün bu girişimler sınırlı başarıya ulaşmıştır ancak geniş aralıktaki operasyon koşulları altında farklı gaz-polimer sistemlerine uygulanabilir tüm sorpsiyon davranışını açıklamak için yetersiz kalmıştır (Dhingra, [69]).

#### 4.4.3 Difüzyon

Camsı membranlardan gaz moleküllerinin difüzyonu Fick'in difüzyon yasasına dayanmaktadır. Langmuir modunda sorplanan gaz moleküllerinin tamamının hareketinin sabitlendiği kabul edildiğinde, geçirgenlik akısı aşağıda gibi ifade edilir:

$$J = -D_D \left( \frac{\partial C_D}{\partial x} \right) \quad (4.30)$$

$D_D$ , Henry kanununda sorplanan gaz molekülleri için difüzyon katsayısıdır. Paul tarafından basit bir çözüm olarak sunulan, Fick kanununun ikinci difüzyon yasası aşağıdaki gibi gösterilir:

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = D_D \left( \frac{\partial^2 C_D}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (C_D + C_H) \quad (4.31)$$

Difüzyon katsayısını hesaplamak için bir çözüm sunarken Paul, Langmuir modundaki adsorplanan moleküllerin bazı hareketliliği olabileceğini önerdi. Hareketliliğin tamamen sabitlenmesi kabulü Petropoulos tarafından tartışılmıştır. Langmuir modundaki bu hareketlilik çift modlu transfer modeline göre Petropoulos tarafından modelde birleştirilmiştir. Bu model konsantrasyon yerine itici güç olarak kimyasal potansiyel değişim ölçüsüne ve Fick ikinci yasası olan kararsız hal difüzyon denklemine dayanmaktadır (Dhingra, [68]).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{RT} (D_{T1} C_D + D_{T2} C_H) \frac{\partial \mu}{\partial x} \right] \quad (4.32)$$

Burada;

$D_{T1}$ : Sorplanan türlerin Henry kanunu modu için termodinamik difüzyon katsayısı

$D_{T2}$ : Langmuir türleri için termodinamik difüzyon katsayısı

$\mu$ : Penetrantın kimyasal potansiyeli

R: Evrensel gaz sabiti

T: Mutlak sıcaklık

Konsantrasyon değişim ölçüsüne dayalı ilk kısmi hareketlilik modeli, Paul ve Koros tarafından 1976 yılında sunulmuştur. (4.30) eşitliğinde tanımlanan Fick'in difüzyon yasası için önerilen değişiklikler, Langmuir modu türlerinin hareketliliği için yeni bir

difüzyon katsayısı olan  $D_H$  getirilerek yapılmıştır. Toplam geçirgenlik akısı aşağıdaki gibi tanımlanmıştır;

$$J = -D_D \left( \frac{\partial C_D}{\partial x} \right) - D_H \left( \frac{\partial C_H}{\partial x} \right) \quad (4.33)$$

Burada difüzyon katsayılarının her ikisinin de konsantrasyondan bağımsız olduğu ve  $D_D$ 'nin genellikle  $D_H$ 'dan çok büyük olduğu kabul edilir. Hesaplamaları basitleştirmek için tanıtılan F faktörü Langmuir modunun difüzyon katsayısının ve sorplanan gazın Henry moduna oranı olarak tanımlanmıştır. Geçirgenlik akısı ve geçirgenlik katsayısı için ifadeler aşağıdaki gibi açıklanmıştır;

$$J = -D_D \left[ 1 + F \left( \frac{\partial C_H}{\partial C_D} \right) \right] \left( \frac{\partial C_D}{\partial x} \right) \quad (4.34)$$

Burada  $F=D_D/D_H$  dir.

Alt basıncın sıfır olması durumunda, basitleştirilmiş geçirgenlik ifadesi şu şekilde çıkartılır;

$$P = k_D D_D \left[ 1 + \frac{FK}{1+bp_2} \right] \quad (4.35)$$

Gaz geçirgenliğine besleme basıncı etkileri incelendiğinde F faktörünün önemli olduğu gösterilmiştir.  $F = 0$  sınırlayıcı durumu için, geçirgenlik basit çözelti-difüzyon modeli (4.35) için aynıdır. Oysa  $F=1$  olduğunda üst basıncın etkileri güçlüdür.  $0 < F < 1$  durumunda, basınca bağımlılığı K ve F değerleri ile kontrol edilir (Dhingra, [69]).

Çift mod sorpsiyon teorisine dayalı bir başka model tersinir bir kinetik proses olarak moleküllerin kısmi eylemsizliği problemini ele almıştır. Tshudy ve arkadaşları tarafından önerilen model, Langmuir modu sorpsiyonu için tersinir eylemsizliği kabul eder. Model gaz molekülleri ve Langmuir bölgeleri arasında tersinir bir biyomoleküler reaksiyonun varlığını göz önünde bulundurur. Her zaman sorpsiyon için sabit sayıda kullanılabilir bölgeler olduğu ve boşluk başına yalnızca bir gaz molekülünün sorplandığı kabul edilerek reaksiyon ve reaksiyonun kinetik hız denklemi aşağıdaki gibi belirtilmiştir;

bölge+gaz molekülü  $\xrightarrow{k_f/k_r}$  bölge-molekül kompleksi

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ D(C_D) \frac{\partial C_D}{\partial x} \right] - k_f N C_D + k_r (N_0 - N) \quad (4.36)$$

Burada toplam kullanılabilir bölge için değişim hızı N olarak, mevcut toplam bölge  $N_0$  olarak verilir.

$$\frac{dN}{dt} = -k_f N C_D + k_f (N_0 - N) \quad (4.37)$$

Aynı ifadeler difüzyon ve denge sorpsiyonu için Paul tarafından türetilmiştir. Aynı zamanda geçici sorpsiyon ve kararlı durum geçirgenliği için değiştirilmiş ilişkiler çıkarılmıştır. Bu değişikliklerin etkileri sadece sayısal olarak çözülebilen karmaşık ifadeler ile kıyaslandığında önemli değildir (Dhingra, [69]).

Moleküler düzeyde ikili transfer davranışını ya da kısmi eylemsizlik modelini açıklamak ve değerlendirmek için, Barrer tarafından önerilen dört çeşit difüzyon adımı vardır. Henry yasası ile sorplanan moleküller 'D'(çözünmüş moleküller) olarak ve Langmuir modunda sorplananlar 'H'(boşluklarda sorplanan) olarak belirtilerek difüzyon adımları 'D' veya 'H' moleküllerinin D ya da H bölgelerinde birinden diğerine atlaması gibi çeşitli ihtimaller olarak tanımlanmıştır. Bu atlamalar aşağıdaki gibi gösterilir;

1. D → D
2. H → H
3. D → H
4. H → D

Bu atlamaları açıklamak için, ilk durum uygulanacak olursa, difüzyon ile ilgili çözünmüş molekül için diğer bir bölgeye atlayan çözünmüş bir gaz molekülü  $D_{DD}$ , ilgili difüzyon ile çözülmüş molekülünden başka bir yere atlayan çözünmüş gaz molekülü anlamına gelir. Açıklamalar her bir difüzyonel adım için atlama sıklığına, atlama aralığına, ilgili difüzyon hızlarına, titreşim sıklığına ve bir atlama için gerekli aktivasyon enerjisine göre çıkarılmıştır. Tüm geçirgenlik akısı şu şekilde verilmiştir:

$$J = J_{DD} + J_{HD} + J_{DH} + J_{HH}$$

$$= -[D_{DD} + D_{DH}(1 - \theta')] \frac{dC_D}{dx} - [D_{HH} + D_{DH} + D_{DH} \frac{C_D}{C_{sat}}] \frac{dC_H}{dx} \quad (4.38)$$

Herhangi bir anda herhangi bir molekül tarafından doldurulan deliklerin toplamının fraksiyonu olarak tanımlanan  $\theta'$  şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\theta' = \frac{C_H}{C_{sat}} \quad (4.39)$$

İkili mod transferi için dört difüzyon atlamalarına göre final geçirgenlik ifadesi aşağıdaki gibi çıkarılmıştır:

$$P = k_D D_{DD} + \frac{C'_H b(D_{HH} + D_{HD}) - k_D D_{DH}}{1 + bp} + 2k_D D_{DH} \frac{\ln(1 + bp)}{bp} \quad (4.40)$$

Difüzyon katsayıları için çözümünde lineer olmayan regresyon teknikleri önerilmiştir. Bu yaklaşım ikili transfer modeli ile karşılaştırıldığında dört birim difüzyon atlamaları arasındaki ilişki ve iki difüzyon katsayısı aşağıdaki gibi verilmiştir (Dhingra, [69]):

$$D_D = D_{DD} + D_{DH}(1 - \theta) \quad (4.41)$$

$$D_H = D_{HH} + D_{HD} + D_{DH} \left( \frac{C_D}{C_{sat}} \right) \quad (4.42)$$

Bu yüzden  $D_D$  katsayısı  $D \rightarrow D$  ve  $D \rightarrow H$  atlamaları için uygun bir şekilde ortalaması alınmış relatif sıklığı gösterir. Aynı zamanda  $H \rightarrow H$  ve  $H \rightarrow D$  atlamaları bakımından  $D_H$  için doğru bir ifadedir (Dhingra, [69]).

#### 4.4.4 Gaz Karışımı Sorpsiyonu

Yukarıda sunulan değerlendirme difüzyon katsayısından bağımsız konsantrasyonla birlikte tek gaz geçirgenliği ile sınırlıdır. 1980'de Koros ikili mod sorpsiyon modelinin kapsamını sunmuştur. Bu kapsam diğer gazların varlığından kaynaklanan en önemli etkinin polimer içindeki sabit serbest hacim için penetranlar arasındaki rekabet olduğu varsayımına dayanmaktadır. Aynı zamanda bir gazın Henry yasası sorpsiyon katsayısının diğer bileşenlerin varlığından bağımsız olduğu kabul edilir. Bu kabullere dayanarak, polimer içindeki toplam gaz konsantrasyonu şu şekilde verilmiştir:

$$C = k_{DA} p_A + k_{DB} p_B + \frac{C'_{HA} b_A p_A + C'_{HB} b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)} \quad (4.43)$$

Bütün parametreler tek gaz ikili mod sorpsiyon modelindeki gibi tanımlanmıştır.  $p_i$  i bileşenine uygulanan kısmi basınçtır. Her bir bileşen için benzerlik sabiti ( $b_i$ ) ve kısmi basıncın ( $p_i$ ) ürünü bu komponent tarafından doldurulmuş olan toplam serbest hacmin fraksiyonunu belirler. Bağımsız sorpsiyon durumu için, örneğin Langmuir sorpsiyon bölgeleri için hiç rekabet olmadığında eşitlik şu şekilde modifiye edilir (Dhingra, [69]):

$$C = k_{DA} p_A + k_{DB} p_B + \frac{C'_{HA} b_A p_A}{1 + b_A p_A} + \frac{C'_{HB} b_B p_B}{1 + b_B p_B} \quad (4.44)$$

Bir polimer içindeki ölçülebilir serbest hacim açısından penetranlar arasında hiç rekabet olmamasının kabulü tartışılabilir. Gaz karışımı geçirgenliğini açıklamada ikili mod

sorpsiyon teorisinin etkinliği üzerine detaylı bir analiz Chern ve arkadaşları tarafından sunulmuştur.

Serbest hacme dayalı ampirik korelasyon ve Langmuir sorpsiyon yerleri için rekabet, polimer çözünlük seçiciliğinin hem niteliksel hem de niceliksel değerlendirilmesi için etkili bir araçtır.

#### 4.4.5 Gaz Karışımı Difüzyonu

Gaz karışımı difüzyonu için ikili mod sorpsiyon modelinin genellemesi Koros ve arkadaşları tarafından 1981 yılında verilmiştir. Uygulanan kısmi basınçlara, çözünlük ve difüzyon katsayılarına göre komponentin geçirgenliğine öngörülen çözüm tek gaz ikili mod sorpsiyon parametrelerine dayanır. Formülasyon karşı ürün ifadelerini içine almadan Fick'in difüzyon akısı ifadesine dayanır. Matematiksel olarak komponent A'nın permeat akısı için eşitlik:

$$J_A = -D_{DA} \left( \frac{\partial C_{DA}}{\partial x} \right) - D_{HA} \left( \frac{\partial C_{HA}}{\partial x} \right) \quad (4.45)$$

Difüzyon katsayıları (4.33)'e benzer olarak tanımlanmıştır. Karmaşık matematiği basitleştirmek için F (=D<sub>H</sub>/D<sub>D</sub>) faktörü farklı bir şekilde göz önüne alınmıştır. Camı polimerlerden tek gaz transferi için modifiye edilmiş (4.34)'de sunulmuş olan model toplam gaz konsantrasyonunun hareketli ve hareketsiz konsantrasyon olarak ayrıldığını kabul eder. Hareketli konsantrasyon difüzyon katsayısına (D) ve konsantrasyona (C<sub>m</sub>) sahiptir. Halbuki hareketsiz kısım C - C<sub>m</sub> konsantrasyonuna sahiptir. Böylece C<sub>H</sub>'ın (1-F) fraksiyonu hareketsizken C<sub>H</sub>'ın F fraksiyonunun yanı sıra öncelikle C<sub>D</sub>'ye bağlı gazın tamamı hareketlidir. Kararlı durum permeat akı ifadesi şu şekilde açıklanabilir (Dhingra, [69]):

$$J = -D \left( \frac{\partial C_m}{\partial x} \right) \quad (4.46)$$

$$C_m = C_D + FC_H = C_D \left( 1 + \frac{FK}{(1+\alpha C_D)} \right) \quad (4.47)$$

Bu ifadeler daha önce (4.34)'de sunulan aynı ifadelere uyarlanmıştır. Bu kısmi immobilizasyon modeli gaz karışımı transferi için genişletilecek olursa A bileşeni için geçirgenlik akısı şu şekilde çıkarılmıştır:

$$J_A = -D_{DA} \left( \frac{\partial C_{mA}}{\partial x} \right) \quad (4.48)$$

$$C_{mA} = C_{DA} + F_A C_{HA} \text{ ve } F_A = \frac{D_{HA}}{D_{DA}} \quad (4.49)$$

Sorpsiyonun iki modu arasında lokal dengenin kabulü ile birlikte A bileşeninin Langmuir konsantrasyonu Henry yasasının sorpsiyon konsantrasyonuna göre tanımlanmıştır:

$$C_{HA} = \frac{C_{DA} K_A}{(1 + \alpha_A C_{DA} + \alpha_B C_{DB})} \quad (4.50)$$

A bileşeninin geçirgenliği:

$$P_A = D_{DA} k_{DA} \left[ 1 + \frac{F_A K_A p_{A2} / (p_{A2} - p_{A1})}{1 + b_A p_{A2} + b_B p_{B2}} - \frac{F_A K_A p_{A1} / (p_{A2} - p_{A1})}{1 + b_A p_{A1} + b_B p_{B1}} \right] \quad (4.51)$$

Her iki bileşenin ihmal edilebilir alt akım kısmı basıncının kabulü ile birlikte ifade daha basit bir forma indirgenebilir (Dhingra, [69]):

$$P_A = D_{DA} k_{DA} \left[ 1 + \frac{F_A K_A}{1 + b_A p_{A2} + b_B p_{B2}} \right] \quad (4.52)$$

Camsı polimerlerden gaz karışımı transferini açıklamak için gazın kimyasal potansiyelinin kullanımı bakımından Petropoulos ikili mod transfer modelinin genişleterek formüle etmiştir. Bu yaklaşım Koros'un yaklaşımı ile çok benzerdir. A bileşeni için temel geçirgenlik akısı ilişkisi:

$$J_A = -\frac{1}{RT} (D_{TA1} C_{A1} + D_{TA2} C_{A2}) \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (4.53)$$

Çıkarılan ifadeler aynı zamanda iki sorpsiyon modu arasındaki rekabeti kabul eder. Transfer parametrelerini hesaplamak için sayısal olarak tekrarlayan bir prosedür önerilmiştir (Dhingra, [69]).

#### 4.5 Kristalin Polimerlerde Gaz Geçişi

Uniform katı zincir paketinin varlığı ile, kristal yapı gaz moleküllerinin yüksek kütle transferine izin veren zincir hareketliliğinin yanı sıra sorpsiyon bölgelerinden de yoksundur. Böylece, kristalin polimerler yoluyla gaz transferi genellikle bariyer özellikleri kapsamında incelenmiştir. Kristalin malzemeler ticari olarak gıda ambalajlama ve içecek endüstrisi için önemlidir. Bu kristalin polimerlerin işlenmesinde karşılaşılan zorluklar membran esaslı gaz ayırma uygulamaları için büyük dezavantaj oluşturmuştur. Buna rağmen, sıvı kristal polimerler ile birlikte yarı kristalin malzemeler,

kolay işleme ve düşük geçirgenlik gibi olumlu özellikler sergilemiştir. İki malzeme farklı karakteristik özellikleri nedeniyle ayrı ayrı incelenmiştir (Dhingra, [69]).

#### 4.5.1 Yarı Kristalin Polimerler

##### 4.5.1.1 Sorpsiyon

Polimerler içinde mevcut makroskopik ölçekte etkin zincir paketi ile bir yarı kristalin polimer içinde küçük gaz moleküllerinin çözünmesi engellenir. Bu nedenle, yarı kristalin polimerler, geçirgen olmayan kristal faz ve geçirgen amorf matris olarak adlandırılan iki fazdan oluşan malzemeler gibi değerlendirilir. İlk incelemeler gaz çözünürlüğünün doğrudan polimerlerdeki kristaliniteyle ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Michaels bir kauçuksu amorf faz için iki fazlı modeli deneysel olarak doğrulamıştır. Çözünürlük katsayısı aşağıdaki gibi tanımlanır (Dhingra, [69]).

$$S = S_a \phi_a \quad (4.54)$$

Burada  $S_a$  amorf polimerler için çözünürlük katsayısı,  $\phi_a$  amorf hacim fraksiyonudur.

Daha sonraki araştırmalar basit iki fazlı modelden negatif sapma göstermiştir. Davranış yoğunluğu ortalama yoğunluktan daha fazla ve gaz geçirmez kararsız kristal yapının varlığı açısından açıklanmıştır. Amorf hacim fraksiyonu, ortalama yoğunluk ölçümlerine dayanarak hesaplandığında bu düşük yoğunluklu kristalitlerin saptamaya neden olduğu kabul edilmiştir. Hacim fraksiyonunun doğru ölçümünün daha iyi korelasyon vermesi beklenmiştir, fakat literatürde çok az çalışma bulunmaktadır. Amorf polimerde yoğunluk değişim çalışmaları için gaz sorpsiyon deneylerinin potansiyel kullanımı hala araştırılmaktadır (Dhingra, [69]).

##### 4.5.1.2 Difüzyon

Yarı kristalin polimerlerde difüzyon prosesi geçirgen olmayan kristal fazın konumsal dağılımı ve zincir bağları ile çapraz bağlanmış geçirgen amorf faz bakımından incelenmiştir. Bu daha sonra amorf fazdaki zincirlerin hareketlerinin azalmasına neden olur. Orta gözeneklerdeki mevcut kanallarda elektriği iletmek için elektriksel bir benzeşim uygulayarak bir yarı kristalin polimer yoluyla gaz permeat akısı aşağıdaki gibi gösterilir:

$$J = \alpha \left( \frac{D_a}{\tau} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.55)$$

Burada  $D_a$ : tamamen amorf polimer için gaz difüzyon katsayısı

$\alpha$  : transfer için kullanılabilir çapraz kesit alanı

$\tau$  : kristalin fazın varlığından dolayı gaz molekülleri için engelleme hesaplanarak çıkarılan eğrilik faktörü

Çapraz bağlanma etkileri polimerler yoluyla gaz difüzyonu için yüksek aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu durumda bir  $\beta$  faktörü tanımlanarak hesaplanmıştır. Etkin difüzyon katsayısı  $D$  u doğrultuda aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$D = \left( \frac{D_a}{\tau \beta} \right) \quad (4.56)$$

Çapraz etkilerden dolayı zincir hareketsizliği düşüncesi yüksek belkemiği sertliğine sahip polimerik sistemler için düşük öneme sahiptir. Zincir hareketsizlik parametresini penetrant çapı ve amorf hacim fraksiyonu ile ilişkilendirmek için girişimler yapılmıştır. Ayrıca, güç yasası ilişkisi ile eğrilik faktörü hacim fraksiyonu ile ilişkilendirilmiştir. Konumlandırılmamış polimerler için üs -1'den -2'ye çeşitlilik gösterir. Üssün geniş bir kristallik aralığı için sabit olduğu bulunmuştur. Yarı kristalin bir polimerin tavlanması eğrilik faktöründe % 50'lik bir düşüşe neden olur. Bu daha sonra oluşan geniş kristalitlerin içindeki yarı-geçirgen boşlukların oluşumu bakımından açıklanmıştır (Dhingra, [69]).

#### 4.5.2 Sıvı Kristalin Polimerler

Mükemmel mekanik özellikleri yüzünden önem kazanarak geleneksel eriyik işleme yöntemleri ile elde edilen sıvı kristalin polimerler (LCP) polimer alanına yeni giriş yapmıştır. Genellikle mezomorfik (orta şekil anlamında) olarak adlandırılan bu polimerler ultra yüksek dayanımlı ve modül ile sonuçlanan yüksek şekilde konumlandırılmış morfolojisinden dolayı büyük ilgi çekmiştir. Sert monomerin benzersiz paketlenme düzeni ve esnek ayırıcılar bu malzemelerden gaz transferinin farklı bir mekanizması ile sonuçlanır (Dhingra, [69]).

#### 4.5.2.1 Sorpsiyon

Yarı kristalin polimerler ile karşılaştırıldığında, LCP yoluyla gaz transferi genellikle çok düşüktür. Ticari bir LCP (Vectraâ) ve bir yarı kristalin yapıdaki polimer (poliakrilonitril) arasındaki sorpsiyon, iki büyüklük yönünden bir düşüş göstermiştir. Verilen açıklama tahmin niteliğinde olup iki olasılıktan oluşmaktaydı: birincisi üç boyutlu kristal bir yapı gibi davranan sıvı kristalin bir düzenin olması, ikincisi sıvı kristalin faz içinde etkin bir zincir paketinin olmasıdır. Bununla birlikte, bu açıklamalar aynı polimer için elde edilen difüzyon katsayılarındaki artışı açıklayamadığı sürece tartışılabilir (Dhingra, [69]).

#### 4.5.2.2 Difüzyon

LCP (Vectraâ) üzerine sınırlı çalışma yapılmıştır ve yarı kristalin yapıdaki (poliakrilonitril) polimerin difüzyon özellikleri ile yapılan daha sonraki karşılaştırmalar LCP difüzyon katsayısında 40 kat artış göstermiştir. Bu davranışa doğrulama iki morfolojinin dış kristalleri boyunca gaz molekül hareketine göre yapılmıştır.

Bu malzemeler yoluyla gaz difüzyonu için yapılan tahmin niteliğindeki açıklamalar ve gözlenen sorpsiyon özelliklerinin kesin olmayan tanımlaması ile birlikte sıvı kristalin polimerlerden gaz transferi için standart gözlemlerden alıntı yapmak zordur. Son olarak, LCP için geçirgenliğin yarı kristalin polimerlerdeki geçirgenlikten daha düşük olması gibi genelleştirilmiş bir açıklama uygun görünmektedir.

### 4.6 Operasyon Koşullarının Polimer Geçirgenliğine Etkisi

#### 4.6.1 Sıcaklığın Geçirgenliğe Etkileri

##### 4.6.1.1 Sorpsiyon

Sıcaklığın difüzyon ve çözünürlük üzerine etkileri farklıdır. Genel olarak, gaz adsorpsiyonu için, penetrantın yoğuşabilirliği sıcaklık ile azalırken, çözünürlük sıcaklıktaki artış ile birlikte azalır. Çözünürlüğün sıcaklığa bağımlı olması van't Hoff eşitliği ile gösterilir (Dhingra, [69]):

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (4.57)$$

Burada  $S_0$  sabittir ve  $\Delta H_s$  sorpsiyonun kısmi molar entalpisidir. Termodinamik olarak çözünürlük iki aşamalı bir proses olarak ifade edilir. İlk aşama bir polimer içindeki gaz molekülünün yoğunlaşması ile başlar. İkinci aşama ise bu gaz molekülünün yerleşmesi için moleküler ölçekte boşluk oluşturulması ile devam eder. Bu temel aşamalar sorpsiyonun toplam entalpisine katkıda bulunur ve matematiksel olarak aşağıdaki gibi gösterilir (Dhingra, [69]):

$$\Delta H_s = \Delta H_{\text{yoğunlaşma}} + \Delta H_{\text{karışım}} \quad (4.58)$$

Düşük molekül ağırlıklı süper kritik gazlar için, düşük yoğuşabilirlik bir polimerin sorpsiyon özelliğinin kontrol edilmesi için karışım aşamasına neden olur. Gaz molekülü ile polimer arasındaki zayıf etkileşim olması durumunda karışım entalpisindeki değişim pozitifdir. Bu durum artan sıcaklıkla birlikte çözünürlüğün de artmasına izin verir. Yoğuşabilir gazlar ve buharların olması durumunda, yoğunlaşma için entalpi değişimi negatif ve baskındır. Bu yüzden sıcaklık attıkça çözünürlükte azalma gözlenir (Dhingra, [69]).

#### 4.6.1.2 Difüzyon

Gaz difüzyonunun sıcaklıkla ilişkisi en iyi Arrhenius eşitliği ile ifade edilir. Gaz moleküllerinin membran içindeki hareketleri termal olarak aktive edilmiş bir proses olarak kabul edilir. Matematiksel olarak sıcaklığın difüzyona etkisi aşağıdaki eşitlikle verilir (Dhingra, [69]).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (4.59)$$

Burada  $D_0$  preexponansiyel (üstel) faktör ve  $E_D$  difüzyonun aktivasyon enerjisidir. Sıcaklığın gaz transferine olan etkileri üzerine yapılan çalışmalar, aktivasyon enerjisi teriminin penetrantın boyutuna bağlı olduğunu, kütesinden bağımsız olduğunu göstermiştir. Difüzyon, çözünürlük ve geçirgenlik ile karşılaştırıldığında sıcaklığa en duyarlı taşınım parametresidir. Difüzyon ve sorpsiyon katsayıları için sıcaklığa bağımlı eşitlikler birleştirilerek, gaz geçirgenliği üzerinde sıcaklık etkisi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{E_p}{RT}\right) \quad (4.60)$$

Burada  $E_p$  geçirgenliğe ait aktivasyon enerjisidir ve  $E_D$  ile  $\Delta H_S$  'in cebirsel toplamıdır. Genel olarak geçirgenlik, sıcaklık arttıkça artar. Ancak istisnalar vardır, özellikle polimerin camsı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda karşı eğilimler gözlenmiştir. Poliimid bir membrandan  $CO_2$  geçirgenliği deneyinde sıcaklık artışı ile geçirgenlikte azalma gözlenmiştir. Aynı davranış aynı poliimid membran yoluyla bütün geçirgenliğide de gözlenmiştir. Bu gözlem izotermal operasyon koşulları altında polimer üzerindeki basınç etkisine göre açıklanmıştır. Uygulanan gaz basıncı ile oluşan yüksek gerilim polimerin kauçuğumsu durumundan camsı duruma geçmesine neden olmuştur (Dhingra, [69]).

Camsı polimerler için, her üç gaz transfer parametresi de artan sıcaklık ile azalır. Düşük çözünürlüğe bağlı olarak ikili mod sorpsiyon eğrisini ayarlama daha fazla hata ile karşılaşılan yüksek sıcaklıklarda bazı istisnalar gözlenmiştir. Gaz çözünürlüğü üzerinde  $T_g$ 'nin tavlama etkileri dengede olmayan boşlukların gevşemesi sonucu Langmuir sorpsiyon kapasitesindeki düşüşten kaynaklanır. Eşit olmayan boşlukların gevşemesi sonucu Langmuir adsorpsiyon kapasitesi azalması gaz çözünürlüğü üzerine alt  $T_g$  oluşturmuştur. Kim ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışma son derece açık şekilde, katı zincirli polimerlerde gaz transfer özelliklerinin sıcaklığa bağımlılığının esnek zincirli polimerlere göre daha düşük olduğunu göstermiştir (Dhingra, [69]).

#### **4.6.2 Basınç ve Konsantrasyonun Geçirgenliğe Etkileri**

Bu çalışmada şimdiye kadar ideal operasyon koşullarına göre gaz transfer olayları sunulmuştur. Ancak, teorik tahminler ve deneysel gaz transfer parametre değerleri arasında özellikle yüksek basınçlarda belirgin sapmalar görülmektedir. Basınç etkisi ve dolayısıyla membrandaki gaz konsantrasyonu gaz transfer proseslerini etkin olarak modellemede önemli bir sorundur. Gaz basıncının geçirgenlik üzerindeki etkileri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. İlk cevap (cevap A) hem difüzyonun hem de çözünürlüğün gaz basıncından bağımsız kabul edildiği ideal durum içindir. Bu tip davranış amorf polimerlerden süperkritik gaz geçirgenliği durumunda görülmektedir. Cevap B, polimer üzerindeki gaz plastikleştirme etkisinin karakteristiği olup kauçuksu polimerlerin organik buhar geçirgenliği sırasında gözlenir. Cevap C camsı polimerdeki çözülebilirliği yüksek olan gazların durumuna karşılık gelir. Son olarak cevap (D), B ve C nin kombinasyonu olup camsı polimerden organik buharlar ya da  $CO_2$  gibi plastikleştirici gazın geçirgenliği durumundan gözlenmektedir. İdeal davranıştan

sapmalar basıncın çözünürlük ya da difüzyon katsayısı üzerindeki etkisinden kaynaklanır. Gaz konsantrasyonuna bağlı olarak difüzyon katsayısı ile birlikte geçirgenlik akısı aşağıdaki gibi verilir:

$$J = -D(C)\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad (4.61)$$

Bu nedenle (4.4) 'ten,

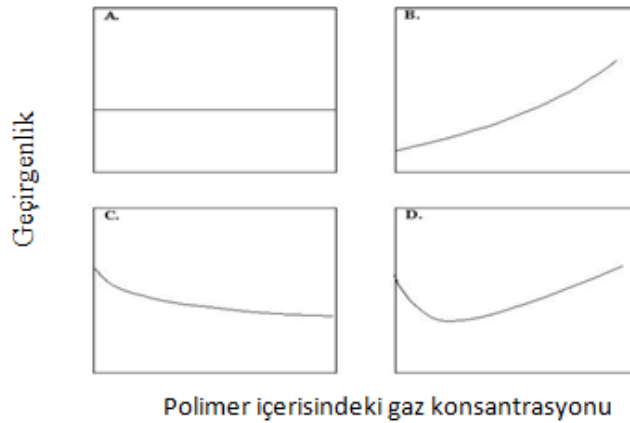
$$P = -D(C)\left(\frac{\partial C/\partial x}{\Delta p/h}\right) \quad (4.62)$$

Geçirgenlik katsayısı, verilen bir üst ve alt basınç için sabit olduğunda, difüzyon katsayısının ürünü ve  $(\partial C/\partial x)$  sabit olmalıdır. Bir matematiksel uyarlama tekniği uygulanarak değişkenlerin ayrılması (4.63)'deki gibi yazılır (Dhingra, [69]):

$$\frac{P}{h} \int_0^h dx = \int_{C_1}^{C_2} D(C) \frac{dC}{dp} dp \quad (4.63)$$

Alt basıncın sıfır ( $C_1 = 0$ ) olması durumunda son geçirgenlik denklemi aşağıdaki gibi çıkarılır:

$$P = \left[ \int_0^{C_2} D(C) dC / C_2 \right] \left( \frac{C_2}{p_2} \right) = [D] [S] \quad (4.64)$$

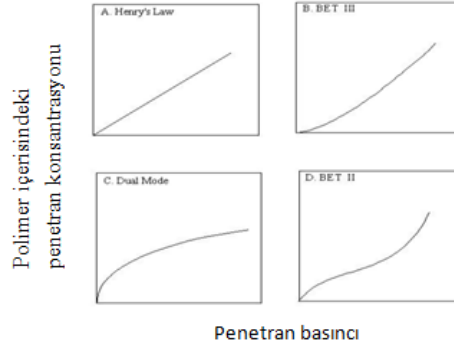


Şekil 4.2 Polimerik membranlar yoluyla gaz transferi sırasında gaz konsantrasyonunun geçirgenliğe bağımlılığı (Dhingra, [69])

Gaz çözünürlüğü penetrant ve membran malzeme arasındaki termodinamik etkileşim tarafından yönetilir ve böylece difüzyon katsayısı transfer olayları kinetiğini açıklar. Geçirgenlik prosesinin birleştirilmiş formülasyonu hem polimer-penetrant dinamiğini (kinetik faktör) hem de polimer-penetrant etkileşimlerini (termodinamik faktör) dikkate alır.

#### 4.6.2.1 Sorpsiyon

(4.63) eşitliğindeki  $(dC/dp)$  termodinamik faktörü bir sorpsiyon izotermi şeklinde modellenmiştir. Genel olarak, herhangi bir gaz / buhar-polimer sisteminin tüm sorpsiyon davranışları dört izoterm şeklinde ayrılır:



Şekil 4.3 Polimer membranlarda gaz sorpsiyonu sırasında gözlenen sorpsiyon izotermelerinin tipik şekilleri (Dhingra, [69])

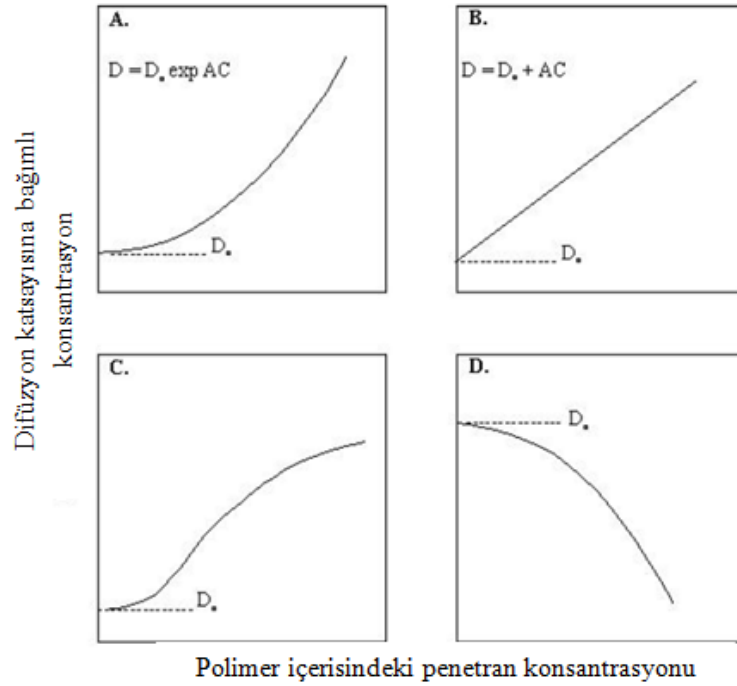
İlk eğri (Cevap A) spesifik etkileşimler olmaksızın basit ve ideal gaz-polimer sistemini temsil eder. Bu doğrusal varyasyon Henry'nin çözünürlük yasası ile temsil edilir. Cevap B uygun penetranlar ile kauçuksu polimerin homojen olarak şişmesine karşılık gelir. Aynı zamanda benzer davranış, polar olmayan kauçuksu polimerler içinde çözünmüş kompleks polar ve hidrojen bağlı penetranlar ile elde edilir. Bu davranış genellikle gaz moleküllerinin birbirleri ile olan güçlü etkileşimleri sebebiyle küme oluşturmalarında geçerlidir. Cevap C ikili mod sorpsiyon izotermi temsil eder ve camı polimerlerdeki gaz sorpsiyonunda görülmektedir. Son cevap D bir dönüm noktasını gösterir ve camı polimerlerdeki çözünürlüğü yüksek penetranlar ile görülmektedir. Flory-Huggins çözünürlük denklemi yüksek basınçta polimerlerde organik buharların çözünürlüğünü hesaplamak için kullanılır (Dhingra, [69]).

#### 4.6.2.2 Difüzyon

Difüzyon katsayılarının konsantrasyona bağımlılığı genellikle direkt deneysel ölçümlerin uygulamasının zor olması sebebi ile dolaylı olarak çalışılmıştır. Kullanılan yöntemde, deneysel olarak polimerdeki gaz geçirgenliğinin ve çözünürlüğünün basınca bağımlılığı ölçülmektedir. Bu gözlemlere dayalı olarak basıncın difüzyona bağımlılığının geçirgenliğin ve çözünebilirliğin oranı olduğu sonucuna varılmıştır. Gaz çözünürlük ve

geçirgenliği basınca bağımlılığını incelemek için aynı yaklaşım kullanılarak difüzyon için çıkarılan dört tipik izoterm eğrileri Şekil 4.4 'de gösterilmiştir.

İlk cevap (cevap A) organik buharlara maruz kalan polimerler veya suya maruz kalan hidrofilik polimerler tarafından sergilenmektedir. Cevap B, çok düşük bir konsantrasyonda bulunan plastikleştirici penetrantlar için gözlenmiştir ve böylece lineer tepki vermiştir. Üçüncü cevap (cevap C) yaygın olarak camsı polimerlerde gözlenmiştir ve ikili mod sorpsiyon modeli tarafından açıklanmıştır. Çözünmüş penetrant için ideal difüzyon katsayısı açısından etkin difüzyon katsayısı (4.18) ile ifade edilmiştir.



Şekil 4.4 Polimerik membranlar yoluyla gaz transferi için difüzyon katsayılarının konsantrasyona bağımlılığının tipik şekilleri (Dhingra, [69]).

$$D_{eff}(C) = D_D \left( \frac{1 + \left[ \frac{FK}{1 + \alpha C_D} \right]^2}{1 + \left[ \frac{K}{1 + \alpha C_D} \right]^2} \right) \quad (4.64)$$

Burada,  $F = D_D/D_H$  ve  $K = \frac{C_H^b}{k_D}$

Son cevap (cevap D) penetranta ait kümelenme özelliğidir. Örneğin, hidrojen bağlama özelliklerine sahip moleküller, yüksek gaz basınçlarında gaz moleküllerinin çapında etkin bir artış göstermektedir. Bu durum sonrasında etkin difüzyon katsayısında düşüşe yol açar. Başka tür bir etkileşimde oldukça farklı bir geçirgenlik cevabı elde edilir. Polimer ve penetrant arasındaki kimyasal etkileşimler, artan penetrant basıncı ile

kendine özgü tepkiler göstermiştir. CO<sub>2</sub> etkisi, farklı penetrant basınçlarında çeşitli polimerlerde plastikleşmeye neden olmuştur (Dhingra, [69]).

#### 4.6.3 Plastikleştirme

Camsı polimerlerden CO<sub>2</sub> geçirgenlik çalışmaları artan penetrant basıncıyla serbest hacmin azaldığını göstermiştir. Bu durumda T<sub>g</sub>'nin iyice altındaki sıcaklıklarda çalışılabilir bile polimerin camsı durumdan kauçuksu duruma geçişmesine yol açar. Koros tarafından yapılan polikarbonattan CO<sub>2</sub> geçirgenliği çalışması sorpsiyon eğrisinde minimumu gösterir ve malzemenin seçiciliğindeki düşüşe denk gelir. CO<sub>2</sub> gaz-polimer sistemi içeren birçok sorpsiyon / desorpsiyon deneylerinde plastikleşme etkilerini bulunmaktadır. Bu tür davranış için kantitatif analiz ilk olarak Mauze ve Stern tarafından verilmiş olup sorpsiyon için Langmuir modu sorpsiyona göre konstrasyonun daha güçlü bir fonksiyonu olan Henry yasasını kabul etmiştir. Böylece Henry yasasından çıkarılan gaz konsantrasyonu sorpsiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$C_D = S(C)_p = [k_D \exp(\sigma C)] p \quad (4.65)$$

Burada  $\sigma$  konsantrasyona (C) bağlı çözünürlük için karakteristik bir parametredir. İkili mod sorpsiyon eşitliği aşağıdaki gibi temsil edilir (Dhingra, [69]):

$$C = [k_D \exp(\sigma C)] p + C'_h bp / (1 + bp) \quad (4.66)$$

Kamiyu ve arkadaşları tarafından C<sub>H</sub> parametresine plastikleştirme etkilerinin bir korelasyonu sunulmuştur. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde konsantrasyon etkileri ile başlayarak, serbest hacim fazlasının gaz konsantrasyonu ve operasyon koşulları ile ilgili olarak bir ifade sunulmuştur:

$$v_H(C) = \Delta\alpha[\beta C_g - [T_g(O) - T_g(C)]] \quad (4.67)$$

Sadece konsantrasyon bakımından etkileri göz önüne alındığında, serbest hacim fazlası aşağıdaki denklemde modifiye edilmiştir:

$$v_H(C) = \beta\Delta\alpha(C_g - C^*) \quad (4.68)$$

Bu denklem, daha sonra boşluk konsantrasyon sabiti ile ilişkilendirilerek aşağıdaki denklem ile verilmiştir (Dhingra, [68]).

$$C'_H = \gamma v_H(C) = C'_{HO} \left(1 - \frac{C^*}{C_g}\right) \quad (4.69)$$

Burada  $v_H(C)$  penetrant polimer sisteminin birim hacimdeki serbest hacim fazlasıdır.

$\Delta\alpha$ , kauçuksu ve camsı hal için termal genişlemenin kübik katsayılarının arasındaki farktır (Dhingra, [68]).

$\beta$ , camsı geçiş noktasında konsantrasyon ve sıcaklık arasındaki orantılı sabittir.

$C_g$ , T sıcaklığındaki camsı geçiş konsantrasyonudur (Dhingra, [69]).

$Tg(0)$ ,  $C = 0$ 'daki  $Tg(C)$ 'dir.

$C^*$ , daha önce "camsı polimerlerden gaz karışımı difüzyonu" bölümünde bahsedilen sorplanan penetrant parametresi  $C_m$ 'in etkin toplam konsantrasyonu ile aynıdır.

$C'_{HO}$ ,  $C^* = 0$  daki boşluk doygunluk sabitidir.

(6.13), (6.10) eşitliğindeki yerine konursa, son ikili mod sorpsiyon denklemi aşağıdaki gibi verilir:

$$C = [k_D \exp(\sigma C^*)]p + C'_{HO} bp \left(1 - \frac{C^*}{C_g}\right) / (1 + bp) \quad (4.70)$$

Yukarıdaki denklemin geçerliliği poli (vinil benzoat), poli (vinil butiral) ve poli (etilen tereftalat)  $CO_2$  geçirgenliği çalışması ile incelenmiştir. Ek çalışmalar da camsı polimerlerde  $CO_2$  plastikleştirme etkileri doğrulamıştır (Dhingra, [69]).

#### 4.6.4 Katkılı Membranlarda Gaz Taşınımı (Maxwell Modeli)

Gözeneksiz küresel inorganik dolgulu membranların gaz geçirgenlik özellikleri Maxwell modeliyle tahmin edilir. Geçirimsiz inorganik nano partiküllerin polimer matrisine katılmasıyla geçirgenliğin düşmesi beklenmektedir (Ahn, [7]). Bunun nedeni ise dolgu partiküllerinin diğer seyreltici fazla etkileşime geçmemesi ve özelliklerin bir fazdan diğerine etki etmemesi olarak açıklanmaktadır. Maxwell eşitliği gözenekli ve gözeneksiz tüm dolgular için dolgu maddesinin hacim fraksiyonuna bağlı olarak geliştirilip hesaplanabilmektedir.

$$P_f = P_0 \cdot \left( \frac{1 - \phi_f}{1 + (\phi_f/2)} \right) \quad (4.71)$$

$$D_f = \frac{D}{\tau} \quad (4.72)$$

$$S_f = S_0 \cdot (1 - \phi_f) \quad (4.73)$$

$$\tau = 1 + (\phi_f / 2) \quad (4.74)$$

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

$$\phi_f = \frac{w_f / \rho_f}{(w_p / \rho_p) + w_f / \rho_f} \quad (4.75)$$

$w_f$  ve  $w_p$  sırasıyla dolgu maddesinin ve polimerin miktarlarını ifade eder.  $\rho_f$  ve  $\rho_p$  ise dolgu maddesinin polimerin yoğunluklarıdır. Maxwell modeli nano partiküllerin polimer matrisine katılmasıyla geçirgenliğin düştüğünü söylemektedir. Fakat birçok çalışma modelin tersi sonuçlar vermiştir. Örneğin PSf matrisine dumanlı silika nano partiküllerinin katılmasıyla geçirgenlik değerleri ölçümü yapılan bütün gazlar için artış göstermiştir (Ahn, [7]). Bunun nedeni yetersiz zincir paketlenmesinin sonucu serbest hacmin artışının yanı sıra polimer ve dolgu arasındaki fazla boşluk hacminin de var oluşudur. Maxwell modelinin deneysel sonuçlardan farklılık göstermesi polimer zincirleriyle nanopartiküllerin ve nano partiküller ile penetrantların ilişkilerinin ihmal edilmesidir. Nanokompozit membranların çoğunda bahsedilen etkileşimler penetrantın difüzyon ve çözünürlük özelliklerini etkileyecek derecede güçlüdürler (Cong vd., [66]).

## BÖLÜM 5

---

### GAZ GEÇİRGENLİK ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ VE HESAPLAMALARI

Polimerlerden gaz geçişini ölçmek için kullanılan deneysel yöntemler halen ilk tasarım ve konseptte dayanır. Önemli değişiklikler yalnızca daha hassas gereçler kullanıldığında elde edilen verilerin doğruluğunda meydana gelir. İnce bir membrandan geçiş hızının hesaplanması ya sabit basınçta hacimdeki değişikliklerin ölçümüne ya da sabit hacim koşulları altında basınçtaki değişikliklerin ölçümüne dayanır (Dhingra, [69]).

Geçmiş deneyimlerle başlanacak olursa, ilk sistematik deneysel çalışma Mitchell tarafından 1831 yılında yapılmıştır. Bu çalışma on farklı gazla doldurulmuş balonların küçülme hızlarına dayanmaktadır. Thomas Graham 1866 yılında borunun sonunda gerilmiş ve bağlanmış olan kauçuksu bir membranın olduğu bir aparat tasarlamıştır. Borunun diğer ucu zamanla yer değiştirerek gaz geçiş hızının ölçüsünü veren civa kolonuna bağlanmıştır. Bu yöntem, modifikasyonlar ile halen kullanılmaktadır ve “hacim kayıp yöntem” olarak detaylıca tanımlanmıştır. Wroblewski sertleştirilmiş

kauçuk içerisinde gaz çözünürlüğünü hesaplamak için 1879 yılında gravimetrik yöntem kullanmıştır. 1900 yılında Lord Rayleigh kauçuksu polimerlerden hava geçişi çalışması ile ilk kez gaz karışımı geçirgenliği deneyini yapmıştır. Argon gazı içeriğini ölçmek için sıvılaştırılmadan önce ilk olarak oksijen içeriği ölçülmüştür. Daha sonra sonuçlar bir polimerin ayırma özelliklerini ölçmek için kullanılmıştır. Membranlardan saf gaz ayırma üzerine yapılan bir başka değişik çalışma Dewar tarafından 1918 yılında sunulmuştur. Boşaltılmış haznenin içerisine membrandan gaz geçişine izin vererek hazne içerisindeki basınç yükselişini izlemiştir. Daha sonra basınçtaki artış hızı gaz geçirgenliğini ölçmek için kullanılmıştır (Dhingra, [69]).

Polimerlerden gaz transfer özelliklerini hesaplamak için kullanılan farklı deneysel yöntemlere dayanarak, yöntemler ayrıntılı olarak dört kategoriye ayrılabilir. Bu kategoriler şematik olarak Şekil 5.1'de gösterilmiş olup aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

### **5.1 Kayıp Hacim Yöntemi**

Gazın hacmini kaplamak için bir membran kullanılır. Basınç sabit olacak şekilde korunurken membrandan gaz geçişi sırasında hacimdeki azalma hızı gözlemlenir. Final veri analizleri havanın geri difüzyonu, termal ve basınç değişiklikleri için düzeltmeler gerektirir (Dhingra, [69]).

### **5.2 Sürekli Akış Yöntemi**

Sürekli akış yöntemi inert bir gaz tarafından geçen gazın süpürülmesini ve ardından gaz konsantrasyonu için analiz edilmesini içerir. Gaz konsantrasyonu analizleri alev iyonizasyonu ya da ısı iletimi kullanılarak çeşitli kimyasal ve fiziksel metodlar ile yürütülür. Gaz konsantrasyonunun ürünü ve kararlı koşullarda süpürülen gazın akış hızı geçirgenlik hızını verir. Gaz karışımı geçirgenliğinin de aynı ayarlar kullanılarak çalışılabilirdiği bu kavram özellikle son on yıl içinde önem kazanmıştır. Gaz karışımı geçişi durumunda gaz konsantrasyonlarının geçişini ölçmek için ya gaz kromatografisi ya da kütle spektrometrisi kullanılır (Dhingra, [69]).

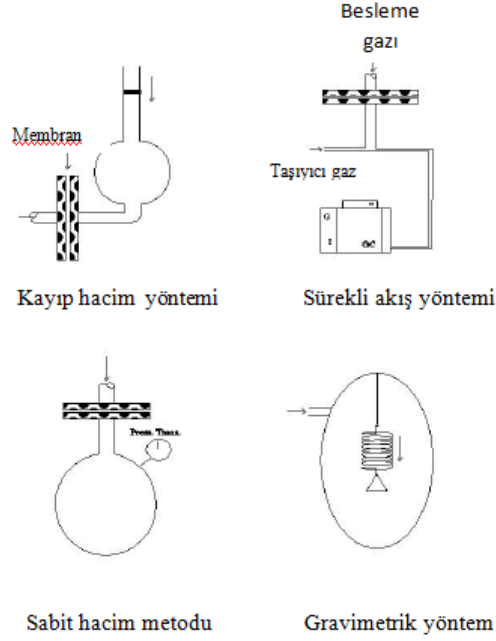
### **5.3 Sabit Hacim Yöntemi**

Bu teknik, membrandan geçen gazın kapalı bir hazne içerisinde toplanmasına dayanır. Gazın toplanmasına bağlı olarak gerçekleşen basınç artışı gaz geçirgenliği hesabına olanak sağlar. Bu tasarım amaçları ve güvenilir deneysel sonuçları modellemek için başlangıç ve sınır koşullarını önerir. Bununla birlikte, tasarım mükemmel bir sızdırmaz hacim haznesi için katı gereklilikleri tarafından sınırlanır. Bu gereklilik polimerlerin bariyer özellikleri ile ilgili çalışmalarda özellikle zorludur. İnorganik camdan yapılan bir birleştirilmiş kurulum sızdırmaz hazne tasarımı için genellikle en iyi seçimdir ancak kurulum daha sonra vakum gaz basınçlarına sınırlandırılır. Sızdırmaz bir sistem oluşturmak için yüksek basınç kurulumu özel boru bağlantıları ile birlikte paslanmaz çelikten boru sistemi gerektirir. Bütün tasarım değerlendirmeleri için hesap yapıldıktan sonra dahi sistemin asıl kaçak hızı son veri analizleri ile düzeltilmelidir (Dhingra, [69]).

Bu çalışmada sabit hacim yöntemi kullanılmıştır.

### **5.4 Gravimetrik Yöntem**

Bu yöntem polimerik membrandan geçtikten sonra bazı adsorban materyaller tarafından adsorbe edilecek bir penetrant gerektirir. Zamana göre adsorpsiyona bağlı olarak elde edilen ağırlık geçiş hızının bir ölçüsüdür. Bu tekniğe bir farklılık olarak, kapalı hazne içerisinde kalibre edilmiş kuvars yaydan askıya alarak membranın sorpsiyon ölçümünü içerir. Penetrantın sabit basınçta haznenin içerisine girişinden sonra yayın uzama hızı kütle boşaltma hızı ve materyal tarafından adsorblanan toplam kütle ile ilişkilidir (Dhingra, [69]).



Şekil 5.1 Polimerin gaz transfer özelliklerini ölçmek için kullanılan genel deneysel yöntemlerin şematik gösterimi (Dhingra, [69]).

## 5.5 Sorpsiyon Yöntemi

### 5.5.1 Deneysel Teknikler

Bir polimer içinde gaz çözünürlüğünün ölçülmesi için kullanılan en yaygın yöntemler gravimetrik ve barometrik yöntemlerdir. Bu tasarımlar basitliği ve kolay kullanımı nedeniyle popülerdir. Gravimetrik yöntem, başlangıçta gazı giderilmiş bir polimerin bir gaza maruz kaldığında kazandığı ağırlığın ölçümüne dayanır. Kazanılan bu ağırlık çeşitli araçlar kullanılarak ölçülür. McBain terazisi olarak bilinen ilk ve en yaygın araç, gaz sorpsiyonu nedeniyle kalibre edilmiş bir yayın uzamasına dayanmaktadır. Polimer numunesinin ağırlığındaki artış yay sistemi ile bir katetometre tarafından izlenir. Cahn elektronik terazi gaz sorpsiyon tartımının güvenilirliği için kullanılmaktadır. Bu yöntem, atmosferik gaz basıncı altındaki sorpsiyon ölçümleri için sınırlıdır, çünkü ayar su ceketli cam silindirden oluşmak zorundadır (Dhingra, [69]).

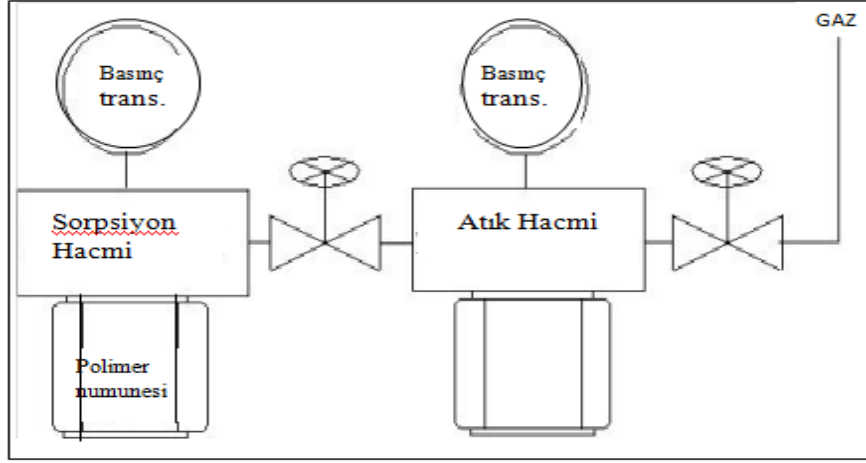
Barometrik yöntem genel olarak yüksek basınç sorpsiyon ölçümleri için kullanılmaktadır. Bu teknik, polimer örneğinin içerdiği boşaltılmış hacme miktarı bilinen bilinen bir gazın girişine dayanmaktadır. Bu yöntem sistem hacmi ile ilgili kesin bilgi gerektirir, gaz sorpsiyonundan dolayı basınçtaki düşüşü izlemek için güç çeviriciler veya manometreler kullanılır. Basınç düşüşünü izleyerek takip edilen ilk

tasarım gazın hazne içerisine ani girişini gerektirmekteydi. Bu kurulumun dezavantajı basınç dalgalanmaları başlangıç gaz sorpsiyonunda olduğu gibi hızlıdır ve bu hatalı basınç okumalarına neden olmaktadır. Sıvı sorpsiyonunun olduğu durumda, polimer içindeki zamanla gerçekleşen ağırlık artışı ölçmek kolaydı. Gaz sorpsiyonunun olduğu durumdaki dezavantaj ise hacmi bilinen iki haznedeki oluşan ikinci tasarımda giderildi. Basınç transdüserine bağlı atık haznesi bölmesi bilinen miktarda bir gaz ile doldurulur ve daha sonra gazı giderilmiş polimer örneğini içeren sorpsiyon haznesinin içine verilir. Mevcut gaz miktarının önceden bilinmesi ve iki bölme hacmi ile birlikte, basınç azalması daha sonra transfer parametreleri ile ilişkilendirilir (Dhingra, [69]).

İkili transdüser barometrik tekniği olarak bilinen bu tasarımın bir başka çeşidi bir tanesi atık haznesi için bir tanesi de sorpsiyon haznesi için olmak üzere (Şekil 5.2) iki transdüserden oluşur. İki hazneye bağlı olan vana sorpsiyon haznesine bir miktar gaz geçirmek için kısa bir zaman aralığı için açılır. Atık haznesindeki basınç düşüşü sorpsiyon haznesindeki mevcut gazın başlangıç miktarı olarak alınır ve sorpsiyon haznesinin son dengelenmiş basıncı gazın son miktarı ile ilgilidir. Başlangıç ve son değerler arasındaki fark daha sonra polimer içinde sorplanan gaz miktarını verir. Bu teknik, dengelenmiş polimer örneğine hala yüksek basınçta gaz girişinin mümkün olduğu sorpsiyon ölçüm aralığı için de kullanışlıdır. Sorplanan gazın bilinen başlangıç miktarı ile daha yüksek dengelenmiş basınçta gaz sorpsiyonunu hesaplamak için tekrar gözlenen basınçtaki düşüş daha sonra daha fazla gaz sorpsiyonuna izin verir. Ters durumda izlenen aynı prosedür gaz için desorpsiyon izotermelerini çıkarmada kullanılır. Dengelenmiş örneği içeren sorpsiyon haznesinden çıkan gaz boşaltılmış atık haznesinin içine transfer olur. Gaz basıncının azalması ile polimer içindeki gaz desorbe olur ve sorpsiyon haznesindeki basınçta bir artışa yol açar. Genellikle, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri gazın plastikleştirme etkileri durumunun dışında çakışmaktadır. Bu yöntem, bu nedenle güvenilir sonuçlar verir ve yalnızca PVT verilerinin doğruluğu, hazne hacim kalibrasyonları ve basınç transdüserinin doğruluğu ile sınırlıdır. Farklı polimerlerin sorpsiyon özelliklerini ölçmedeki çok yönlülüğü ile bu yöntem çok yüksek sıcaklık ( $> 200 \text{ }^\circ \text{C}$ ) ve basınçta ( $> 30 \text{ atm}$ ) sorpsiyon özelliklerini ölçmek için daha iyi yapı malzemeleri ve ileri teknoloji ölçüm araçları kullanılarak modifiye edilmektedir (Dhingra, [69]).

Sorpsiyon ölçümleri için kullanılan bir başka teknik volümetrik tekniktir. Bu teknik gaz sorpsiyonunu hesaplamak için sabit basınçta hazne içindeki hacim değişiminin

ölçümüne dayanır. Bu teknik sabit basınç sağlamak için doğru geri beslemeli kontrol gerektirdiğinden genellikle kullanılmaz. Kulkarni ve arkadaşları tarafından tanımlanan kurulumda, numune tarafından sorplanan gaz miktarını dengelemek için cıva kullanılır. Borulu bir manometre ile ölçülen cıva kaybı daha sonra hacim değişimini tahmin etmek için gözlenir. Bazı küçük değişiklikler ile birlikte aynı kurulum geçirgenlik ölçümleri için kullanıldı (Dhingra, [69]).



Şekil 5.2 Polimerlerde gaz sorpsiyon ölçümü için kullanılan ikili dönüştürücü (transducer) barometrik tekniğinin şematik diyagramı (Dhingra, [69])

Sorpsiyon çalışmaları için kullanılan diğer çeşitli teknikler ya çok maliyetli ya da spesifik sistemlere sınırlıdır. King, bilinen polimer kütleyle kaplanmış kristalden oluşan bir piezoelektrik sorpsiyon cihazı geliştirmiştir. Kristal polimer içine gaz sorplandıkça değişen bir rezonant frekansına sahiptir. Bu yöntem geniş aralıktaki işletim sıcaklıkları ve basınçları altındaki gaz sorpsiyon ölçümleri için oldukça uygundur. Bir salınımlı nükleer manyetik rezonans spektroskopisi yöntemi polistiren içindeki amonyak sorpsiyonu çalışması için Assink tarafından kullanılmıştır. Bu çalışma ikili mod sorpsiyon teorisindeki temel varsayımlardan birini doğrulamak için yardımcı olmuştur. Bu varsayım Henry ve Langmuir modu ile sorplanan gazların arasında bir denge olduğudur. Downes ve McKay geniş çözelti ısısı ile karakterize edilen penetrant-polimer çiftleri için sorpsiyon ölçüm yöntemi geliştirmişlerdir. Salınımlı bir çevrimin frekans kontrol elemanı olarak monte edilmiş bir polimer filamanı kullanmışlardır. İzotermal koşulları sağlamak amacıyla, yüksek oranda gaz bu filaman üzerinden geçirilmiştir. Telin rezonant frekansındaki değişim gaz çözünürlüğünü hesaplamak için ölçülmüştür (Dhingra, [69]).

### 5.5.2 Hesaplamalar

Sorpsiyon deneyleri, hem sorpsiyon hem de desorpsiyon için genel olarak iki farklı şekilde yürütülmektedir. İlk olarak, integral sorpsiyonunda, başlangıçta gazı giderilmiş olan polimer numunesi birden gaza maruz bırakılır ve ikinci desorpsiyon adımı boyunca dengelenmiş numune boşaltılmış bir atmosfere maruz kalır. Sorpsiyon deneylerini yürütmenin başka bir yolu sorpsiyon/desorpsiyon aralığıdır. Bu yöntem, daha önce tanımlandığı gibi, polimer içindeki başlangıç gaz konsantrasyonunun sıfır olmaması dışında integral yöntemine benzer (Dhingra, [69]).

Bir polimer içindeki gazın çözünürlüğü Henry'nin sorpsiyon yasası kullanılarak hesaplanır. Çözünürlük katsayısı aşağıdaki gibi verilir:

$$S = \frac{M_{eq}}{Vp_{eq}} \quad (5.1)$$

$M_{eq}$ , dengelenmiş gaz basıncındaki ( $p_{eq}$ ) polimer tarafından sorplanan gazın dengelenmiş kütlesi ve  $V$  ise polimerin hacmidir. Dengelenmiş basınca göre çözünürlüğün lineer davranıştan sapması, önceki bölümde tartışıldığı gibi Henry'nin sorpsiyon yasasından sapmaları göstermektedir.

Bu yöntemin belirgin bir özelliği, gaz sorpsiyon hızının gazın difüzyon katsayısını tahmin etmek için kullanılabilir olmasıdır. Tahmini difüzyon katsayısı için ampirik korelasyon, aşağıda sunulmuş olan numunelerin geometrisine dayanır. Bu transfer hızının ölçümleri sorpsiyon prosesi boyunca penetrant ve polimer zincirlerinin relatif hareketlilik hızları ile ilgili çalışmalarda da kullanılır. Relatif hareketlilik daha sonra Durum I (Fickian), Durum II ya da kurala uymayan (non-Fickian) sorpsiyon olarak sınıflandırılır. Durum I sorpsiyonu, penetrant-polimer sisteminin, penetrant hareketliliğinin polimer zincirinin hareketliliğinden daha yavaş olduğu Fickian difüzyonuna uyduğunda meydana gelir. Burada penetrant kütlesi zamanın kareköküyle doğru orantılıdır. Aşağıda sunulan ampirik korelasyonların hepsi Durum I sorpsiyon kinetiğine dayanmaktadır. Durum II için, kütle zamanla doğrudan orantılıdır. Bu durumda penetrant difüzyon hızı zincir hareketliliğinden daha hızlıdır. Bu yüzden polimerin şişmesine yol açar. Son olarak, kurala uymayan durum hem penetrant hem polimer zincirinin karşılaştırılabilir hareketliliği sırasında ortaya çıkar. Sorpsiyon kinetiklerinin karmaşık yapısından dolayı, bu davranış kurala uymayan veya non-Fickian olarak adlandırılır (Dhingra, [69]).

Fickian sorpsiyon kinetikleri için farklı matematiksel modellerden çıkarılan üç farklı ampirik korelasyon aşağıda sunulmuştur:

➤ Yarı zaman yöntemi

$t_{1/2}$  polimerin dengedeki sorplanan toplam gazın %50'sini absorbe etmek için gereken süreyi gösterecek olursa, difüzyon katsayısı  $D$  kullanılan numunenin geometrisine göre hesaplanır:

$$D \approx \frac{0,04919}{\frac{t_{1/2}}{h^2}} \quad 0 \leq x \leq h \quad \text{düz tabaka} \quad (5.2)$$

$$D \approx \frac{0,06306}{\frac{t_{1/2}}{R^2}} \quad 0 \leq r \leq R \quad \text{katı silindir} \quad (5.3)$$

$$D \approx \frac{0,03055}{\frac{t_{1/2}}{R^2}} \quad 0 \leq r \leq R \quad \text{küre} \quad (5.4)$$

➤ Başlangıç eğim yöntemi

Difüzyon katsayılarının tahmininde küçük difüzyon ve kısa süreler için aşağıdaki sorpsiyon eğrisinin asimptotik formları kullanılabilir:

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \frac{4}{h} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{düz tabaka} \quad (5.5)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \frac{4}{R} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{silindir} \quad (5.6)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \frac{6}{R} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{küre} \quad (5.7)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx 2 * \frac{\text{yüzey}}{\text{hacim}} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad \text{rastgele geometri} \quad (5.8)$$

Burada  $M_t$ , sorpsiyon deneyi başladıktan sonra  $t$  zamanında polimer tarafından adsorblanan kütle,  $M_\infty$  uygulanan gaz basıncı ile dengedeki polimer tarafından adsorblanan son miktardır (Dhingra, [69]).

➤ Moment yöntemi

Bu yöntem, bir geçirgenlik deneyinde difüzyon katsayısı tahmin etmek için yapılan, Felder tarafından elde edilen yöntemin bir çeşididir. Moment:

$$\tau_s = \int_0^\infty \left[1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right] dt \quad (5.9)$$

$$D = \frac{h^2}{12\tau_s} \quad 0 \leq x \leq h \quad \text{düz tabaka} \quad (5.10)$$

$$D = \frac{R^2}{8\tau_s} \quad 0 \leq r \leq R \quad \text{katı silindir} \quad (5.11)$$

$$D = \frac{R^2}{15\tau_s} \quad 0 \leq r \leq R \quad \text{küre} \quad (5.12)$$

Bu yöntem tam sorpsiyon eğrisi difüzyon hesaplamaları için kullanıldığında daha kesin sonuç verir. Bu belirli difüzyon katsayısı değerleri yukarıdaki denklemlerin çıkarılması sırasında yapılan basit varsayımları ortadan kaldırarak geliştirilebilir. Böyle bir girişim, Grayson tarafından gaza maruz kalan ihmal edilmiş yüzey olanları olan membranın yan etkilerinin üstesinden gelmek için yapılmıştır. Difüzyon katsayısı değerlerinin hesaplanmasına ilave edilen bu alan düzeltmesi düzensiz yüzeylerin ve yan örneklerin fazla olduğu durumlar için önemlidir (Dhingra, [69]).

Dengelenmiş çözünürlük ve basınç verilerinden üretilen sorpsiyon izotermi ile birlikte sorpsiyon parametreleri eğrinin şekline bağlı olarak uygun sorpsiyon modeli kullanılarak tahmin edilmektedir. İkili mod sorpsiyon modelinin olduğu durumda eğrinin son eğimi Henry yasası sabitini verir. Langmuir modu parametreleri  $p/C_H$ 'a karşı  $p$  çizdirilerek hesaplanır, kesim noktası ve eğim aşağıdaki denklemler ile bulunur:

$$C_H = C - k_D p = \frac{C_H b p}{1 + b p} \quad (5.13)$$

$$\text{Eğim} = 1/C'_H$$

$$\text{Kesim noktası} = 1/bC'_H$$

Benzer matematiksel uyarlamalar Şekil 4.3'te gösterilen diğer izoterm için transfer parametrelerini çıkarmak için yapılmıştır (Dhingra, [69]).

## 5.6 Integral Geçirgenlik Yöntemi

### 5.6.1 Deneysel Teknikler

İntegral geçirgenlik, başlangıçta gazı giderilmiş polimer membran boyunca penetrantın permeata geçişine ve boşaltılmış bir hazne içinde toplanması için verilmek üzere yürütülür.

Sabit hacimde basınç artışı ya da sabit basınçta hacim artışı zamana göre izlenir. Barometrik teknik bilinen bir alt akım hacminde basınç yükselmesini izlemek için kullanılır ve saf gazların, yoğuşabilir buharların ve gaz-buhar karışımlarının geçirgenliğini ölçmek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntem ilk kurulumundan beri özellikle gaz karışımı geçirgenlik çalışmalarında yapılan geliştirme ve çeşitli modifikasyonlar için hala odak noktasıdır. Membran hücresinin tasarımı gaz karışımının sabit besleme konsantrasyonuna izin vermek için değişmiştir. Basınç artışı izlemek için kullanılan araçlar, basit bir manometreden karmaşık gerilimölçerlere ve kapasitans tipi basınç transdüserlerine değişmiştir (Dhingra, [69]).

Volumetrik teknikte sabit bir basınç yükü olarak civa kolonu kullanılır. ASTM standardındaki volumetrik yöntem aslında Stern tarafından geliştirilen bir Linde hücrenin kullanımını açıklar. Bu aparat, geçen gazın düşük basınçta genişlemesine izin vererek membranın bir tarafında sabit gaz basıncının uygulanmasını gerektirir. Permeat tarafındaki bu başlangıç basıncı genellikle atmosferik basınçtır. Cam kapiler kolon civanın hücre içine düşmesini önlemek için S şeklinde bükülüdür. Cıva tıpası ve cam tüp arasındaki sürtünmeyi en aza indirmek için, elektromekanik bir vibratör kullanılmıştır. Civanın pürüzsüz ve rahatça yer değiştirmesi aynı zamanda cam kapilerin iç duvarlarının silikon yağı ile kaplanması ile de sağlanmıştır. Karakteristik bir deney besleme gazının membran yoluyla permeata dönüşmesini ve permeat halandırma hattı boyunca havalandırmayı gerektirir. Ölçümler havalandırma kapatılarak ve kapiler tüp içindeki cıva yükselişi gözlemlenerek yapılmıştır. Bu çalışma basitçe havalandırmanın açılıp böylece cıva seviyesinin düşmesine izin verir, ardından havalandırmanın kapatılması ile devam eder. Bu kurulumun avantajı bu aparatın boşaltılmış hacim ve sızdırmazlık önleyici sistem gerektirmemesidir. Kütle hızının ürünü ve borunun kesit alanı, geçirgenlik hızını vermektedir. Bu konseptte dayanan bir başka tasarım Zavaleta ve arkadaşları tarafından verilmiştir (Dhingra, [69]).

Barometrik yaklaşımdan daha hassas olan volumetrik yaklaşım genellikle rlatif olarak yüksek geçirgenlik hızlarının ölçümlerinde kullanılır. İntegral geçirgenlik ölçümleri için kullanılan diğer deneysel teknikler gravimetrik teknik ve analitik tekniktir. Gravimetrik teknikte, daha önce de açıklandığı gibi geçen gazı absorbe etmek için bir nem giderici ve sızdırmaz hazne kullanılır. Ağırlıkdaki artış, daha sonra geçirgenlik hızının hesaplanmasında kullanılır. Bu teknik sadece yüksek geçirgenlik hızının söz konusu olduğu durumda kullanışlıdır. Çok hızlı geçirgenlik için Pirani tipi transdüserleri

deneyin başlamasını kontrol eden elektriksel bir çevrimle çalıştıran son zamanlardaki bir geliştirme transfer özelliklerini ölçmek için kullanılır. Bu üç tekniğin yanı sıra, kızılötesi absorpsiyon spektroskopisi, kırılma indeksi ölçümleri, kütle spektroskopisi ve termal iletkenlik ölçümü olarak adlandırılan sabit hacimde konsantrasyondaki değişimi ölçmek için kullanılır (Dhingra, [69]).

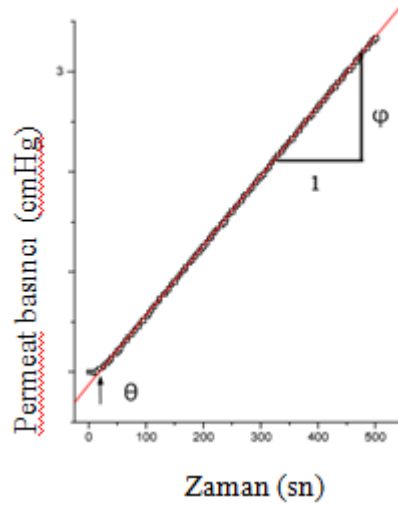
### 5.6.2 Hesaplamalar

Deneysel veri zamana göre bir basınç artışı şeklindedir. Kapalı haznenin hacmi genellikle yeterince geniştir, böylece gözlenen basınç artışı üst akım basıncı ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir. Bu durum geri difüzyon olmadığı varsayımında önemlidir ve transfer prosesinin modellenmesini kolaylaştırır. Geçirgenlik eğrisi geniş zaman aralığında zamanla birlikte basınçta lineer bir artış gösterir (Şekil 5.3). Kararlı durumda geçirgenlik eğimi ( $\varphi$ ), ve zaman eksenindeki asimptotik kesim noktası ( $\theta$ ), time-lag (gecikme süresi) olarak adlandırılır ve transfer parametrelerinin elde edilmesinde kullanılır. Daha kesin değerlendirme gerekli sınır koşulları ile Fick'in ikinci difüzyon yasasının çözülmesini gerektirir ve daha sonra eğri uydurma model çözümü ile gerçek veriler transfer parametrelerini elde etmek için kullanılır. Konsantrasyonu Fickian difüzyonunundan bağımsız olduğu durumda, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı, kararlı durum geçirgenlik hızı ( $\varphi$ ) ve time-lag ( $\theta$ ) kullanılarak hesaplanabilir (Dhingra, [69]):

$$P = \frac{\varphi/A}{\Delta p/h} \quad (5.14)$$

$$D = h^2/6\theta \quad (5.15)$$

Burada A membran kesit alanı,  $\Delta p$  üst akım basıncı ve alt akım basıncı arasındaki basınç farkı, h ise membran kalınlığıdır. (5.15) eşitliğinde ve (4.4) eşitliğindeki geçirgenlik akısı olarak adlandırılan aynı J parametresi, membranın difüzyon için uygun birim yüzey alanındaki (A) geçirgenlik hızı ( $\varphi$ ) olarak tanımlanır. Diğer membran geometrilerindeki difüzyon için olan ifadeler diferansiyel geçirgenlik yöntemi bölümünde çıkarılmış ve sunulmuştur.



Şekil 5.3 Tipik geçirgenlik ve time-lag eğrisi (Dhingra, [69])

Kararlı durum çizgisinin zaman eksenine göre ekstrapolasyonu time-lag'i kesim noktası ( $\theta$ ) olarak verir.

Difüzyon ve çözünürlük katsayılarının tahmininde kullanılan kesin bir çözüm geçerli sınır koşulları altında Fick'in ikinci difüzyon yasasının bulunmasından itibaren elde edilmiştir. Sıcaklığı içeren analog ısı iletim problemine dayanan çözüm ilk olarak Paul and Dibenedetto tarafından verilmiştir. Probleme sayısal olarak tekrarlanan bir çözüm gibi daha sonraki analizler Vasak ve Broz tarafından sunulmuştur. Çözüm, konsantrasyonun difüzyon katsayısından bağımsız olduğu kabul edilerek tek bir gaz için gaz transfer parametrelerinin çıkarılmasını sağlar ve bir çözünürlük sabiti Henry yasasıyla verilir (Dhingra, [69]).

Membrandan bir gazın geçişi için Fick'in ikinci yasası ile başlayarak başlangıçta herhangi bir gazın serbest olduğu, membrandan geçtiği 't' zamanına kadar toplam hacim  $Q_t$  aşağıdaki gibi verilir:

$$Q_t = A \int_0^t \left( -D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=h} \right) dt \quad (5.16)$$

Burada A yüzey alanı ve h membran kalınlığıdır.

Membranın alt akım tarafında, sonlu bir hacim Vd varsayılarak, zaman ile basınç artışları gaz geçişi kadar artar ve geçirgenlik süresince birikir. Membran yoluyla bu tip gaz transferi için başlangıç ve sınır koşulları aşağıdaki gibi verilir:

$$t < 0 \quad 0 \leq x \leq h \quad C = C_p = S p_p \quad (5.17)$$

$$t \geq 0 \quad x = 0 \quad C = C_r = Sp_r \quad (5.18)$$

$$t \geq 0 \quad x = h \quad D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) = 0 \quad (5.19)$$

$$\eta = \frac{SRTAh}{22.414 \times 10^3 \cdot Vd} \quad (5.20)$$

$p_p$ ,  $x=1$ 'deki başlangıç basıncı

$p_r$ ,  $x=0$ 'daki basınç

$Q_t$  için son çözümleme aşağıdaki gibi verilir:

$$Q_t = ALS(p_r - p_p) * \sum_{k=0}^{\infty} A_k (1 - \exp(-\frac{B_k^2 Dt}{h^2})) \quad (5.21)$$

Burada;

$$A = \frac{(\beta_k^2 + \eta^2) \cos \beta_k}{\beta_k^2 (\beta_k^2 + \eta^2 + \eta)} \quad (5.22)$$

$\beta_k$  eşitliğin k. köküdür.  $\beta(\tan \beta) = \eta$

Deneysel olarak, zamanla basınç artışı, ideal gaz yasasını kullanarak birikmiş gaz hacmi ile ilişkilendirilir ve aşağıdaki gibi verilir:

$$Q_t = \frac{T_N V_d}{T P_N} (p_p(t) - p_p(0)) \quad (5.23)$$

Burada  $T_N$  ve  $P_N$  normal sıcaklık ve basınçtır.  $Q_t$  zamanla deneysel değişimi bilinerek iki eşitliği ((5.21) ve (5.23)) kıyaslamak için lineer olmayan bir regresyon yapılabilir, S ve D değerleri tahmin edilebilir. Bu prosedür, tek ve gaz karışımı geçirgenliği durumlarında gaz transfer parametre değerlerini tahmin etmek için mevcut araştırmada kullanılmaktadır (Dhingra, [69]).

Sıfır alt akım basıncının sadeleştirilmiş durumu için, örneğin uygulanan besleme basıncına kıyasla hacimdeki basınç artışının ihmal edildiği durumda (5.20)'de verilen üçüncü sınır koşulları şu şekilde sadeleştirilir:

$$t \geq 0 \quad x = h \quad C = 0 \quad (5.20 a)$$

$Q_t$  için analitik çözüm, geniş t aralığında asimptotik bir değere sahiptir:

$$Q_t = \frac{DC}{h} [t - \frac{h^2}{6D}] \quad (5.24)$$

$Q_t$ 'nin lineer eğimi ve  $t$  eğisi arasında extrapolasyon yapıldığında zaman ekseninin kesim noktası denklem (5.18) ile gösterilmiştir. Böylece, basitleştirilmiş sınır koşulları altında time-lag yöntemi tekrar türetilir. Bu time-lag yöntemi bir membranın transfer özelliklerini hesaplamak için önemli bir yöntemdir. Kabullerin sadeleştirilmesi ile ilgili hatalar halen araştırılmakta ve buna bağlı olarak son veri analizleri sırasında düzeltilmektedir. İfadeler aynı zamanda farklı numune geometrileri için elde edilmiştir. Time-lag yönteminin sadeleştirilmesi karmaşık polimer-penetrant sistemlerine bu tekniğin uygulanmasını destekler (Dhingra, [69]).

Kapalı hazne içinde kayda değer bir basınç artışı durumunda, Paul ve DiBenedetto P, D ve S tahmini değerlerini düzeltmek için başka bir parametre tanımlayarak difüzyon eşitliğini çözmüştür. Yeni parametreyi şu şekilde tanımlamışlardır:

$$\eta = 0,278 \frac{STAh}{V_{cell}} \quad (\text{CGS içindeki bütün birimler}) \quad (5.25)$$

İterasyon yerine Vasak ve arkadaşları tarafından sunulduğu gibi, bu düzeltme (5.25) ile basit bir çözüm aşağıdaki eşitliklerle verilir:

$$\alpha = 0,278 \frac{TAh}{V_{cell}} \quad (5.26)$$

$$S = \frac{\bar{P}/\bar{D}}{(1+0,38\alpha\bar{P})} \quad (5.27)$$

$$P = \bar{P}(1 + 0,69\alpha S) \quad (5.28)$$

$$D = \bar{D}(1 + 0,29\alpha S) \quad (5.29)$$

Burada üst çizgiler P ve D'nin tahmini değerlerini ifade eder. Bu direkt yöntem sadece  $\eta$  değerinin 0,35'e eşit ya da daha küçük olduğu durumda geçerlidir (Dhingra, [69]).

Fickian olmayan difüzyonun söz konusu olduğu durum için, ortalama difüzyon katsayısı aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\bar{D} = \frac{1}{C_1} \int_0^{C_1} D(C) dC \quad (5.30)$$

Kısa zamanlarda difüzyon denkleminin yaklaşık bir çözümü şu şekilde verilir:

$$\ln(t^{1/2}F) = \ln \left[ 2C_1 \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \right] - \frac{h^2}{4Dt} \quad (5.31)$$

Burada;

$$F = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \quad (5.32)$$

h, membran kalınlığı,

A, membran yüzey alanıdır.

Böylece, artan mevcut işlem gücüyle transfer olaylarının analizinde, deneysel verileri modellemek artık mümkündür. Sayısal yöntemler ile transfer proseslerinin modellemeleri geliştirilmektedir, ancak hala ilk aşamalarında (Dhingra, [69]).

## 5.7 Diferansiyel Geçirgenlik Yöntemi

### 5.7.1 Deneysel Teknikler

Bu tür geçirgenlik deneylerinde sürekli akış hücresi ve tartım yöntemi olmak üzere iki temel yöntem kullanılır. Sürekli akış hücresi tekniği daha yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem membrandan akan gaz akımının içine geçen gazlarla birlikte penetrantın membranın bir tarafındaki hazne içine girişini gerektirir. Hız atık gaz konsantrasyonunun ölçülmesi ve gaz akış hızı ile çarpılmasıyla elde edilir. Bu yöntemin avantajı gaz geçirgenliğini ölçmede en basit ve oldukça kesin yöntemlerden biri olmasıdır. Aynı sistem, sıvı geçirgenliğinde olduğu gibi tek bir gaz ve gaz karışımı çalışmaları için de kullanılabilir. Gaz karışımı transfer çalışmaları için gereken tek önlem, karışım kompozisyonunu elde etmek için membran üzerinden akan bir gaz karışımının olmasıdır. Membran hücresi tasarımı herhangi bir konvansiyonel ısı değiştiriciyle benzerdir. Herhangi bir iyi tasarım için ön koşul geniş membran yüzey hacim oranıdır. Modelin başlangıç ve sınır koşulları karşılamak için düşük geçirgenlik hızlarını ölçerken bu özellikle önemlidir (Dhingra, [69]).

Gaz konsantrasyonu ölçümü birçok yönden çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Herhangi bir yaş kimyasal, enstrümental yöntem ya da bir analitik yöntem gaz konsantrasyonunun ölçülmesi için kullanılabilir. Bir platin tel ısı iletkenlik dedektörü ilk defa 1920 yılında Shakespeare ve Daynes tarafından kullanılan iken Fresnel bir interferometre kullanmıştır. Tespit amacıyla kullanılan diğer araçlar: higrometreler, su buharı tespiti için elektrolitik hücre, termal iletkenlik veya alev iyonizasyon dedektörü

ile gaz kromatografisidir. Alev fotometrik detektörü ve ultraviyole fotometre SO<sub>2</sub> geçirgenlik hızı ölçümleri için kullanılmıştır (Dhingra, [69]).

Tartım kabı yöntemi nispeten yüksek geçirgenliğe sahip membranlar için doygun buharların kararlı durumda geçirgenlik hızlarını ölçmede kullanılır. Kurulum sıvı ile dolu bir kap içerir ve membran ile çevrelenir. Zamana göre sıvının ağırlık kaybı geçirgenlik hızını hesaplamak için izlenir. Bu yöntem bu tezde açıklanan tüm deneysel yöntemler içinde en az doğruluğa sahip yöntemdir (Dhingra, [69]).

### 5.7.2 Hesaplamalar

Fickian difüzyonunun olduğu durumda, kararlı durum geçirgenlik hızı aşağıdaki gibi verilir:

$$\varphi_{\infty} = \frac{PA}{h}(p_1 - p_2) \quad \text{düz membran} \quad (5.33)$$

$$\varphi_{\infty} = \frac{2\pi LP}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)}(p_1 - p_2) \quad \text{içi boş tüp} \quad (5.34)$$

Burada L uzunluk, a ve b sırasıyla içi boş borunun iç ve dış yarıçaplarıdır. Sorpsiyon yöntemi için difüzyon katsayılarının hesaplanmasına benzer şekilde, yarı zaman yöntemi, asimptotik çözüm ve moment yöntemi olarak adlandırılan üç yöntem kullanılır. Difüzyon katsayılarını çeşitli parametreler ile ilişkilendiren son eşitlikler:

i)Yarı zaman yöntemi

$$D \approx \frac{h^2}{7,199t_{1/2}} \quad \text{düz membran} \quad (5.35)$$

$$D \approx \frac{(b-a)^2}{7,199t_{1/2}} \left[ 1 + \frac{0,011(b-a)^2}{ab} \right] \quad \text{içi boş tüp} \quad (5.36)$$

Burada, h membran kalınlığı, a ve b sırasıyla tüpün iç ve dış yarıçapları, t<sub>1/2</sub> yarı zamandır (Dhingra, [69]).

ii)Asimptotik çözüm

Rogers ve arkadaşları tarafından verilen asimptotik çözümde  $\ln\left(\frac{t^{1/2}}{A} \frac{dQ}{dt}\right)$  ve 1/T arasındaki eğrinin eğimi gösterilmiştir ve kısa zaman aralıkları için değeri (-h<sup>2</sup>/4D) değerine yaklaşmıştır (Dhingra, [69]).

Aynı ifadelerin ayrıca integral geçirgenlik hesaplamaları için de kullanılabilir olduğu gösterilmiştir.

iii) Moment yöntemi

$$\tau_p = \int_0^{\infty} \left[ 1 - \frac{\phi(t)}{\phi_{\infty}} \right] dt \quad (5.37)$$

$$D = \frac{h^2}{6\tau_p} \quad \text{düz membran} \quad (5.38)$$

$$D = \frac{a^2 - b^2 + (a^2 + b^2) \ln\left(\frac{b}{a}\right)}{4\tau_p \ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad \text{içi boş tüp} \quad (5.39)$$

Hesaplamalar için kullanılan ve integral eğri uydurma tekniğe göre nispeten daha basittir ve moment(geçirgenlik) yöntemi en iyi çözümü sunar. Aynı ifade, integral geçirgenlik deneyleri için de kullanılabilir, fakat time-lag parametreleriyle moment parametreleri yer değiştirmelidir (Dhingra, [69]).

Yukarıda tanımlanan üç yöntem ölçümlerdeki güvenilirliği açısından kıyaslanacak olursa, yöntemlerden her biri belli bir avantaja sahiptir. Örneğin sorpsiyon yaklaşımı, camsı polimerlerdeki yoğuşabilir buharların transfer çalışmaları için uygundur. İntegral geçirgenlik yöntemi düşük geçirgenlik hızının ölçülmesinde yararlıdır. Kırılğan membranlar ile birlikte yüksek geçirgenlik hızları en iyi membranın her iki tarafında eşit toplam basıncın kolayca sağlanabildiği diferansiyel yöntemle analiz edilir. Diferansiyel geçirgenlik yönteminin kullanımı gaz karışımı geçirgenliğini ölçmede başarılı olmuştur. Gaz karışımı analizinde karşılaşılan sorunlar sonraki bölümde ele alınmıştır (Dhingra, [69]).

## 5.8 Gaz Karışımı Geçirgenliği

Saf gaz geçirgenlik çalışmaları ile gaz ayırmaya dayanan membranlar için temel sağlanarak odak noktası gerçek zamanlı gaz karışımı geçirgenliğine kaymıştır. Bu sadece gözlemlenen saf gaz geçirgenliğini doğrulamak için değil, aynı zamanda aynı materyaller ile bir gaz karışımının seçiciliğini ve geçirgenliğini hesaplamak için teorik korelasyonların çıkarımında da gereklidir. Besleme ve permeat akımlarının gaz bileşimlerini tespit etmek için genellikle basit gaz konsantrasyon analizinde kullanılan çeşitli analitik araçlar saf geçirgenlik deneysel düzeneğinin olduğu uygun bir arayüz ile kullanılmıştır. İki analitik araç bir karışım içinde gaz bileşimin ölçülmesi için membran

ayırma teknikleri ile uyumluluk göstermiştir. Aşağıda sunulan kısa bir özetle bir kütle spektrometresi ve gaz kromatografisi olarak adlandırılan cihazların belirgin özellikleri vurgulanmıştır. Bu bölüm öncelikle gaz karışımı geçirgenlik deneylerini içeren halen kullanılabilir saf gaz geçirgenliği ve sorpsiyonu deneysel düzeneğinin modifikasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların ana hattını belirlemeye adanmıştır. Sunulan bu deneysel yöntemlerin detaylarından önce iki bileşim dedektörü pratik olarak kullanımlarının önemi ile birlikte gözden geçirilmiştir (Dhingra, [69]).

### **5.8.1 Kütle Spektroskopisi: Tanımlayıcı**

Bu gaz moleküllerini kütle farkından yararlanarak ayıran bir araçtır. Böyle bir aracın en önemli kullanımı elementlerin tanımlanmasıdır ve dolayısıyla türlerin üretildiği veya tüketildiği reaktif sistemlerinin çalışmasında daha çok kullanılır. Gaz karışımı geçirgenliğinde bir kütle spektrometresinin kullanımı içerdiği cihazların maliyetli olmasından dolayı sınırlıdır. Kullanılan gazlar hakkında ön bilgi olduğunda gazların tanımlanması problem değildir. Bir kütle spektrometresi farklı fonksiyonlara sahip dört bileşen içerir. Bunlar:

Numune İyonizasyonu: Burada numune alçak basınç gazı olarak hazne içine enjekte edilir, ya bir filamandan (elektron etkisi iyonizasyon) üretilen elektronların bombardıman edilmesiyle ya da gaz fazı (kimyasal iyonizasyon) içinde bir iyon molekül reaksiyonu ile iyonize edilir (Dhingra, [69]).

Uygulanan elektrik alan ile iyonların ivmelendirilmesi: Kendi manyetik alanını üretmesi için yüklü moleküllerin hızlandırmasına yardımcı olur.

İyonların dağılımı: Hızlandırılmış iyonlar, uygulanan ve üretilen manyetik alanlar arasındaki etkileşimin meydana geldiği manyetik alandan geçirilir, bu iyon yolunu değiştirmek için yapılır (Dhingra, [69]).

İyonların tespiti: İyonların sapması ilgili elektrik sinyalini üretmek için dedektör plaka üzerine kaydedilir. Daha sonra gaz moleküllerinin nicel ve nitel analizi için kullanılır.

Gaz karışımı geçirgenliği analizinde bir kütle spektrometre kullanımı tavsiye edilmez, çünkü maliyet açısından uygun değildir ve benzer atomik kütle ile moleküllerin tespiti zordur. Ayrıca, analiz için ultra yüksek vakum ihtiyacı geçirgenlik arayüz kurulumunu zorlaştırmaktadır (Dhingra, [69]).

### 5.8.2 Gaz Kromatografisi: Seçici Dedektör

Gaz kromatografisi ayırma için önemli fiziksel yöntemlerden biridir ve numunenin iki faz arasındaki ayırımına dayanır. Bu iki faz, bir sabit faz içeren kolon üzerinden akan hareketli bir fazdan oluşur ve seçici olarak adsorpsiyon veya adsorpsiyon yoluyla numune bileşenlerini alıkoyar. Bu tip kromatografiye mobil faz olarak adlandırılır. Silika jel, moleküler elek veya kömürden oluşan katı adsorban sabit faz ile gaz kromatografisi, adsorpsiyon için geniş bir yüzey alanı sağlar. Bu yöntemin dezavantajı, hafıza etkilerine dayanır, örneğin numunenin ikinci enjeksiyonunda desorpsiyon tam olarak tamamlanmayabilir. Ayrıca kolon, kolonun yırtılmaması ya da sabit partiküllerin mobil faza kaybını önlemek için kolon boyunca basınç düşüşüne göre optimize edilmelidir (Dhingra, [69]).

Gaz-sıvı kromatografisi, inert katı parçacıkların yüksek kaynama noktasına sahip organik bir sıvının ince bir tabakası ile kaplanması ile yürütülür. Ayırma işleminin temeli, sıvı tabaka içerisinde numunenin adsorpsiyon ve desorpsiyon ile ayırımına dayanır. 400°C sıcaklığa kadar dayanabilen geniş aralıktaki sıvı fazların kullanılabilirliği bu tekniği gaz kromatografisinin çok yönlü ve seçici bir türü yapar.

Bu kolon paketleri kolonun hassasiyetini ve uniform katı paketini sağlayarak seçiciliği kontrol eden kolon boyuna göre optimize edilmelidir. İç çapı 0.5 mm'den büyük olan kolonlar mega iç çap kolonu olarak bilinir, daha düşük çaplı olanlar ise kapiller kolon olarak bilinir (Dhingra, [69]).

Gaz kromatografisi teorisi iki faktöre göre kromatik piklerin çözülmesini içerir. Bu faktörler kolon verimliliği ve çözücü verimliliğidir. Birinci faktör pik genişlemesini ele alır ve Teorik plakaya eşdeğer yükseklik (HETP) cinsinden ifade edilir. HETP, aynı boyutlara ve operasyon koşullarına sahip olarak bir distilasyon kolonu içinde teorik bir tabaka gibi çözünen-çözücü dengesini gerçekleştirmek için gerekli olan kolon paketinin uzunluğu bakımından tanımlanmıştır. Çözücü verimliliği bir kromatogram üzerinde çözünen grupların konumlarını kontrol eder ve piklerin maksimum oranı cinsinden (tutma süresi) ifade edilen relatif çözünen çözücü etkileşimleri ölçer (Dhingra, [69]).

Van Deemter tarafından geliştirilen hız teorisi kolon performansını değerlendirmek için kullanılır. Kolon verimliliği üç faktör tarafından yönetilir. Bunlar;

A) Eddy difüzyonu veya çok yönlü etkiler,

B) Moleküler difüzyon,

C) Kütle transfer direnci.

Van Deemter teorisine göre, teorik plaka eşdeğer yüksekliğinin temel denklemi:

$$HETP = A + \frac{B}{\mu} + C\mu \quad (5.40)$$

A, B ve C yukarıda belirtilen faktörlerdir ve  $\mu$  ise kolon boyunca lineer gazın (mobil faz) hızıdır. Van Deemter grafiği olarak bilinen HETP ve  $\mu$  grafiği bir hiperboldür. Minimum, kolonun maksimum verimliliğinde çalıştığı  $\mu$  optimumuna karşılık gelir. Uygulamada, kolon HETP içinde önemli bir değişiklik olmadan, analiz süresi azaltılarak, biraz daha yüksek bir akış hızı ile çalıştırılır (Dhingra, [69]).

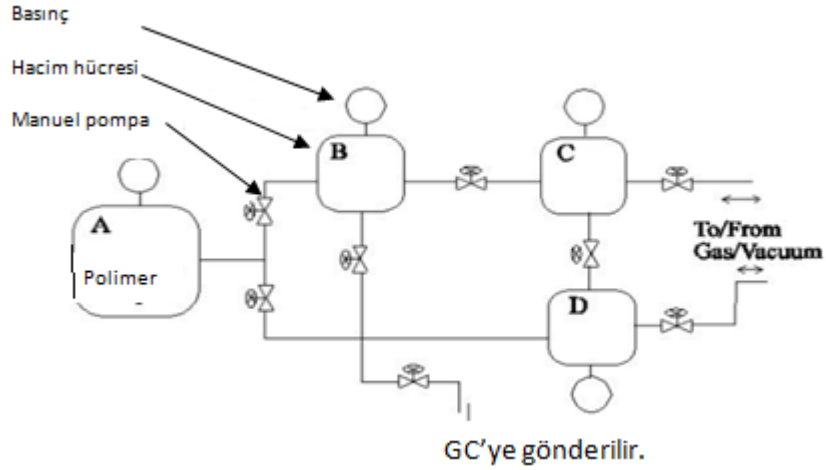
Hız analizi gerektiğinde, daha yüksek taşıyıcı gaz akış hızları ile uzun kolon seçeneği üretimi zor olduğundan göz ardı edilir. Yeni kapiler gaz kromatografisi Gözenekli Tabaka Açık Borulu (PLOT) kolonlara dayanmaktadır. PLOT kolon, katı parçacıkların paketlenmesini sağlar. Bu durum yüksek akış hızını mümkün kılar ve adsorpsiyon için akışkan gibi yüzey alanı sağlar. Bu kolonlar böylece gaz karışımı bileşimi için hassas ve hızlı analize olanak sağlar (Dhingra, [69]).

### 5.8.3 Gaz karışımı Sorpsiyon Ölçümleri

#### 5.8.3.1 Deneysel Teknik

Gaz karışımı sorpsiyon deneyi Sanders ve arkadaşları tarafından ilk kez 1983 yılında yürütülmüştür. Bu tekniği veya modifikasyonlarını kullanan başka bir literatür mevcut değildir. Sanders tarafından kullanılan düzenek daha önce saf gaz sorpsiyon deneylerinde tanımlanan ikili transdüser barometrik tekniklerine oldukça benzerdir. Modifikasyon iki hazne daha içerir. Birincisi ikili gaz karışımı içindeki ikinci gaz için atık haznesi olarak kullanılmıştır, ikincisi bir GC içerisine yapılacak bir sonraki enjeksiyona gaz karışımı depolamak için örnekleme hacmi olarak kullanılır. Sorpsiyon hücrenin şematik gösterimi Şekil 5.4'te sunulmuştur. İki hücrenin boşaltılmasını, gaz 1'in B hacim hücrelerinde ve gaz 2'nin C hücrelerinde depolanmasını içeren bir tipik deneysel çalışma yürütülmüştür. Gaz 2'nin bir kısmı B hücrendeki gaz 1 ile karıştığında geri akışı önlemek için C hücrendeki basınç B hücrendekinden biraz daha yüksek tutulmuştur. Bileşim ve geri akışın önlenmesi, gaz kromatografisi ile

bileşen analizi için C ve B hücrelerinden ayrı ayrı gazın bir kısmının D hücresi içerisine genleşmesi ile kontrol edilir. Gaz karışımının bileşimi bilinerek A hücresi içine polimeri içeren genleşmeye izin verilir. B hücresinin bileşimi karışım bileşiminde herhangi bir sapma için tekrar kontrol edilir. Dengeden sonra saf gaz kinetiklerine dayanarak A hücresine ulaşıldığında A hücresi içindeki gazlar bileşim için analiz edilir. İlk ve son bileşim bilinerek, basın düşüşü süresince bir sonraki bölümde tarif edileceği gibi saf bileşen PVT verisi kullanılarak sorplanan gazın miktarı hesaplanabilir (Dhingra, [69]).



Şekil 5.4 Polimerlerdeki gaz karışımı sorpsiyon ölçümlerinde kullanılan gaz karışımı sorpsiyon cihazının şematik diyagramı (Dhingra, [69])

### 5.8.3.2 Hesaplamalar

Bu ikili gaz deneyinin sadece sorpsiyon sonuçlarını vermesi ve bileşim değişikliği ile birlikte difüzyonun zor ölçülmesi gibi dezavantajları vardır. Bu yöntem bu yüzden yalnızca ikili mod sorpsiyon modeli kullanılarak camsı polimerdeki sorpsiyon çalışmaları için kullanılır. Gaz karışımı sorpsiyonundan elde edilen veriler, saf bileşen parametreleri değerlerini kullanarak camsı polimerler için önerilen gaz karışımı ikili mod sorpsiyon modelinin uygunluğunu kontrol etmek için kullanılır. Daha önce sunulan ve açıklanan denklem yeniden türetilir (Dhingra, [69]).

$$C = k_{DA}p_A + k_{DB}p_B + \frac{C'_{HA}b_{A}p_A + C'_{HB}b_{B}p_B}{(1+b_{A}p_A + b_{B}p_B)} \quad (5.41)$$

Çalışma sistemi 35°C'de PMMA için CO<sub>2</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gazı geçirilmesidir. Elde edilen sonuçlar, model ile uyumlu bulunmuştur, serbest hacim için CO<sub>2</sub> daha etkilidir. İdeal bileşen parametresi değerleri kullanarak bulunan tutarsızlıklar kısmi basınçlar yerine gaz fugasitesi değerleri kullanılarak düzeltilmiştir (Dhingra, [69]).

## 5.8.4 Gaz Karışımı İntegral Geçirgenlik Deneyleri

### 5.8.4.1 Deneysel Teknik

Gaz karışımı analizi için kullanılan yöntem, saf gaz geçirgenliği için kullanılan integral geçirgenlik yöntemine benzerdir. Bileşim değişikliğini ölçmek için kullanılan ilave cihaz GC'dir. K.C.O'Brien ve arkadaşları tarafından 1986 yılında geliştirilen sistem, sadece gaz karışımı geçirgenliği için kararlı hal koşullarında kullanır. Deney daha önce anlatıldığı gibi gerçekleştirilip, tek farkı saf gaz yerine gaz karışımı kullanılmasıdır. Geçirgenlik kararlı duruma ulaştıktan sonra bileşim analizi için numune GC içine enjekte edilir. Alt basınç tekrar tahliye edilir ve deney kararlı duruma tekrar geldiğinde bir başka enjeksiyon yapılır. Bu yöntemin dezavantajı, membran seçiciliği ile birlikte, sadece gaz geçirgenliklerinin hesaplanabilmesidir. Deneyler polikarbonat membran kullanarak CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> ile saf gaz geçirgenlikleri karşılaştırıldığında deneysel hata sınırları içerisinde tutarlı sonuçlar göstermiştir (Dhingra, [69]).

### 5.8.4.2 Hesaplamalar

Geçirgenlik akısı kullanılarak kararlı hal geçirgenliğinin hesaplanması (5.42)'de gösterilmiştir. Üst konsantrasyon ve kararlı durumda alt akım konsantrasyon değeri bilindiğinde, seçicilik (4.5) kullanılarak hesaplanabilir.

$$P_i = \frac{(N_{SS})_T y_i}{x_i p_T / h} \quad (5.42)$$

## 5.8.5 Gaz Karışımı Diferansiyel Geçirgenlik Deneyleri

### 5.8.5.1 Deneysel Teknik

Bu teknik gaz karışımı geçirgenlik çalışmaları için yukarıda açıklanmış olan integral geçirgenlik yönteminden daha önce kullanılmaktaydı. Temel prensip, GC'de membranın alt akım tarafındaki geçen gazlar için süpürme gazı olarak rol oynayan taşıyıcı gazın kullanımını içermektedir. Bu tekniğin avantajı basitliğidir. Bunun yanında, bu tekniğin uygulamaları taşıyıcı gazın membran içine doğru istenmeyen geri difüzyonu ile birlikte taşıyıcı gaz akışının aşırı doğru şekilde kontrolünü gerektirmesi ile sınırlanmıştır. Pye arkadaşları tarafından tasarlanan sistemde membran hücresinin permeat tarafının çıkışına yerleştirilen bir termal iletkenlik dedektörü kullanılır. Bu gaz

yolundan akan taşıyıcı gaz permeat gazını dedektör boyunca taşır. Saf gaz olması halinde, dedektör sinyallerinin şiddet değişimi difüzyon katsayısı ölçmek için kullanılmıştır (Dhingra, [68]).

### 5.8.5.2 Hesaplamalar

Tek gazların geçirgenlik hızı ASTM standartlarına uygun olarak hesaplanır. Geçirgenlik hızı GTR (gaz iletim hızı) cinsinden aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$P_{GTR} = \frac{(D_i)(Attn)(K_{gaz})_i}{p_i(X_{sec})} (C) \quad (5.43)$$

Burada GTR birimi aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$P_{GTR} = \frac{cc(STP)}{24hr.100in^2.atm} \quad (5.44)$$

$$P(barrer) = P_{GTR}(0,006)(kalınlık(mil)) \quad (5.45)$$

Burada;

$D_i$  : i. gaz için GC pik yüksekliği,

Attn: Azaltma kaydedici

$(K_{gaz})_i$ : i. gaz için GC kalibrasyonu,

$p_i$ : Beslemedeki i gazının kısmi basıncı,

$X_{sec}$ : 10 cc akışı için gerekli zaman cinsinden taşıyıcı gaz akış hızının (s cinsinden) ölçüsü,

C= Bir sabit

Saf gaz geçirgenlik deneyi için difüzyon katsayısı, saf gaz için diferansiyel geçirgenlik yöntemleri bölümünde sunulan ilişkileri kullanılarak hesaplanmıştır (Dhingra, [69]).

Tartışılan temel tasarımın yanında diferansiyel gaz karışımı geçirgenlik deneylerinde farklı tasarımları ve dedektörleri gösteren pek çok makale literatürde bulunmaktadır. Aşağıdaki tabloda (Çizelge 5.1) çeşitli araştırmacıların isimleri ve deney düzenekleri için kullandıkları seçici dedektör listeleri verilmiştir (Dhingra, [69]):

Çizelge 5.1 Gaz karışımı taşınım çalışması için çeşitli deneysel düzenekler (Dhingra, [69]).

<i>Araştırmacının adı</i>	<i>Kullanılan seçici dedektör</i>
T.Matsuura	Gaz Kromatografisi
G.Leidi	Gaz Kromatografisi
S.J.Adam	Kütle Spektroskopisi
I.R.Bellobono	Gaz Kromatografisi
R.M.Felder	Gaz Kromatografisi
W.J.Koros	Gaz Kromatografisi

Bu yüzden iki dedektör arasında seçim yapılacak olursa gaz kromatografisi ağır basar. Ana sebebi maliyet faktörü ve aynı zamanda saf gaz geçirgenlik düzeneği ile arayüzün kolaylığı gösterilebilir (Dhingra, [69]).

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, ilk olarak Victrex'ten temin edilen PEEK Aptiv® 1000 ve 2000 serisi membranların H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gaz geçirgenlikleri ölçülmüştür ve seçicilik değerleri hesaplanarak gaz geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. İkinci olarak, ticari membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerini geliştirmek amacıyla poli(eterimid) (PEI) ve poli(fenil sülfon) (PPSf) polimerik membran materyalleri seçilmiştir ve üç farklı bileşimde (25/75; 50/50; 75/25) PPSF/PEI karışım membranları çözelti-döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. PPSF/PEI membranlarına nano boyutlu inorganik katkı maddesi olarak hidrofobik dumanlı silika eklenmiştir ve PPSF/PEI/Silika nanokompozit membranları hazırlanmıştır. PPSF/PEI ve PPSF/PEI/Silika membranların H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gaz geçirgenlikleri ölçülerek CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilikleri, difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanmıştır. Membranların morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Son olarak, gaz ayırma özelliklerini incelemek üzere polimerik matris olarak poli(etereter keton) (PEEK) seçilmiştir. Hidrofobik özelliğe sahip PEEK'in sülfürik asit ile sülfonasyonu yapılarak sülfolanmış PEEK (SPEEK) hazırlanmıştır. SPEEK ile polifenilsülfon ve polieterimid kullanılarak iki farklı bileşimde SPEEK/PPSf (25/75; 50/50) ve SPEEK/PPSf (25/75; 50/50) membranları hazırlanmıştır. Hazırlanan SPEEK/PEI membranlarının gaz geçirgenlik özellikleri bu tez kapsamında incelenmemiştir. Bu membranların morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Hazırlanan membranlarda, PEI membran matrisine ikinci polimer olarak PPSf eklenmesinin ve nano boyutlu katkı maddesi olarak silika eklemenin membranların gaz ayırma özelliklerine ve morfolojisine etkileri incelenmiştir.

## 6.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Gözeneksiz yapıda ticari hidrofobik dumanlı silika (Cabosil TS 530) Cabot Co. firmasından temin edilmiştir. Membran hazırlamada nano boyutlu dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır. Silika partiküllerinin ortalama çapı 12 nm'dir ve trimetilsilyil yüzey fonksiyonel grupları bulunmaktadır.

Ultem<sup>®</sup> 1000 (Pittsfield, MA) ticari polimeri GE Plastics'ten temin edilmiştir. PEI esaslı membranın hazırlanmasında kullanılmıştır. PPSf (Ultrason<sup>®</sup> P3010) BASF firmasından temin edilmiştir. PPSf esaslı membranın hazırlanmasında kullanılmıştır.

Poli(eter eter keton) (PEEK, Grade: 150PF, T<sub>g</sub>=143°C) ve PEEK Aktiv<sup>®</sup> membranlar (1000 ve 2000 serisi) Victrex firmasından tedarik edilmiştir. JT Baker'dan temin edilen sülfürik asit (ağırlıkça %98 saflıkta) PEEK polimerinin sülfolanmasında kullanılmıştır. PEEK Aktiv<sup>®</sup> 1000 serisi dolgusuz yarı kristalin PEEK filmleridir. PEEK Aktiv<sup>®</sup> 2000 serisi ise dolgusuz amorf PEEK filmleridir.

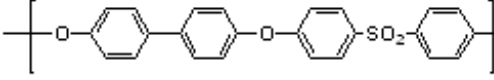
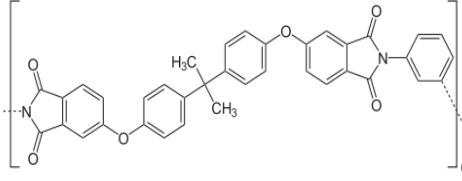
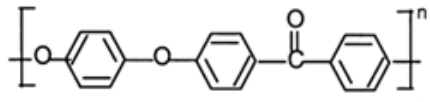
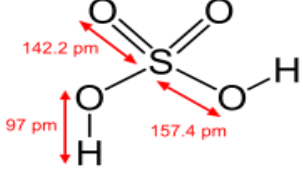
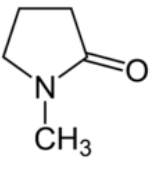
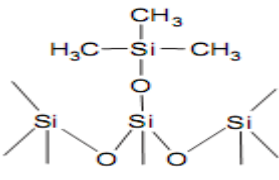
N-metil-2-pirolidon (NMP) Acros Organics'ten temin edilmiş olup PEI ve PPSf, S-PEEK membranların döküm çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır. PPSf, PEI, PEEK ve silika etüvde kurutulduktan sonra kullanılmışlardır. Membran hazırlamada kullanılan kimyasal maddelerin yapıları ve özellikleri Çizelge 6.1'de listelenmiştir.

## 6.2 Kullanılan Cihazlar

Kullanılan Taramalı Elektron Mikroskopi cihazı (SEM) Jeol marka, JSM-6400 modeldir. Membran kırık kesit yüzeyleri altın kaplanarak membranların morfolojilerini incelemek amacıyla kullanılmıştır.

Membranların gaz geçirgenlik değerleri gaz geçirgenlik ölçüm sisteminde ölçülmüştür.

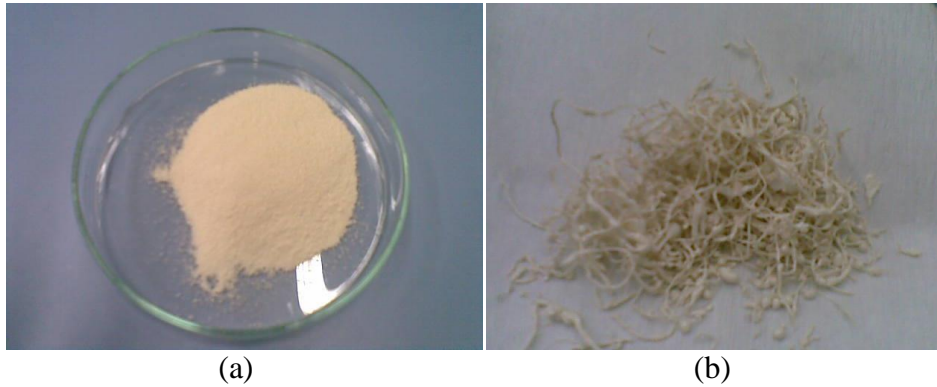
Çizelge 6.1 Membran hazırlamada kullanılan kimyasal maddelerin yapı ve özellikleri

<i>Kimyasal Madde</i>	<i>Kimyasal Formülü</i>	<i>Özellikler</i>
Poli(fenil sülfon) (PPSf, Ultrason® P3010)		BASF Chemicals Yoğunluk (g/mL): 1.29 T <sub>g</sub> (°C): 208 Eriyik akış indeksi: 14- 20/10 dk 400°C (ASTM D 1238)
Poli(eter imid) (PEI, Ultem® 1000)		GE Plastics (Pittsfield, MA) M <sub>w</sub> (g/mol): 30000 Yoğunluk (g/mL): 1.27 T <sub>g</sub> (°C): 217
Poli(eter eter keton) (PEEK, 150 PF)		Victrex Yoğunluk (g/mL): 1.32 E.N(°C): ~343 °C
Sülfürik asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , % 98)		JT Baker M <sub>w</sub> (g/mol): 98.08
N-metil-2-pirolidon (NMP, % 99.5)		Acros Organics M <sub>w</sub> (g/mol): 99.13 Yoğunluk (g/mL): 1.03 K.N (°C) : 202
Silika (SiO <sub>2</sub> , Cabosil® TS 530)		Cabot Co. d = 11.1-13.3*10 <sup>-9</sup> m Yoğunluk (g/mL): 2.20 Yüzey alanı (B.E.T.) (m <sup>2</sup> /g): 205-245

### 6.3 Membranların Hazırlanması

#### 6.3.1 Poli(eter eter keton)'un Sülfonasyonu

PEEK sülfonasyon öncesi etüvde 80°C sıcaklıkta 12 saat kurutulmuştur. Daha sonra polimer sürekli karıştırılarak konsantre sülfürik asit (%98) içerisine yavaşça ilave edilmiştir. PEEK'in ilavesinden sonra, reaksiyon karışımı 55°C sabit sıcaklıkta istenen reaksiyon zamanı süresince (2 saat) reflaks altında karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda sülfonasyonu durdurmak için reaksiyon balonu buzlu suda soğutulduktan sonra reaksiyon karışımı ince çaplı bir huni ile max. sıcaklığı 5°C olan buzlu saf su içerisine sürekli karıştırılarak dökülmüştür ve Şekil 6.1.(b)'de görüldüğü gibi ince iplik demetleri şeklinde S-PEEK çöktürülmüştür. Elde edilen S-PEEK süzülerek saf suda bekletilmiştir ve pH değeri nötr oluncaya kadar saf su sürekli değiştirilmiştir. Yıkama suyunun pH değeri nötr olduğunda S-PEEK süzülerek oda sıcaklığında 1 gün kurutulduktan sonra 80°C'de 6-8 saat etüvde kurutulmuştur (Huang vd. [52]). Etüvden alınan S-PEEK kullanılıncaya kadar desikatörde tutulmuştur (Şekil 6.1).



Şekil 6.1 (a) PEEK ve (b) Sülfolanmış S-PEEK polimerleri

#### 6.3.2 SPEEK/PEI, SPEEK/PPSf ve PPSf/PEI Membranların Hazırlanması

Tüm membran çözeltileri ağırlıkça % 10 polimer olacak şekilde çözücü olarak n-metil-2-prolidon (NMP) kullanılarak hazırlanmıştır ve membranlar çözelti-döküm tekniği ile elde edilmiştir. Saf S-PEEK, PEI ve PPSf membranları ile SPEEK/PPSf (% ağı./ağı.: 25/75, 50/50, 25/75), SPEEK/PEI (ağı./ağı.:% 25/75, 50/50) ve PPSf/PEI (% ağı./ağı.: 25/75, 50/50, 25/75) membran çözeltileri hazırlanmıştır. Homojen döküm çözeltileri elde etmek için tüm membran çözeltileri oda sıcaklığında 1 hafta manyetik karıştırıcı ile ve 30 dk ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Hazırlanan membran çözeltileri membran

kalınlığı 80-100 µm aralığında olacak şekilde 11 cm çapında petri kaplarına dökülmüştür. Sonra, petri kapları çözücüyü uzaklaştırmak için vakum etüvünde 50°C’de 24 saat, 70°C’de 24 saat, 90°C’de 1.5 saat ve 120°C’de 1.5 saat vakum altında bekletilmiştir. Isıl işlem sonunda membranlar oda sıcaklığına soğutulmuştur ve kullanılmaya kadar atmosferik koşullar altında saklanmıştır. Elde edilen membranların kalınlıkları dijital mikrometre ile 5 farklı noktadan ölçüm yapılarak belirlenmiştir.

### 6.3.3 PPSf/PEI/Silika Esaslı Membranların Hazırlanması

PPSf/PEI (% ağı./ağı.: 25/75, 50/50, 75/25) membran çözeltilerine toplam polimer ağırlığının % 1-5 ve 10’u oranlarında silika ilave edilmiştir. Hazırlanan silika içerikli PPSf/PEI membran çözeltilerinden PPSf/PEI/Silika membranları çözelti-döküm tekniği ile Bölüm 6.3.2’de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır ve membran bileşimleri Çizelge 6.2’de listelenmiştir.

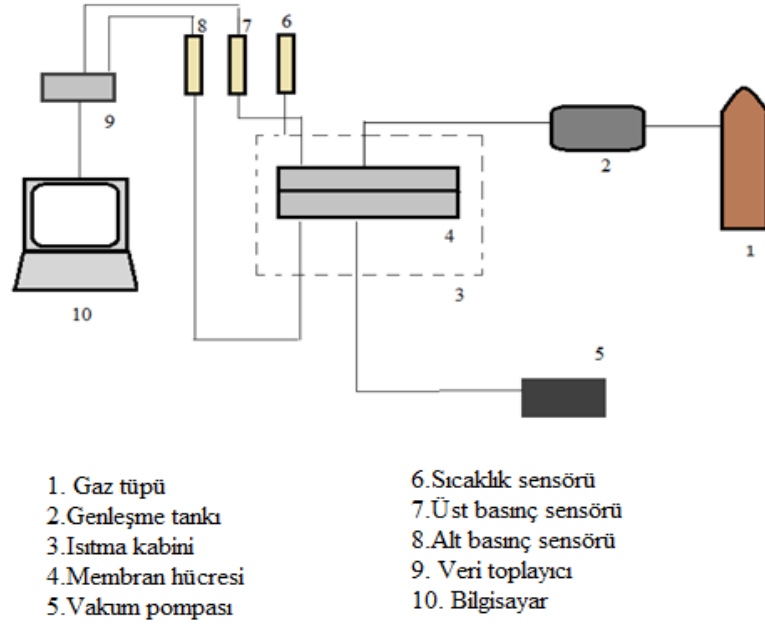
Çizelge 6.2 Hazırlanan membranların bileşimi

<i>Membran Kodu (Silikasız)</i>	<i>Membran Bileşimi (% Küttele)</i>	<i>Membran Kodu (Silikalı)</i>	<i>Silika miktarı (% Küttele)</i>
<b>PPSF/PEI-25</b>	PPSF: 25 PEI: 75	PPSF/PEI-25-1	1
		PPSF/ PEI-25-5	5
		PPSF/PEI-25-10	10
<b>PPSF/PEI-50</b>	PPSF:50 PEI:50	PPSF/ PEI-50-1	1
		PPSF/ PEI-50-5	5
		PPSF/ PEI-50-10	10
<b>PPSF/PEI-75</b>	PPSF: 75 PEI: 25	PPSF/PEI-75-1	1
		PPSF/ PEI-75-5	5
		PPSF/PEI-75-10	10

### 6.4 Gaz Geçirgenlik Ölçümü

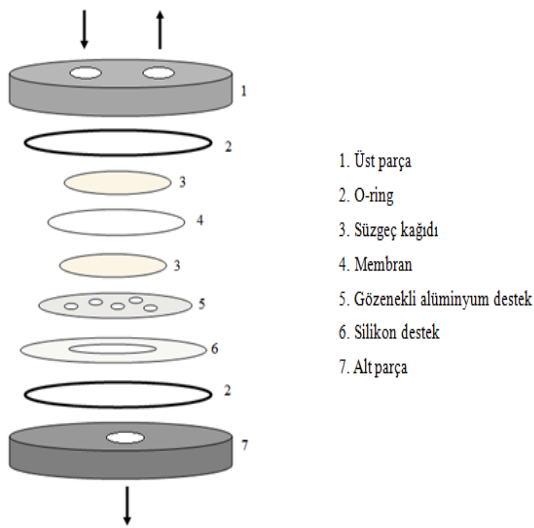
Gaz geçirgenlik ölçüm deneylerinde ortam sıcaklığı, bağıl nem ve ölçüm sıcaklığının etkisi oldukça büyüktür. Öncelikle sabit sıcaklıkta ölçüm yapılması için hassas kontrollü sabit sıcaklık kabinleri kullanılmıştır. Geçirgenlik sisteminde sabit hacim değişken basınç yöntemi kullanılarak ölçüm yapılmaktadır. Basınç değişimlerinin hassas şekilde ölçülebilmesi için hassas basınç sensörleri kullanılmıştır. Elde edilen basınç değişimleri

dijital sinyal dönüştürücü ile bilgisayar programına aktarılmıştır ve kaydedilmiştir. Bu çalışmada kullanılan gaz geçirgenlik ölçüm sistemi Şekil 6.2’de gösterilmektedir.



Şekil 6.2 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi

Ölçüm sistemlerinde kullanılan membran hücresi membranlara zarar vermeyecek şekilde tasarlanmıştır. Membran hücresi, arasına membranın sıkıştırılabileceği alt ve üst olmak üzere iki parçadan meydana gelmiştir (Şekil 6.3). Meydana gelebilecek gaz kaçaqlarının önlenmesi için alt ve üst parçalarda viton malzemeden yapılmış o-ringler, gözenekli alüminyum ve silikon destek bulunmaktadır. Bu parçaların arasında gaz kaçaqlarını önlemek için vazelin kullanılmıştır.



Şekil 6.3 Membran hücresi

Şekil 6.4'te üç membran hücresi bulunduran gaz geçirgenlik ölçümlerinin yapıldığı deney sistemi gösterilmiştir. Membran hücresinin sabit hacimli alt bölgesinde yüksek vakum ortamı vakum pompasıyla sağlanır. Sisteme beslenecek olan gaz gazların olduğu tanklardan sağlanır. Membranda ölçümü yapılacak besleme gazı gaz tanklarından genişleme tanklarına alınarak çalışma basıncına ayarlanır.



Şekil 6.4 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi

Gaz geçirgenlik ölçüm deneyi aşağıda belirtilen işlem sırası takip edilerek yapılır:

Hazırlanan membran, Şekil 6.3'de gösterilen membran hücresine yerleştirilir ve gaz kaçağı olmaması için her bir cıvata eş zamanlı olarak sıkılır. Isıtma kabini  $35 \pm 0.01^\circ\text{C}$  sabit ölçüm sıcaklığına ayarlanır. Membran hücresinin sabit hacimli alt bölümüne vakum uygulanır. Data kayıt programı ile membran hücresi sabit hacimli bölümünde basınç değişimi en az 12 saat kaydedilerek kaçak hızı hesaplanır ve geçirgenlik ölçümünde hesaba katılır. Sisteme beslenecek gaz basıncı  $3 \pm 0.1$  bar olarak sabit tutulur ve membran hücresinin üst bölümündeki vana yardımıyla sisteme gaz beslenir ve data kayıt programı ile alt basınç değişimi kaydedilir. Kaydedilen veriler kullanılarak membranın geçirgenlik ve time-lag yöntemi ile difüzyon katsayıları hesaplanır.

## 6.5 Membran Karakterizasyonu

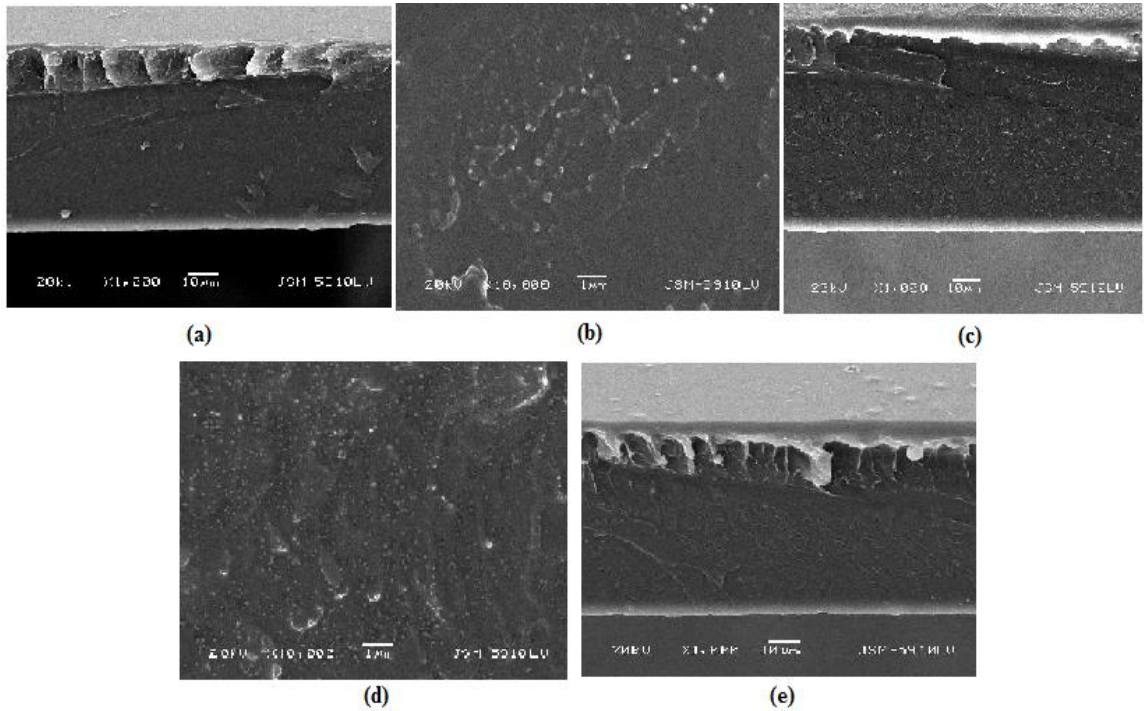
Saf, karışım ve katkıli membranların morfolojisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Membranların SEM analizi numuneleri sıvı azota bekletildikten sonra kırılarak hazırlanmıştır. Membran kırık kesit yüzeyleri altın kaplanarak Jeol JSM-6400 Model Taramalı Elektron Mikroskobu ile incelenmiştir. Elde edilen fotoğrafların görüntülenmesinde 15 kV elektrik voltajı kullanılmıştır (Rahimpour vd. [4]).

### DENEYSEL SONUÇLAR

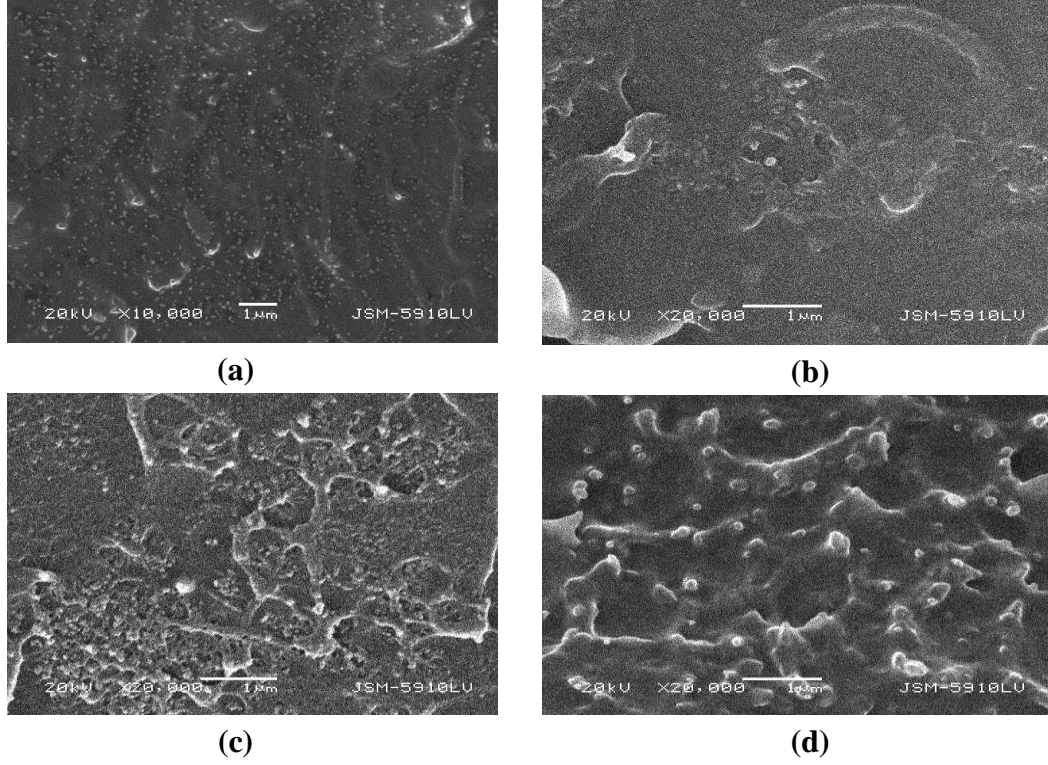
#### 7.1 Membran Karakterizasyonu

##### 7.1.1 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Şekil 7.1’de PEI, PPSf ve üç farklı bileşimde hazırlanan PPSf/PEI membranlarının (25/75; 50/50; 75/25) kesit yüzeylerinin SEM mikrografları gösterilmiştir.



Şekil 7.1 PPSf/PEI membranların kesit yüzeylerinin SEM fotoğrafları: (a) PEI, (b) PPSf/PEI-25, (c) PPSf/PEI-50, (d) PPSf/PEI-75 ve (e) PPSf

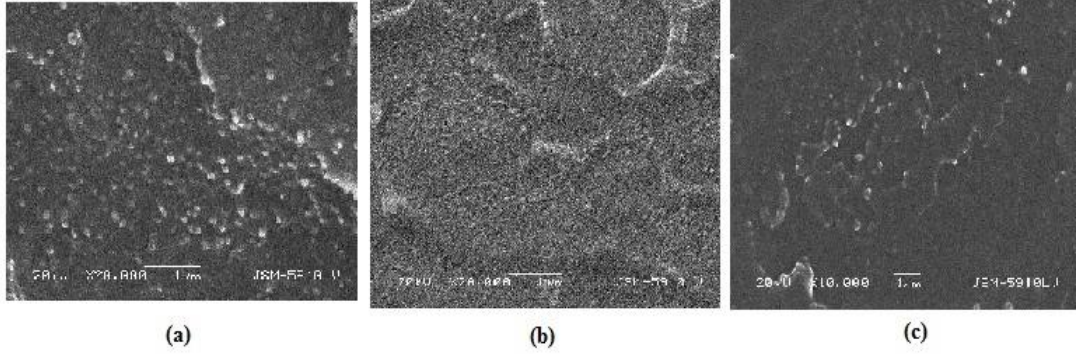


Şekil 7.2 Silika katkılı PPSf/PEI-75 membranlarının kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PPSf/PEI-75, (b) PPSf/PEI-75-1, (c) PPSf/PEI-75-5, (d) PPSf/PEI-75-10

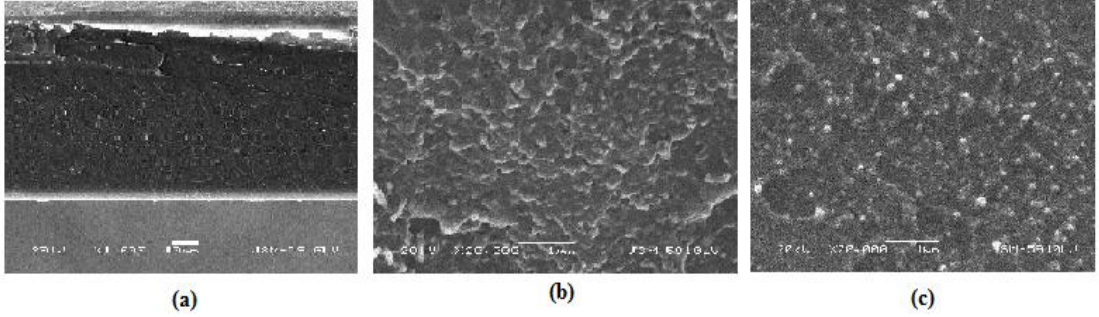
Şekil 7.2’ de PPSf/PEI-75 membranlarına nano boyutlu inorganik katkı maddesi olarak hidrofobik dumanlı silika eklenerek hazırlanan nanokompozit membranlarının SEM mikrografları gösterilmektedir. SEM görüntülerinden PPSf/PEI-75 membran yapısında (Şekil 7.2-a) silindirik boşluklar olduğu görülmektedir. Membran yapısına silika katılmasıyla (Şekil 7.2-b) ve silika bileşimi arttıkça (Şekil 7.2-c ve -d) silikanın boşluklara yerleşerek gözenekli süngerimsi asimetrik yapı elde edildiği anlaşılmaktadır.

Şekil 7.3’te PPSF/PEI-25 membranlarına silika eklenerek hazırlanan membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları verilmektedir. SEM görüntülerinden, PPSF/PEI-25 membranının gözenekli bir yapıya sahip olduğu (Şekil 7.3-a), silika içeriğinin artması ile silkanın gözeneklere yerleşmiş olduğu bir membran morfolojisinin olduğu görülmektedir (Şekil 7.3-b ve -c).

Şekil 7.4’te PPSF/PEI-50 membranlarına silika eklenerek hazırlanan membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları verilmektedir ve membranların yapısında silika partiküllerinin homojen dağıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 7.3 PPSf/PEI-25 membranlarına silika eklenerek hazırlanan membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PPSf/PEI-25, (b) PPSf/PEI-25-1, (c) PPSf/PEI-25-10



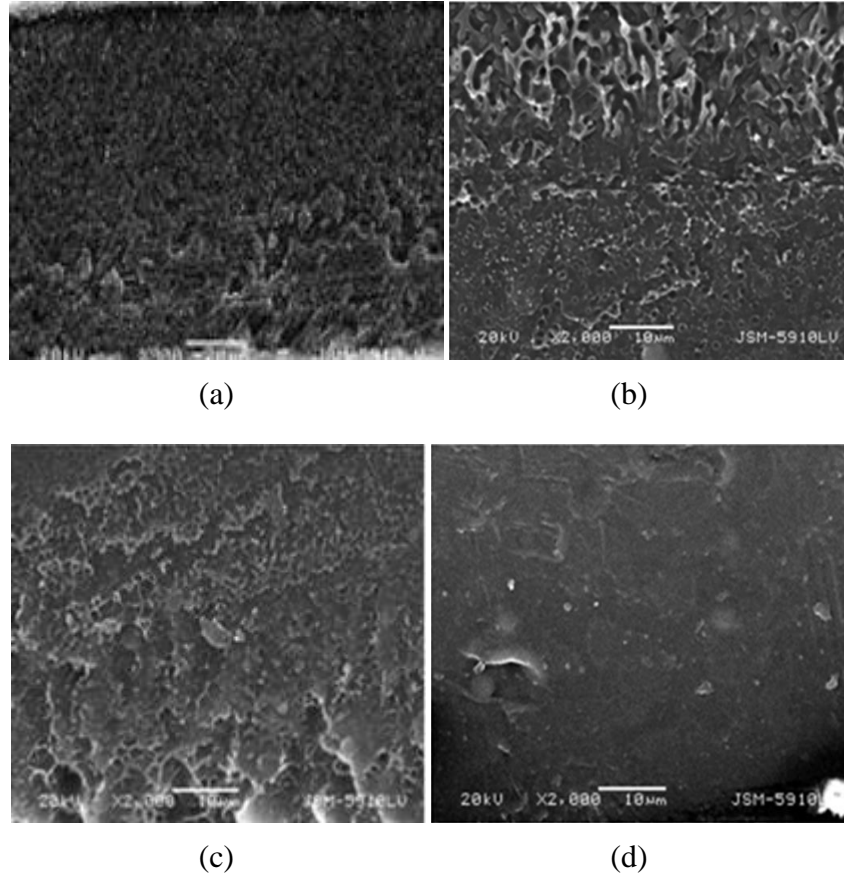
Şekil 7.4 PPSf/PEI-50 membranlarına silika eklenerek hazırlanan membranların kesit yüzeylerinin SEM fotoğrafları: (a) PPSf/PEI-50; (b) PPSf/PEI-50-1; (c) PPSf/PEI-50-5

Ahn ve arkadaşlarının [7] 2008 yılında yaptığı çalışmada polisülfon camsı polimerine farklı oranlarda gözeneksiz nanoboyutlu dumanlı silika ilave edilerek hazırlanan membranların SEM fotoğrafları çekilerek membran morfolojileri incelenmiştir. Ahn ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elde edilemem SEM sonuçları silika miktarı arttıkça membran matrisindeki silika kümeleşmelerinin arttığı, buna bağlı olarak da silika ve polimer arasında ara yüzde ekstra boşluk hacminin oluşarak serbest hacmin arttığı belirlenmiştir.

Yapılan bu tez çalışmasında PPSf matrisine katılan PEI polimeri ve silika ile hazırlanan membranların SEM görüntülerinde silika kümeleşmeleri belirgin olarak görülmemiştir. Bu durum silikanın PPSf matrisinde oluşturduğu boşluk hacminin yine aynı matrise katılan PEI polimeri ile kısmen dolmuş olması şeklinde yorumlanabilir.

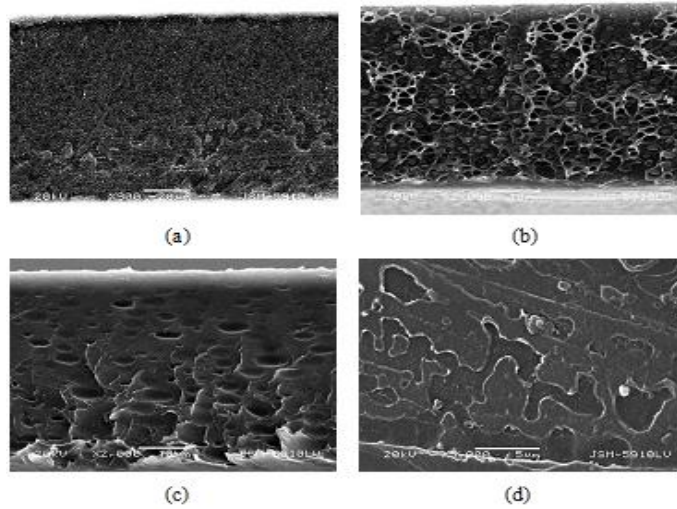
Şekil 7.5' de üç farklı bileşimde hazırlanan SPEEK/PEI kompozit membranları ile

saf PEI ve SPEEK membranlarının kesit yüzeylerinin SEM fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 7.5 SPEEK/PPSf membranların kesit yüzeylerinin SEM fotoğrafları: (a) SPEEK; (b) SPEEK/PPSf-25; (c) SPEEK/PPSf-50 ve (d) PPSf

Şekil 7.6’ de üç farklı bileşimde hazırlanan SPEEK/PEI kompozit membranları ile saf PEI ve SPEEK membranlarının kesit yüzeylerinin SEM fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 7.6 SPEEK/PEI membranların kesit yüzeylerinin SEM fotoğrafları: (a) SPEEK; (b) SPEEK/PEI-25; (c) SPEEK/PEI-50 ve (d) PEI

Sülfolanmış PEEK ile membranların hazırlanma amacı gaz ayırma özelliklerini ve morfolojilerini belirlemektir. Bunun yanında PEI ve PPSf matrisine eklenerek membranların gaz ayırma özelliklerine etkisini incelemektir. Bu çalışmada, ticari olarak temin edilen PEEK polimerinin sülfonasyonu ile elde edilen SPEEK, SPEEK/PEI-25, SPEEK-50, SPEEK/PPSf-25 ve SPEEK/PPSf-50 membranları hazırlanmıştır ve membranların SEM ile morfolojik yapısının karakterizasyonu yapılmıştır, ancak gaz geçirgenlik ölçümleri yapılmamıştır. Çalışmanın devamında SPEEK, SPEEK/PEI ve SPEEK/PPSf membranların H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazları için gaz ayırma özelliklerinin belirlenmesi, difüzyon ve çözünürlük katsayıları ile H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliklerinin hesaplanması öngörülmektedir. Ayrıca farklı tür ve miktarlarda silika nanopartikülleri ile SPEEK/PEI/silika nanokompozit membranları hazırlanarak silika türünün ve miktarının membranların morfolojik ve gaz ayırma özelliklerine etkileri araştırılacaktır.

## **7.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları**

### **7.2.1 PEEK Aptiv® 1000 ve 2000 Serisi Membranların Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları**

Victrix'ten temin edilen farklı kalınlıklardaki 1000 ve 2000 serisi PEEK Aptiv® filmlerden uygun ölçülerde membranlar kesilmiştir ve gaz geçirgenlik ölçüm sistemindeki membran hücrelerine yerleştirilmiştir. 50, 75 ve 100 mikron kalınlıklardaki PEEK Aptiv® membranların 35°C ölçüm sıcaklığında H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> saf gazları için geçirgenlik ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 7.1 ve 7.2). Membran kalınlığının gaz geçirgenliğine etkisi incelenmiştir ve membranların difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanmıştır (Çizelge 7.3 ve 7.4).

Çizelge 7.1 PEEK Aptiv® 1000 ve 2000 serisi membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları

<i>Membran Tipi</i>	<i>Membran Kalınlığı, l (µm)</i>	<i>Geçirgenlik, P (Barrer)*</i>				
		<i>P<sub>H2</sub></i>	<i>P<sub>O2</sub></i>	<i>P<sub>N2</sub></i>	<i>P<sub>CH4</sub></i>	<i>P<sub>CO2</sub></i>
<b>PEEK APTIV® 1000 SERİSİ</b>	50	1.6631	0.0961	0.0059	0.0323	0.3163
	75	1.8723	0.1085	0.0068	0.0271	0.1869
	100	1.8580	0.1025	0.0182	0.0113	0.2324
<b>PEEK APTIV® 2000 SERİSİ</b>	50	2.6849	0.1754	0.0477	0.0109	0.5488
	75	2.2093	0.1690	0.0525	0.0230	0.5417
	100	2.6403	0.2171	0.0252	0.0123	0.2679

\* 1 Barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP) cm/cm<sup>2</sup>s cmHg

Victrax'ın kristalin PEEK Aptiv® filmleri için hazırladığı ürün dosyasında, 2000 serisi filmlerin gaz geçirgenliklerinin 1000 serisi filmlere göre daha yüksek olduğu açıklanmıştır (Victrax PEEK Design Guide, [71]). Bu çalışmada Çizelge 7.1'de listelenen farklı kalınlıklarda yarı kristalin PEEK Aptiv® 1000 ve amorf 2000 serisi membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçlarının Victrax tarafından yapılan açıklama ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Ürün dosyasında 100 µm kalınlıktaki yarı kristalin Aptiv® 1000 serisi ve amorf Aptiv® 2000 serisi filmler için verilen geçirgenliklerin sıralaması  $P_{H2} > P_{CO2} > P_{O2} > P_{N2} > P_{CH4}$  şeklindedir. Bu çalışmada da 100 mikron kalınlıktaki Aptiv®1000 ve 2000 serisi filmlerin gaz geçirgenlik değerlerinin sıralamasının ürün dosyasında verilen sıralama ile aynı olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 7.2 PEEK Aptiv® 1000 ve 2000 serisi membranların seçicilikleri

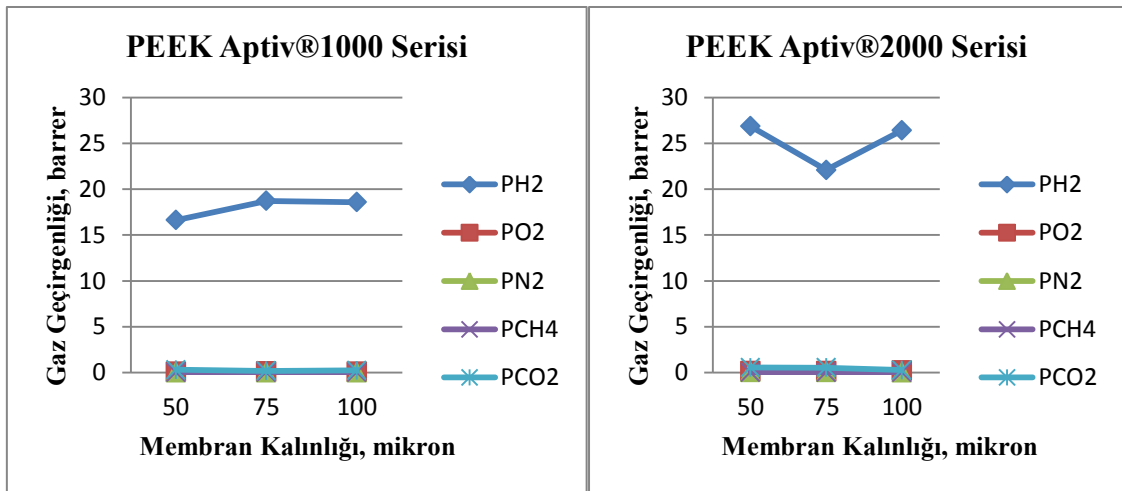
<i>Membran Tipi</i>	<i>Membran Kalınlığı, l (µm)</i>	<i>Seçicilik, α</i>				
		$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$
<b>PEEK APTIV® 1000 SERİSİ</b>	50	9.79	53.61	51.49	16.29	5.26
	75	6.90	27.49	69.09	15.96	10.02
	100	20.57	12.77	164,42	5.63	7,99
<b>PEEK APTIV® 2000 SERİSİ</b>	50	50.35	11.51	246.32	3.68	4.89
	75	23.55	10.32	96.06	3.22	4.08
	100	21.78	10.63	214.66	8.62	9.86

Çizelge 7.3 PEEK Aptiv® 1000 ve 2000 serisi membranların difüzyon katsayıları

<i>Membran Tipi</i>	<i>Membran Kalınlığı, l (µm)</i>	<i>Difüzyon Katsayısı, D (x10<sup>-8</sup>, cm<sup>2</sup>/s)</i>				
		$D_{\text{H}_2}$	$D_{\text{O}_2}$	$D_{\text{N}_2}$	$D_{\text{CH}_4}$	$D_{\text{CO}_2}$
<b>PEEK APTIV® 1000 SERİSİ</b>	50	7.0000	0.8454	0.3233	0.4372	0.2195
	75	3.5830	1.2974	0.7985	1.7762	1.8183
	100	3.9216	1.0612	0.6426	0.8658	1.2102
<b>PEEK APTIV® 2000 SERİSİ</b>	50	11.5960	2.0010	0.7463	1.5181	0.4333
	75	10.1700	1.6801	1.0344	0.5929	0.7452
	100	7.6316	0.9930	0.6691	0.7100	2.7467

Çizelge 7.4 PEEK Aptiv® 1000 ve 2000 serisi membranların çözünürlük katsayıları

Membran Tipi	Membran Kalınlığı, $l$ ( $\mu\text{m}$ )	Çözünürlük Katsayısı, $S$ ( $\text{m}^3 \cdot (\text{STP}) / \text{cm}^3 \cdot \text{atm}$ )				
		$D_{\text{H}_2}$	$D_{\text{O}_2}$	$D_{\text{N}_2}$	$D_{\text{CH}_4}$	$D_{\text{CO}_2}$
PEEK APTIV® 1000 SERİSİ	50	20.5723	7.7174	3.2125	7.9105	109.8319
	75	48.1055	8.1124	0.6500	1.1060	31.9293
	100	38.4316	23.8553	4.1607	0.9273	18.7244
PEEK APTIV® 2000 SERİSİ	50	34.8505	7.4034	5.5425	1.3055	97.5562
	75	39.2631	9.0408	4.8022	3.7770	54.9157
	100	27.8105	16.9355	4.7820	21.7654	9.9785



Şekil 7.7 PEEK Aptiv®1000 ve 2000 serisi membranların kalınlıklarına göre gaz geçirgenlik değerleri

PEEK Aptiv® 1000 ve 2000 serisi membranların ölçülen gaz geçirgenlik değerlerinin membran kalınlığına göre değişimi Şekil 7.7’de grafiksel olarak gösterilmiştir. PEEK Aptiv® 1000 ve 2000 serisi membranların H<sub>2</sub> geçirgenliğinin ve seçiciliğinin (Çizelge 7.2;  $\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}=164.42$  diğer gazlara göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. En yüksek CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliği PEEK Aptiv® 2000 serisi 50  $\mu$  kalınlıktaki membranda  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}=50.35$  olarak, en düşük CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliği PEEK Aptiv® 1000 serisi 75  $\mu$  kalınlıktaki membranda  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}=6.90$  olarak hesaplanmıştır. PEEK Aptiv® 2000 serisi amorf membranların CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliklerinin 1000 serisi yarı kristalin membranlara

göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalarda amorf polimerler ile hazırlanan membranların yarı kristalin polimerler ile hazırlanan membranlardan daha iyi gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerine sahip olduğu ve kristalin yapının gaz geçirgenliğini olumsuz etkilediği açıklanmıştır (Vicat PEEK Design Guide, [71]). PEEK Aptiv® membranların ölçülen gaz geçirgenlik ve hesaplanan seçicilik değerlerinin literatür ile uyumlu şekilde kristalin yapının olumsuz etkisi ile azaldığı saptanmıştır. Gaz geçirgenlik ölçümleri sonucunda hesaplanan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik değerleri diğer gaz seçicilik değerlerine oranla daha yüksektir. Bölüm 4'te membran gaz taşınım teorisinde açıklandığı gibi membran kalınlığı arttıkça gazın membran içerisinde alacağı yol artacağından gaz geçirgenlik değerinin azalması beklenmektedir. Ancak membranların O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları için geçirgenlik hızlarının çok düşük olması nedeniyle ve gaz geçirgenlik ölçüm sisteminin hassasiyetinin düşük olmasına ve deneysel hatalara bağlı olarak bu gazlar için membran kalınlığının artması ile geçirgenlikte azalma belirgin şekilde gözlenmemiştir. Bunun yanında Çizelge 7.2'de listelenen seçicilik değerlerinde membran kalınlığının artmasının bazı seçicilik değerlerinde küçük oranlarda azalmaya neden olduğu belirlenmiştir.

### **7.2.2 PPSf/PEI Karışım Membranların Gaz geçirgenlik Ölçüm Sonuçları**

Deneysel çalışmanın bu bölümünde yüksek H<sub>2</sub> seçiciliği gösteren PPSf ve yüksek CO<sub>2</sub> ve düşük CH<sub>4</sub> geçirgenliği saptanan PEI kullanılarak PPSf/PEI karışım membranları hazırlanmıştır. Saf PPSf, saf PEI ve farklı bileşimlerde (% ağırlık: 25/50; 50/50 ve 75/25) hazırlanan PPSf/PEI membranların H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> saf gazları için geçirgenlik ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 7.5). Time-lag yöntemi ile difüzyon ve çözünürlük katsayıları bulunmuştur (Çizelge 7.6). Polimer karışımlarından hazırlanan PPSf/PEI membranların gaz geçirgenlikleri saf polimerlerden hazırlanan membranlar ile karşılaştırılmıştır ve karışım bileşiminin gaz geçirgenliğine etkileri araştırılmıştır.

Çizelge 7.5 PPSf/PEI karışım membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri

<i>Membran Tipi</i>	<i>Geçirgenlik, P (Barrer)*</i>			<i>Seçicilik, <math>\alpha</math></i>		
	$P_{H_2}$	$P_{CH_4}$	$P_{CO_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/CH_4}$	$\alpha_{H_2/CO_2}$
<b>PEI</b>	1.122	0.166	1.189	7.163	6.758	0.943
<b>PPSF/PEI-25 (25/75)</b>	1.525	0.014	1.008	73.547	111.280	1.510
<b>PPSF/PEI-50 (50/50)</b>	1.809	0.021	0.912	42.630	84.530	1.980
<b>PPSF/PEI-75 (75/25)</b>	2.277	0.019	0.695	35.830	117.380	3.280
<b>PPSF</b>	2.150	0.053	0.447	8.380	40.330	4.810

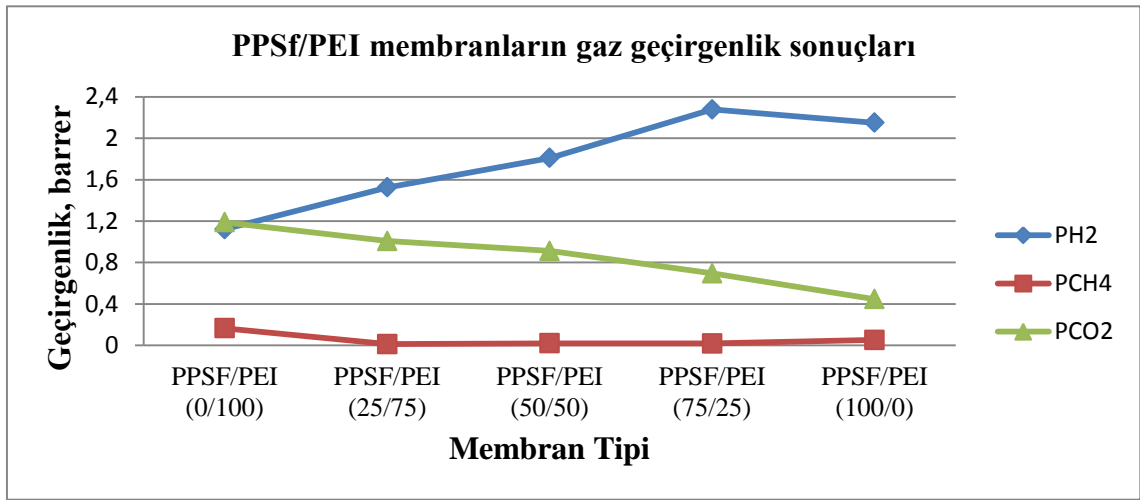
\* 1 Barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP) cm/cm<sup>2</sup>s cmHg

Çizelge 7.6 PPSf/PEI membranların difüzyon ve çözünürlük katsayıları

<i>Membran Tipi</i>	<i>Difüzyon Katsayısı, D (10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s)</i>			<i>Çözünürlük Katsayısı, S (m<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup> atm)</i>		
	$D_{H_2}$	$D_{CH_4}$	$D_{CO_2}$	$S_{H_2}$	$S_{CH_4}$	$S_{CO_2}$
<b>PEI</b>	2.432	1.730	2.480	0.498	0.096	0.479
<b>PPSF/PEI-25</b>	5.884	2.543	0.884	0.272	0.055	0.681
<b>PPSF/PEI-50</b>	7.642	8.465	0.783	0.384	0.024	0.553
<b>PPSF/PEI-75</b>	8.476	0.686	1.327	0.379	0.062	0.523
<b>PPSF</b>	27.556	1.148	1.030	0.168	0.045	0.546

PPSF/PEI karışım membranlarında PPSf ağırlık yüzdesinin artmasıyla Çizelge 7.5' te gösterildiği gibi H<sub>2</sub> gaz geçirgenliği artmıştır. Şekil 7.8'de PPSf/PEI karışım membranlarının gaz geçirgenlik değerlerinin karışım bileşimine göre değişimi grafiksel olarak gösterilmiştir. Buna göre, PEI membran matrisine PPSf eklenmesi CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları için geçirgenlik değerlerini azaltmıştır. Saf PEI membranın CO<sub>2</sub> geçirgenlik

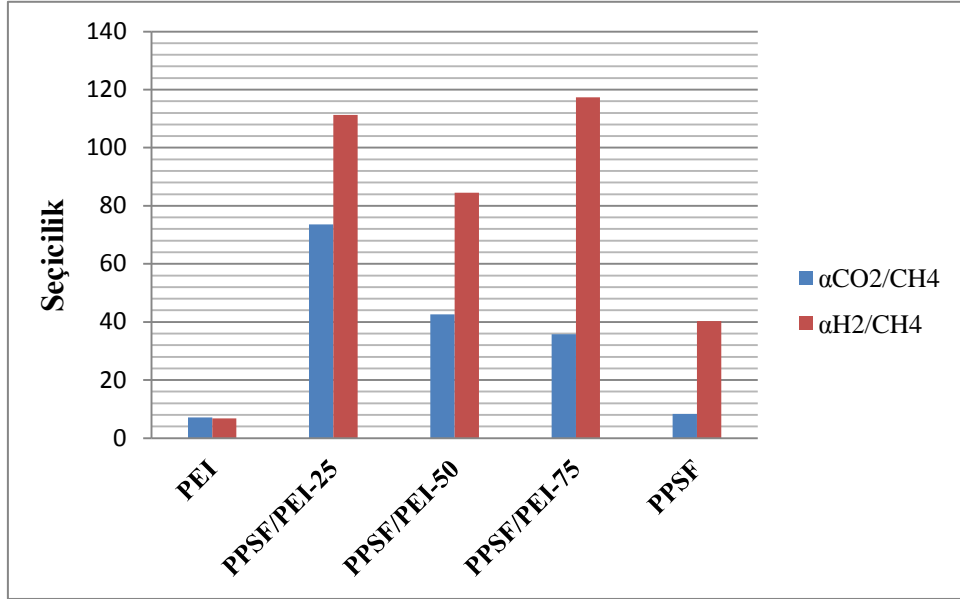
değeri saf PPSf membranın CO<sub>2</sub> geçirgenliğine göre daha yüksek ölçülürken H<sub>2</sub> geçirgenliği ise daha düşük ölçülmüştür. PPSf/PEI karışım membranların saf membranlara göre CH<sub>4</sub> geçirgenlik değerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. H<sub>2</sub> gazı için en yüksek geçirgenlik % 75 PPSf içeren PPSf/PEI-75 membranında ölçülmüştür. Saf PEI matrisine PPSf ilavesi ile CO<sub>2</sub> geçirgenliğinin düzenli bir şekilde azaldığı, H<sub>2</sub> geçirgenliğinin ise arttığı gözlemlenmiştir. Saf PPSf membranının CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> geçirgenlikleri sırasıyla 0.447 ve 0.053 Barrer olarak bulunurken benzer şekilde Dalgakıran'ın 2011 yılında yaptığı çalışmada [10] aynı membranın CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> için geçirgenlik sonuçları 0.302 ve 0.024 Barrer olarak bulunmuştur.



Şekil 7.8 PPSf/PEI karışım membranların bileşimi ile gaz geçirgenliklerinin değişimi

PPSF/PEI karışım membranlarının CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilikleri saf PEI ve PPSf membranlarına göre artmıştır. En yüksek CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik değeri PPSF/PEI-25 membranı ile ölçülmüştür ( $\alpha_{CO_2/CH_4}=73.547$ ). Membran bileşiminde PPSF miktarının artması ile CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliği azalmıştır fakat yine de saf PEI ve PPSF'nin seçicilik değerinden oldukça yüksek seçicilik değeri bulunmuştur. Saf PEI ve PPSf membranların CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik değerleri sırasıyla 7.163 ve 8.380 iken % 25 PPSf içeren PPSf/PEI-25 membranının seçicilik değeri 10 kat artarak 73.547 değerine yükselmiştir ve bu değer PPSf/PEI karışım membranları için en yüksek CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik değeridir. PPSf miktarının artması ile CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik değeri azalmıştır. PPSF/PEI karışım membranlarının H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik değerleri için de benzer şekilde saf PEI ve PPSf membranlarına göre seçicilik değerleri oldukça yüksek bulunmuştur. PEI membran matrisine PPSF eklenmesi H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliğini büyük ölçüde artırmıştır. Şekil

7.9’da üç farklı bileşimde (25/75; 50/50; 75/25) hazırlanan PPSF/PEI membranlarının CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik değerlerinin değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 7.9 PPSF/PEI karışım membranların CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik değerleri

### 7.2.3 PPSf/PEI/Silika Karışım Membranların Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

Deneysel çalışmanın bu bölümünde üç farklı bileşimde hazırlanan PPSF/PEI membranlarının H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları için geçirgenlik ve seçicilik değerlerine etkisini incelemek amacıyla hidrofobik yüzey fonksiyonalitesine sahip nano boyutlu silika PPSF/PEI membran matrisine polimer miktarının ağırlıkça % 1, 5 ve 10’u oranında eklenmiştir. Hazırlanan PPSf/PEI/silika nanokompozit membranlarının H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> gazları için gaz geçirgenlik değerleri ölçülmüştür ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 7.7).

PPSf/PEI/silika membranlarının difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanarak Çizelge 7.8’de listelenmiştir. Membranların Maxwell modeline göre silika oranına karşılık rölatif geçirgenlikleri (silika katkılı membranın geçirgenliğinin saf membranın geçirgenliğine oranı) incelenmiştir. Silika katkısının gaz geçirgenliği üzerine etkileri araştırılmıştır. Silika miktarı ile rölatif geçirgenlik değerlerinin değişimi için Maxwell modeli eğrisi Bölüm 4.6.4’te verilen 4.71 ve 4.75 eşitlikleri ile hesaplanmıştır.

Çizelge 7.7 PPSf/PEI/Silika membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri

<i>Membran kodu</i>	<i>Geçirgenlik Katsayısı, P (Barrer)*</i>			<i>Seçicilik, <math>\alpha</math></i>		
	<i>P<sub>H2</sub></i>	<i>P<sub>CH4</sub></i>	<i>P<sub>CO2</sub></i>	<i><math>\alpha_{CO2/CH4}</math></i>	<i><math>\alpha_{H2/CH4}</math></i>	<i><math>\alpha_{H2/CO2}</math></i>
<b>PEI</b>	1.1219	0.1660	1.1890	7.1626	6.7584	0.943
<b>PPSf/PEI-25-0</b>	1.5246	0.0137	1.0076	73.547	111.285	1.510
<b>PPSf/PEI-25-1</b>	2.0037	0.0449	0.6684	14.886	44.626	3.000
<b>PPSf/PEI-25-5</b>	1.6650	0.0362	0.5189	14.334	45.994	3.210
<b>PPSf/PEI-25-10</b>	1.7820	0.0478	0.6937	14.513	37.280	2.570
<b>PPSf/PEI-50-0</b>	1.8089	0.0214	0.9124	42.633	84.528	1.980
<b>PPSf/ PEI-50-1</b>	2.5500	0.0392	0.6637	16.931	65.051	3.840
<b>PPSf/ PEI-50-5</b>	2.6528	0.0424	0.6536	15.415	62.566	4.060
<b>PPSf/ PEI-50-10</b>	2.3000	0.0394	0.8216	20.853	58.376	2.800
<b>PPSf/PEI-75-0</b>	2.2771	0.0194	0.6951	35.830	117.376	3.280
<b>PPSf/ PEI-75-1</b>	2.1031	0.0329	0.8870	26.960	63.924	2.370
<b>PPSf/ PEI-75-5</b>	1.7788	0.0286	0.9901	34.619	62.196	1.800
<b>PPSf/ PEI-75-10</b>	2.3620	0.0601	1.1333	18.857	39.301	2.080
<b>PPSf</b>	2.1498	0.0533	0.4465	8.380	40.330	4.810

\* 1 Barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP) cm/cm<sup>2</sup>s cmHg

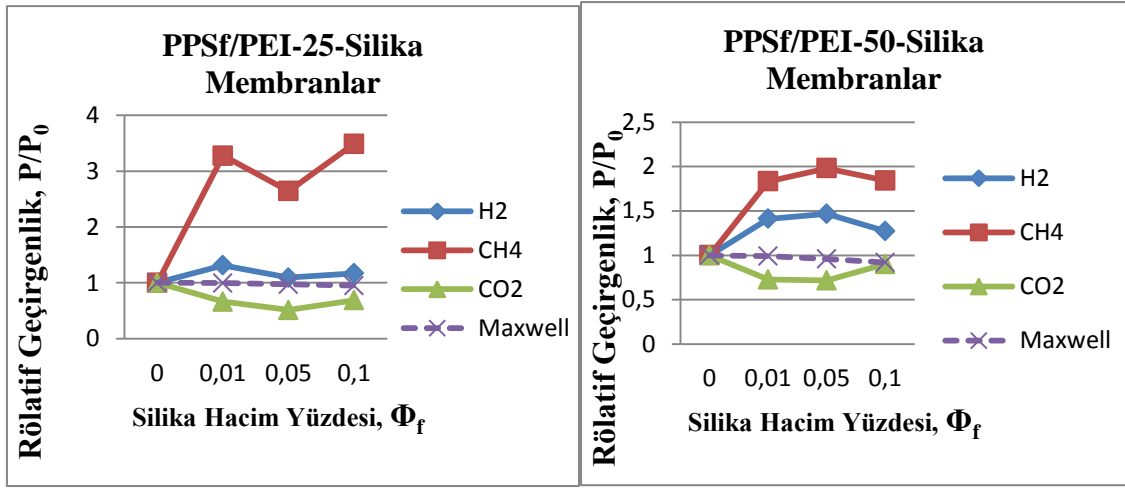
PPSF/PEI membran matrisine silika nano partiküllerinin katılmasıyla hazırlanan PPSf/PEI/Silika nanokompozit membranların penetrant gazlar ile etkileşiminin arttığı ve PPSF/PEI membranlarına göre H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları için geçirgenlik değerlerinin genel olarak arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 7.8 PPSf/PEI/Silika membranların difüzyon ve çözünürlük katsayıları

<i>Membran kodu</i>	<i>Difüzyon Katsayısı, D</i> ( $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ )			<i>Çözünürlük Katsayısı, S</i> ( $\text{m}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{atm}$ )		
	<i>H<sub>2</sub></i>	<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub></i>	<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub></i>
<b>PEI</b>	2.432	1.730	2.480	0.498	0.096	0.479
<b>PPSf/PEI-25-0</b>	5.880	2.540	0.880	0.272	0.055	0.681
<b>PPSf/PEI-25-1</b>	2.300	0.630	0.637	0.880	0.211	1.055
<b>PPSf/PEI-25-5</b>	3.980	16.10	0.579	0.443	0.013	0.913
<b>PPSf/PEI-25-10</b>	27.800	1.470	0.801	0.074	0.047	0.361
<b>PPSf/ PEI-50-0</b>	7.640	8.460	0.780	0.380	0.020	0.550
<b>PPSf/ PEI-50-1</b>	5.390	1.420	0.995	0.477	0.029	0.698
<b>PPSf/ PEI-50-5</b>	5.460	2.150	2.070	0.594	0.443	0.419
<b>PPSf/ PEI-50-10</b>	4.080	4.070	1.390	0.587	0.033	0.722
<b>PPSf/ PEI-75-0</b>	0.470	0.680	1.320	0.370	0.060	0.520
<b>PPSf/ PEI-75-1</b>	1.840	2.520	1.250	0.149	0.015	0.817
<b>PPSf/ PEI-75-5</b>	4.220	0.750	1.560	0.546	0.035	0.690
<b>PPSf/ PEI-75-10</b>	6.970	4.270	1.240	0.339	0.047	0.893
<b>PPSf</b>	27.556	1.148	1.030	0.168	0.045	0.546

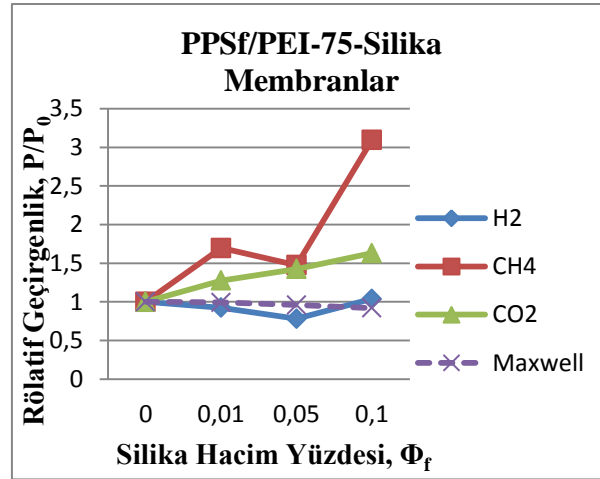
Hidrofobik yüzey fonksiyonel grupları bulunduran silika nano partiküllerinin membran matrisine ilavesinin CO<sub>2</sub> gaz geçirgenliğini arttırması beklenmektedir. Ahn ve arkadaşları PSf matrisine nano boyutlu hidrofobik silika ekleyerek hazırladıkları PSf/Silika nanokompozit membranların gaz geçirgenlik performanslarını incelemişlerdir. PSf membran matrisine eklenen nano boyutlu silikanın CO<sub>2</sub> gaz geçirgenliğini arttırdığı bulunmuştur (Ahn, [7]). Dalgakıran'ın 2011 yılında yaptığı çalışmada [10] ise PEI/Silika ve PPSf/Silika nanokompozit membranları hazırlanmıştır. Membran matrisine ilave edilen silikanın CO<sub>2</sub> gaz geçirgenliğini ve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliğini arttırdığı gözlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen gaz geçirgenlik sonuçları, Ahn ve arkadaşlarının [7] yaptığı çalışmanın sonuçlarına benzer olarak silika ilavesi ile gaz geçirgenliklerinin arttığı, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliğinin azaldığı gözlenmiştir. Ancak, Ahn ve arkadaşlarının çalışmasında silika ilavesi ile CH<sub>4</sub> gazı geçirgenliği yaklaşık 5 kat artış gösterirken bu çalışmada PPSf/PEI/silika nanokompozit membranlarında benzer durum gözlenmemiştir. Bu durumu silikanın PPSf matrisinde oluşturduğu boşluk hacminin yine aynı matrise katılan PEI polimeri ile dolması şeklinde yorumlanabilir. Böylece geçirgenlik değerlerindeki artış nispeten daha az gerçekleşmiştir.



a) PPSf//PEI-25-Silika

b) PPSf//PEI-50-Silika



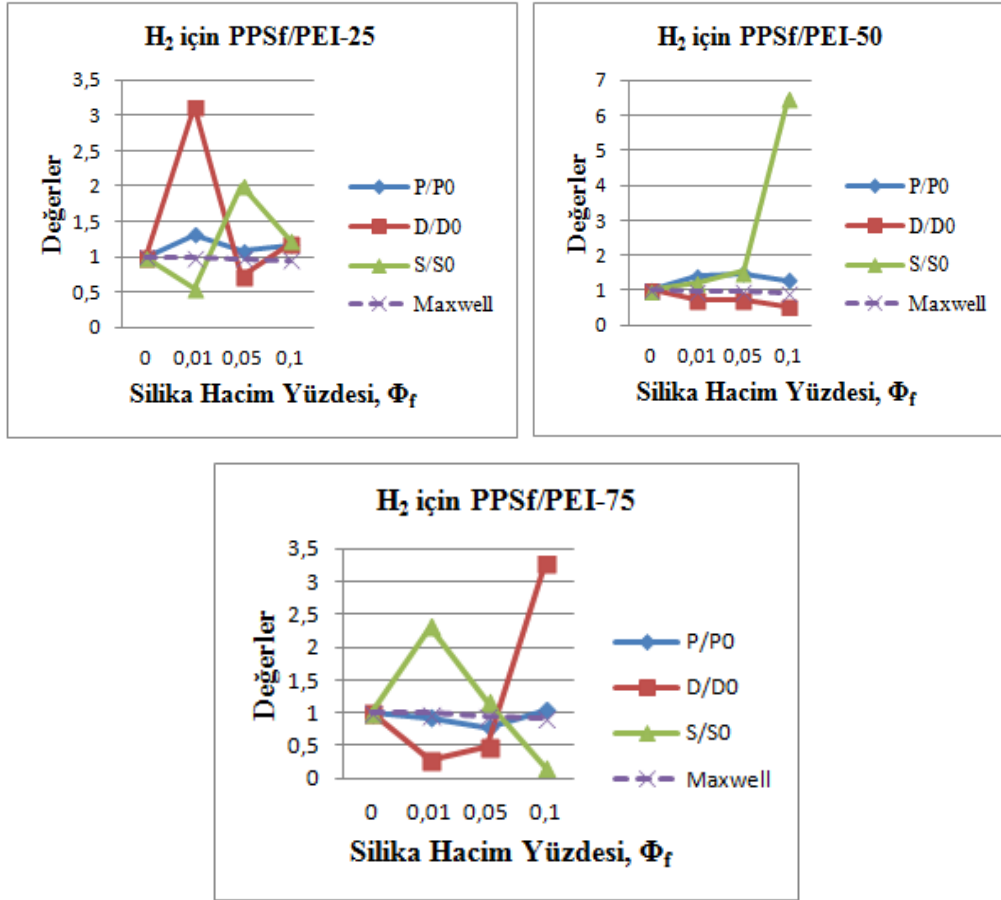
c) PPSf//PEI-75-Silika

Şekil 7.10 PPSf/PEI/Silika nanokompozit membranların silika hacim yüzdesi ile rölatif gaz geçirgenliklerinin değişimi

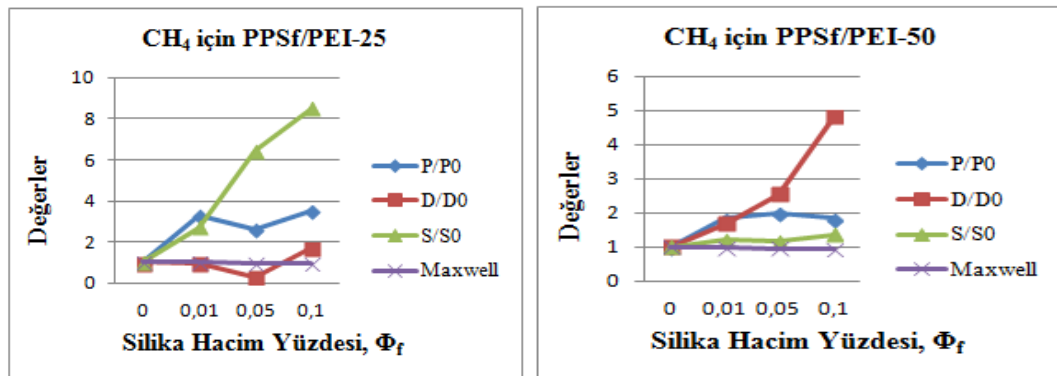
PPSf/PEI/silika membranların Maxwell modeline göre silika hacim yüzdesine karşılık rölatif gaz geçirgenliklerinin değişimi Şekil 7.10'da gösterilmiştir. PPSf/PEI/silika membranların silika hacim yüzdesine göre rölatif CH<sub>4</sub> geçirgenliği Maxwell modelinin

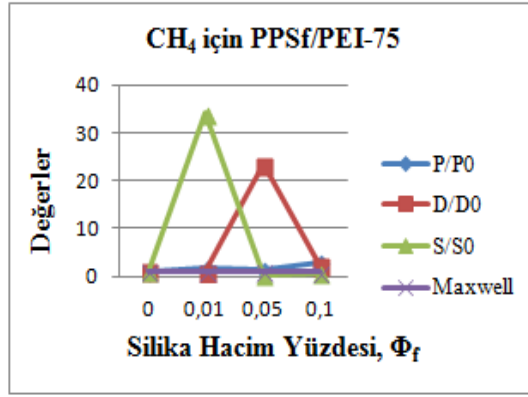
aksine önemli ölçüde artarken H<sub>2</sub> geçirgenliği daha az oranda artış göstermiştir. CO<sub>2</sub> geçirgenliği ise genel olarak Maxwell eğrisine uygun olarak azalma göstermiştir. Üç farklı bileşim oranında (% ağı/ağı: 25/75; 50/50; 75/25) hazırlanan PPSf/PEI karışım membranlarının tüm bileşim oranlarında benzer sonuçlar gözlenmiştir.

Şekil 7.11, 7.12 ve 7.113'te PPSf/PEI/silika membranların karışım bileşimine göre H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları için rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi grafiksel olarak gösterilmiştir.

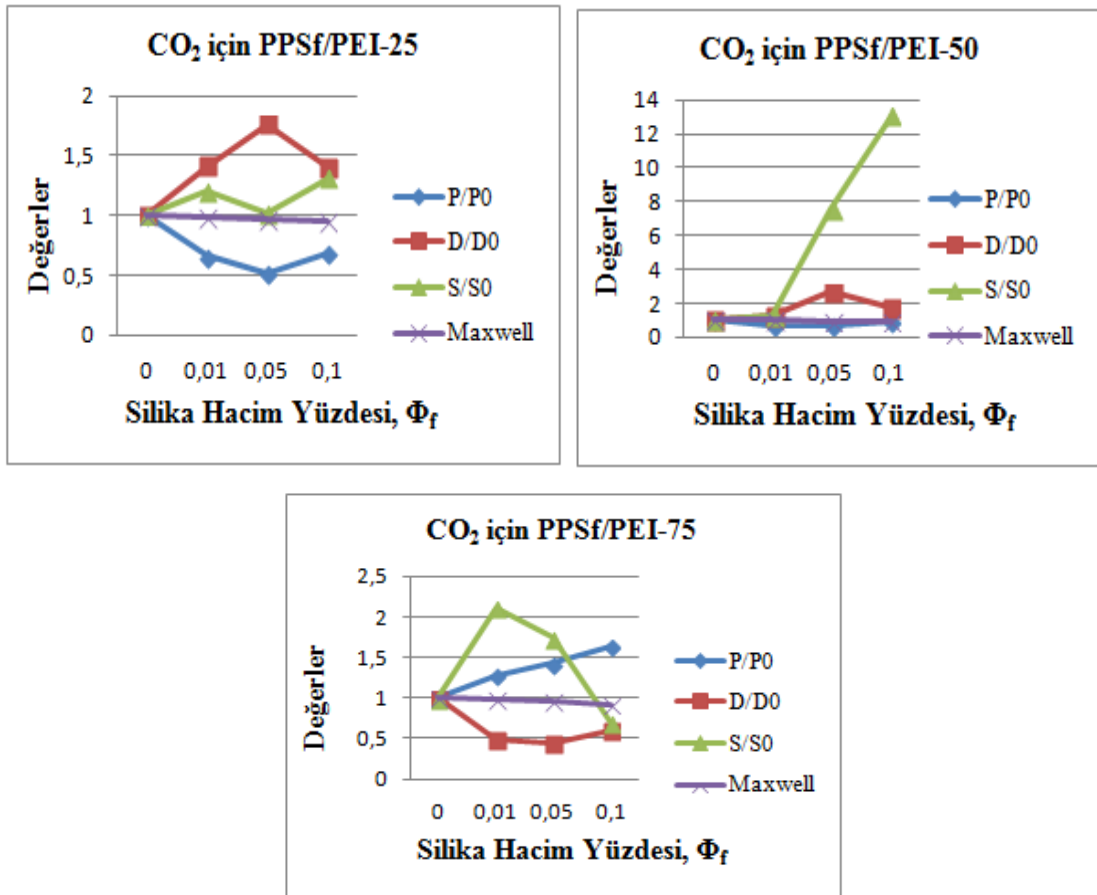


Şekil 7.11 PPSf/PEI/Silika membranlarının H<sub>2</sub> gazı için rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi





Şekil 7.12 PPSf/PEI/Silika membranlarının CH<sub>4</sub> gazı için rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi



Şekil 7.13 PPSf/PEI/Silika membranlarının CO<sub>2</sub> gazı için rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

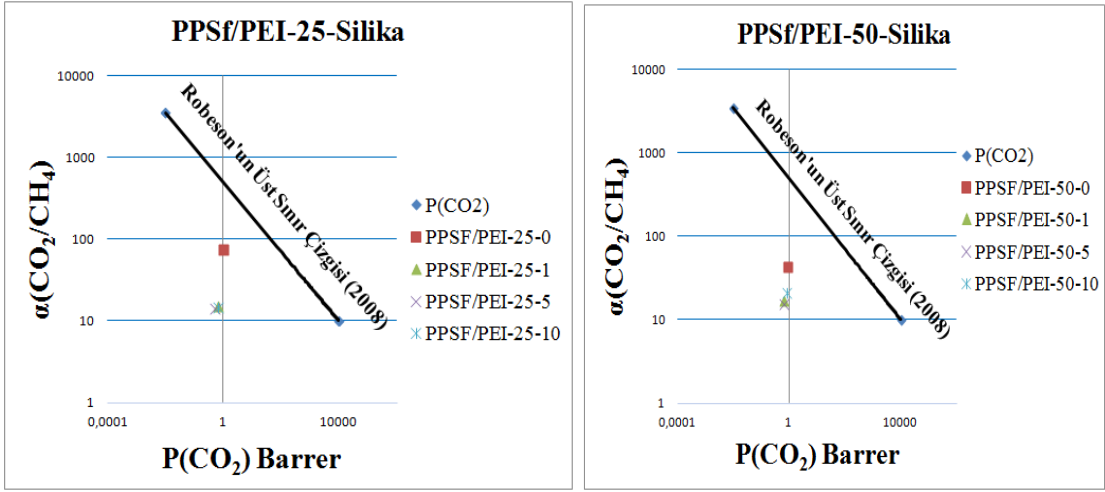
Şekil 7.11’de PPSf/PEI/Silika membranlarının H<sub>2</sub> gazı için rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi incelendiğinde, % 75 PPSf içeren PPSf/PEI-75 membranlarında silika miktarının artması H<sub>2</sub> gazının rölatif difüzyonunu artırmıştır. CO<sub>2</sub> gazı için Şekil 7.13’da gösterildiği gibi % 75 PEI içeren PPSf/PEI-25 membranlarında silika miktarının artması ile CO<sub>2</sub> gazının rölatif difüzyonu

artmıştır. H<sub>2</sub> için seçicilik gösterdiği bilinen PPSf'nin miktarının membran matrisinde yüksek olması silika miktarının artması ile H<sub>2</sub> difüzyonunu yükseltmiştir. Benzer şekilde CO<sub>2</sub> için seçicilik gösteren PEI'nin miktarının fazla olduğu membran matrisinde de silika miktarının artması CO<sub>2</sub> gazının difüzyonunu artırmıştır.

#### 7.2.4 Robeson'un Üst Sınır İlişkisi

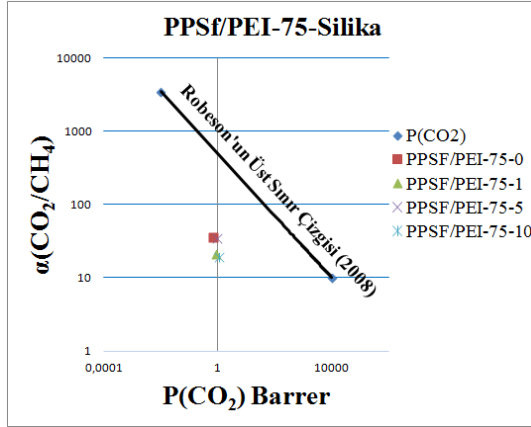
Gaz ayırma membranları için ampirik üst limit ilişkisi ilk olarak çok sayıda veri ile 1991 yılında gözden geçirilmiştir (Robeson, [8], [72]). Üst limit korelasyonu  $P_i = k \cdot \alpha_{ij}^n$  ilişkisini izlemektedir. Bu eşitlikte  $P_i$ , hızlı gazın geçirgenliğini;  $\alpha_{ij}(P_i/P_j)$  ayırma faktörünü;  $k$ , ön faktör ve  $n$  üst sınır ilişkisinin log-log çizgisinin eğimini ifade eder. Hemen hemen bütün deneysel veri noktaları  $\log \alpha_{ij}$ 'ye karşı  $\log P_i$  çizgi hattının altında yer almaktadır. Orijinal korelasyondan çok daha geniş bir veri kümesi içindeki geniş araştırma sonuçlarına rağmen üst limit pozisyonu pek çok gaz çifti için pozisyonunda yalnızca küçük değişikliklere sahiptir. Literatürdeki son verilere göre daha önemli değişikliklerin elde edildiği perfloro polimerler ve He gazını da kapsan pek çok gaz çiftini içerir. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz çiftini de içerecek şekilde literatürdeki mevcut verilere göre 2008 yılında Robeson üst limit ilişkisini güncellemiştir. Üst sınır korelasyonu çözünme difüzyonundan Knudsen difüzyonuna geçirgenlikte proses değişikliğinin nerede olduğunu nitel olarak belirlemek için kullanılabilir (Robeson [8]).

PPSF/PEI/silika membranların gaz transfer verilerinin diğer polimerlerin literatürdeki verileri ile kıyaslayarak değerlendirmek için Robeson'un üst sınır ilişkisinden yararlanılmıştır. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gaz çiftleri için Robeson'un üst sınır çizgisi Şekil 7.11, 7.12 ve 7.13'te gösterilmiştir. PPSF/PEI/silika membranlarının bu gaz çiftleri için bulunan deneysel sonuçları üst sınırın altında bulunmuştur.



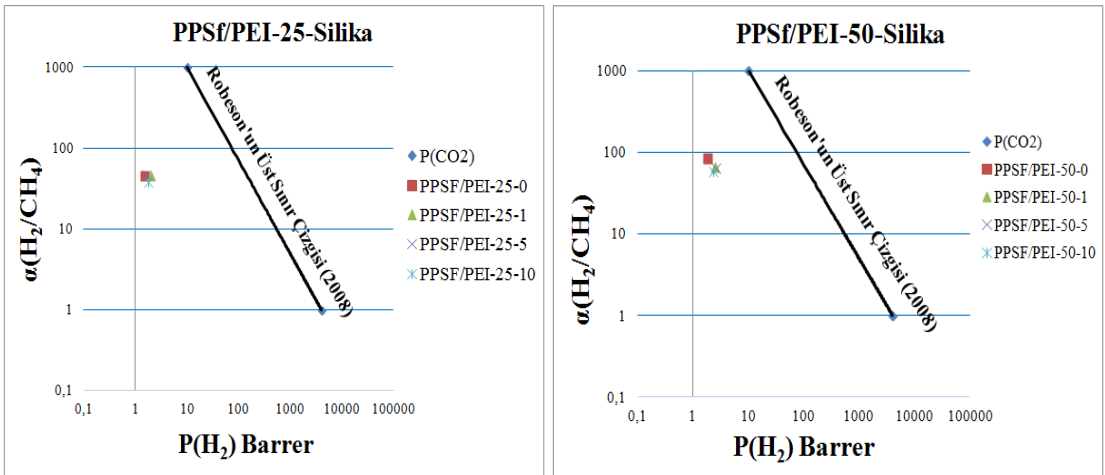
a) PPSf/PEI-25-Silika

b) PPSf/PEI-50-Silika



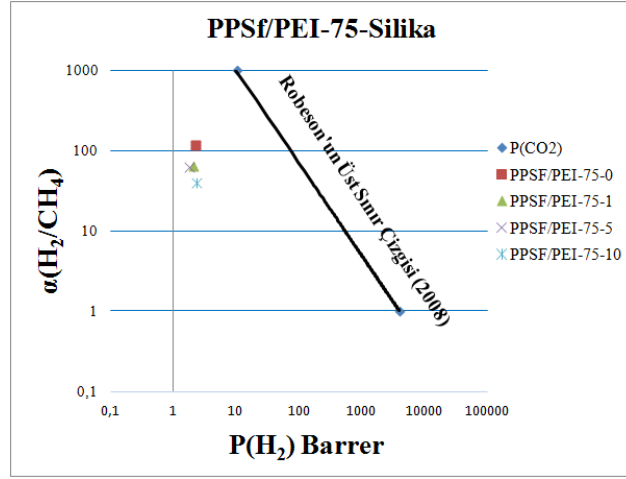
c) PPSf/PEI-75-Silika

Şekil 7.14 PPSf/PEI-Silika membranların CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ayırma performanslarının Robeson'ın üst sınır çizgisine göre değerlendirilmesi



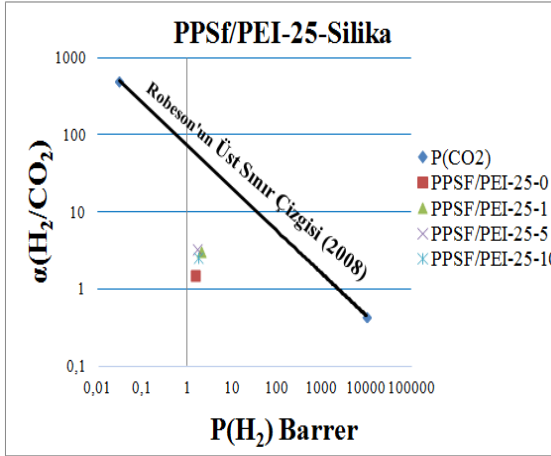
a) PPSf/PEI-25-Silika

b) PPSf/PEI-50-Silika

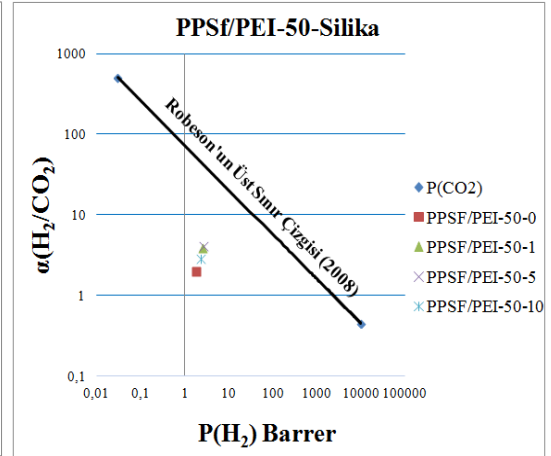


c) PPSf/PEI-75-Silika

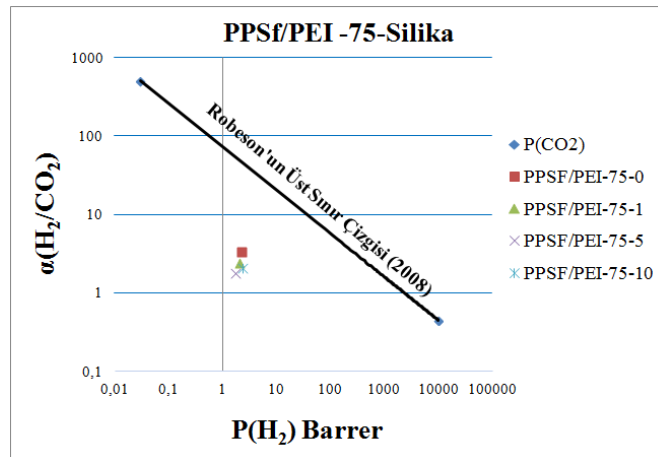
Şekil 7.15 PPSf/PEI/Silika membranların H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ayırma performanslarının Robeson'un üst sınır çizgisine göre değerlendirilmesi



a) PPSf/PEI-25-Silika



b) PPSf/PEI-50-Silika



c) PPSf/PEI-75-Silika

Şekil 7.16 PPSf/PEI/Silika membranların H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ayırma performanslarının Robeson'un üst sınır çizgisine göre değerlendirilmesi

Elde edilen grafikler incelendiğinde PEI matrisinde PPSf oranı arttıkça H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ayırma performanslarının Robeson'un üst limit çizgisine yaklaştığı gözlenmiştir. PPSf/PEI matrisine silika ilavesi ile CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gaz ayırma performansının azalarak Robeson'un üst limit çizgisinden uzaklaştığı gözlenmiştir.

PPSf/PEI/silika membranlarının CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gaz ayırma performansları incelendiğinde membranların gaz ayırma performansların Robeson'un 2008 yılında güncellediği üst sınır çizgisinin altında kaldığı anlaşılmaktadır (Robeson, [8]).

## BÖLÜM 8

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, öncelikle PEEK Aptiv<sup>®</sup> 1000 ve 2000 serisi membranların H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gaz geçirgenlikleri ve seçicilikleri incelenmiştir. PPSF ve PEI polimerlerinden hazırlanan PPSF/PEI karışım membranların ve membranlara silika katılmasıyla elde edilen PPSF/PEI/silika nanokompozit membranların H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gaz geçirgenlikleri ve seçicilikleri incelenmiştir. Nanokompozit membranların Maxwell modeline göre silika oranına karşılık rölatif geçirgenlikleri (silika katkılı membranın geçirgenliğinin saf membranın geçirgenliğine oranı) incelenmiştir. PPSF/PEI/silika membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik verileri diğer polimerlerin literatürdeki dataları ile kıyaslanarak Robeson'un üst sınır ilişkisine göre değerlendirilmiştir. Son olarak ise SPEEK ve PEI polimerlerinden oluşan SPEEK/PEI karışım membranları hazırlanmıştır. Bu çalışmada membran materyali olarak CO<sub>2</sub> geçirgenliğinin yüksek olması nedeniyle PEI seçilmiştir. PEI membran matrisine yüksek H<sub>2</sub> geçirgenliği gösterdiği için PPSf eklenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda polietersülfon (PES) ve polisülfon (PSf) için gaz geçirgenlik özellikleri ile ilgili pek çok çalışma olmasına rağmen yakıt pillerinde H<sub>2</sub> seçiciliği gösterdiği açıklanan PPSf membranların gaz ayırma özellikleri ile ilgili az sayıda çalışma olmasındır.

Gaz geçirgenlik ölçümleri sonucunda amorf yapılı PEEK Aptiv<sup>®</sup> 2000 serisi membranların gaz geçirgenlik özelliklerinin yarı kristalin 1000 serisi membranlara göre çok daha iyi olduğu belirlenmiştir. Üç farklı bileşimde hazırlanan PPSF/PEI membranlarında PPSf oranının artması ile (ağırlıkça bileşimi: % 75 PPSF + % 25 PEI) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliğinin azaldığı gözlemlenmiştir. Saf PEI ve PPSf membranların CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilikleri sırasıyla 7.163 ve 8.380 bulunmuştur fakat PPSf/PEI karışım

membranlarında üç farklı bileşim oranında da CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliği her bir polimerin saf membranlarına göre oldukça yüksek ölçülmüştür. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliği için en yüksek değer % 25 PPSf içeren PPSf/PEI-25 membranı için 73.547 olarak bulunmuştur. Bu seçicilik değerinin literatürde farklı membran materyalleri ile yapılan çalışmalarla kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu anlaşılmıştır.

PPSf/PEI membranların H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilikleri incelendiğinde, PEI membran matrisine PPSf ilavesi H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliklerini arttırdığı bulunmuştur. Özellikle % 75 PPSf içeren PPSf/PEI membranın H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliği 117.38 olarak ölçülmüştür ve saf PPSf membranı ile ( $\alpha_{H_2/CH_4}=40.33$ ) kıyaslandığında oldukça yüksektir. PPSf/PEI membranların ölçülen H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçiciliklerine göre ayırma performanslarının oldukça iyi olmasının yanında çizilen Robeson üst sınır grafiklerinden anlaşıldığı üzere gaz geçirgenlik hızlarının yeteri kadar yüksek olmadığı belirlenmiştir.

Literatürde yer alan çalışmalarda membran matrisine ilave edilen silikanın CO<sub>2</sub> gaz geçirgenliğini arttırdığı gözlenmiştir. Tez kapsamında ölçülen gaz geçirgenlik değerlerinde polimer matrisine silika ilavesinin CO<sub>2</sub> geçirgenliği literatürdeki çalışma sonuçlarına kıyasla daha az artış gözlenmiştir. Bu durum silika nanopartikülleri ile PEI matrisi arasındaki boşluk hacmine kısmen PPSf polimerinin yerleşmesi sonucunda gaz difüzyonunu azalttığı şeklinde açıklanabilir. PPSf/PEI membran matrisine ilave edilen silika oranı arttıkça gaz seçiciliklerinde azalma gözlenmesi de bu yorumu desteklemektedir. PPSf/PEI-silika membranlarının CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gaz ayırma performansları incelendiğinde tüm performansların Robeson'un 2008 yılında güncellediği üst sınır çizgisinin altında kaldığı görülmektedir.

Bu çalışmanın ileri aşamasında SPEEK/PEI membranların gaz geçirgenlikleri ölçülecektir ve difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanarak ticari PEEK Aptive<sup>®</sup> membranlar ile kıyaslanacaktır. SPEEK polimerinin sülfonasyonunda reaksiyon süresi ile sülfonasyon derecesi artırılarak sülfonasyon derecesinin SPEEK ile hazırlanan membranların gaz geçirgenlik özelliklerine etkisi araştırılacaktır. SPEEK/PEI membranlarının gaz geçirgenlik özelliklerini iyileştirmek amacıyla silika eklenerek membranlar hazırlanacaktır. Bunun yanında farklı kristal yapılarda metal organik kafes yapıları (MOF) ve zeolitik imidazol kafes yapıları (ZIF) sentezlenerek hazırlanan PPSf/PEI ve SPEEK/PEI nanokompozit membranlarının morfolojileri ve gaz geçirgenlik özellikleri incelenecektir.

Bu çalışmada yüksek  $H_2/CH_4$  ve  $CO_2/CH_4$  seçiciliği ölçülen PPSf/PEI membranlarının gaz geçirgenlik hızlarını artırmak amacıyla membran hazırlama parametreleri değiştirilerek membran morfolojisinin incelenmesi düşünülmektedir.

Mevcut gaz geçirgenlik ölçüm sisteminde tüm membranların gaz geçirgenlikleri saf gazlar ile ölçülmüştür ve ideal seçicilikleri belirlenmiştir. Deney sistemi modifiye edilerek istenen bileşimde gaz karışımlarının hazırlanabilmesi için gerekli alet ve cihazlar sisteme eklenmektedir. Çalışmanın ileri aşamasında membranların karışım gazlar ile geçirgenlik ölçümleri yapılarak endüstriyel önemi olan (% 20-40  $CO_2$  içeren  $CO_2/CH_4$  gibi) gaz karışımları için ayırma performansları belirlenecektir ve bu çalışmada saf gazlar ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılacaktır.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Basu,S., Cano-Odena, A. ve Vankelecom, I., (2010), “Asymmetric Membrane Based On Matrimid<sup>®</sup> and Polysulphone Blends for Enhanced Permeance and Stability In Binary Gas (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) Mixture Separations”, *Separation and Purification Technology*, 75:15-21.
- [2] Kapantaidakis, G.C. ve Koops, G.H., (2002), “High Flux Polyethersulfone–Polyimide Blend Hollow Fiber Membranes For Gas Separation”, *Journal of Membrane Science*, 204:153–171.
- [3] Hun, J., Lee, W., Choi, J.M., Patel, R. ve Min, B., (2010), “Characterization of Polyethersulfone/Polyimide Blend Membranes Prepared by a Dry/Wet Phase Inversion: Precipitation Kinetics, Morphology and Gas Separation”, *Journal of Membrane Science*, 351:141-148.
- [4] Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Ghorbani, S., Shockravi, A. ve Mansourpanah, Y., (2010), “The Influence of Sulfonated Polyethersulfone (SPES) on Surface Nano-Morphology and Performance of Polyethersulfone (PES) Membrane”, *Applied Surface Science*, 256:1825-1831.
- [5] Chung,T., Jiang, L.Y., Li, Y. ve Kulprathipanja, S., (2007), “Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation”, *Prog.Poly.Sci.*, 32:483-507.
- [6] Jansen, J.C., Buonomenna, M.G., Frigoli, A. ve Drioli, E., (2006), “Asymmetric Membranes of Modified Poly(ether ether ketone) With An Ultra-Thin Skin for Gas and Vapour Separations”, *Journal of Membrane Science*, 272:188-197.
- [7] Ahn, J., Chung, W., Pinnau, I. ve Guiver, M., (2008), “Polysulfone/Silica Nanoparticle Mixed Matrix Membranes for Gas Separation”, *Journal of Membrane Science*, 314:123-133.
- [8] Robeson. L.M., (1991), “Correlation of Separation Factor Versus Permeability For Polymeric Membranes”, *Journal of Membrane Science*, 62:165-185.
- [9] Salt, Y. ve Dinçer, S., (2006), “An Options for Special Separation Operations: Membran Processes”, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma, 4;1-5.

- [10] Dalgakıran, D., (2011). Polimerik Nanokompozit Membranların Hazırlanması ve CO<sub>2</sub>/CO<sub>4</sub> Ayırma Performanslarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] Demirciyeva, F., (2006). Membran Yöntemi Kullanılarak Metan-Karbondioksit Gaz Karışımından Metanın Ayrıştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [12] Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P. ve Cordero, B.M. (1999), “Analytical Applications of Separation Techniques through Membranes”, Laboratory Automation and Information Management, 34:115-130.
- [13] Alkan, E., (2006). İyon Değiştirici Membranlar Kullanarak Sudaki Florür İyonunun Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [14] Evcin, A. ve Tutkun, O., (1999), “Faz Dönüşüm Prosesiyle Asimetrik Polimer Membranların Hazırlanması”, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, 1:1-3.
- [15] Salt, Y., (2007). Membran ve Membran Prosesleri Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 31.
- [16] Membran Technology&Research, Frequently Asked Questions <http://www.mtrinc.com/faq.html>, 28 Nisan 2013.
- [17] Nitto Denko, Capillary Module, <http://www.nitto.com/product/industry/environment/membrane/cap/index.html>, 28 Nisan 2013.
- [18] Köseoğlu, H., (2005). Hibrit Siyanürleme ve Yüksek Basıncılı Membran Prosesiyle Madencilik Atık Sularından Gümüş Geri Kazanımı-Sentetik Su Deneyleri, Yüksek Lisans Tezi, SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [19] Zhu, Z., Feng, X. ve Penlidis, A. (2006), “Self-assembled Nano-structured Polyelectrolyte Composite Membranes for Pervaporation”, Materials Science and Engineering C, 26:1-8.
- [20] Fried, J.R., (2003). Polymer Science and Technology, Prentice-Hall PTR, Second Edition, 485-525.
- [21] Cheremisinoff, N.P., (2002). Handbook of Water and Waste Water Treatment Technologies, Butterworth-Heinemann, USA.
- [22] Ultra Membrane, Ultrafiltrasyon Membranları, <http://ultramembrane.com/archives/526>, 28 Nisan 2013.
- [23] Google, Water Quality Association, <http://www.wqa.org/sitelogic.cfm?ID=872>, 28.04.2013.
- [24] Minera Su Arıtma Sistemleri, Reverse Osmoz Su Arıtma Sistemleri, [http://www.minerasuaritma.com/reverse\\_osmosis.html](http://www.minerasuaritma.com/reverse_osmosis.html), 28 Nisan 2013.
- [25] Aqua Su Arıtma Sistemleri, Reverse Osmosis Su Arıtma Sistemleri, <http://www.aquasuaritma.com/reverse-osmosis-su-aritma.html>, 28 Nisan 2013.
- [26] Borchardt, J.K., (2003), “Nanotechnology Providing New Composites”, Reinforced Plastics, 36-39.

- [27] Parker, Balston Filters, [http://www.balstonfilters.com/parker OEM generators.html](http://www.balstonfilters.com/parker_OEM_generators.html), 28 Nisan 2013.
- [28] Cassano, A., Figoli, A. , Tagarelli A. , Sindona G. ve Drioli E., (2006), "Integrated Membrane Process for the Production of Highly Nutritional Kiwifruit Juice", *Desalination*, 189:21-30.
- [29] Pandey, P. ve Chauhan, R.S., (2001), "Membranes for Gas Separation", *Prog. Polym. Sci.*, 26:853-893.
- [30] Degreve, J., Everaert, K. ve Baeyens, J. (2001), "The Use of Gas Membranes for VOC-air Separations", *Filtration&Separation*, 38(4):48-54.
- [31] Brüsckhe, H.E.A., (1996), "Applications of Pervaporation Processes", Deutsche Carbone AG., *Membran Trenverfahren GFT*, 1-5.
- [32] Özdemir, S.S., Dinçer, S. ve Savaşçı, Ö.T., (1999), "Separation of Alcohol-Ester Binary Mixtures by Pervaporation", *Eurasian Chem. Tech. Journal*, 1(1):33-37.
- [33] Feng, X. ve Huang, R.Y.M., (1997), "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 36:1048-1066.
- [34] Richardson, J.F., Harker, J.H. ve Backhurst, J.R. (2002), "Coulson and Richardson's Chemical Engineering", Fifth edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2:437-474.
- [35] Zhang, S. ve Drioli, E., (1995), "Pervaporation Membranes", *Separation Science and Technology*, 30:1-31.
- [36] Shah, D., Bhattacharyya, D., Ghorpade, A. ve Mangum, W., (1999), "Pervaporation of Pharmaceutical Waste Streams and Synthetic Mixtures Using Water selective Membranes", *Environmental Progress*, 18(1):21-29.
- [37] Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. ve Ramakrishna, M., (2004), "Separation of Organic–Organic Mixtures by Pervaporation-A Review", *Journal of Membrane Science*, 241:1–21.
- [38] Kocaeli Üniversitesi, Membran Laboratuvarı, <http://laboratuar.kocaeli.edu.tr/membran/>, 28 Nisan 2013.
- [39] Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M. ve Chrétien, B., (2002), "Industrial State-of-the-Art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries", *Journal of Membrane Science*, 206:87–117.
- [40] Ishikawa, A. ve Chiang, T., (1989), "Separation of Water Alcohol Mixtures by Permeation Throug A Zeolite Membrane on Porous Glass", *Chem. Commun.*, 764-765.
- [41] Ito, A., Sui, G. ve Yamanouchi, N., (2008), "VOC Vapor Permeation Through A Liquid Membrane Using Triethylene Glycols", *Desalination*, 234:270-277.
- [42] Baker, R.W., (2004). *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, John Wiley&Sons, Ltd., England.
- [43] Paul, D. ve Sikdar, S.K., (1998) , "Clean Production with Membrane Technology", *Clean Products and Processes*, 1:39–48.

- [44] Dokuz Eylül Üniversitesi, Wastewater Engineering, <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/terti2.html>, 05 Nisan 2013.
- [45] Google, Membrane Contactors, <http://www.liquicel.com/uploads/documents/Membrane%20Contactors%20%200An%20Introduction%20To%20The%20Technology.pdf>, 20 Nisan 213.
- [46] Yiğit, N.Ö., (2007). Membran Reaktörü ile Evsel Su Arıtımı, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [47] Nunes, S. P. ve Peineman, K. V., (2006). Membran Technology in the Chemical Industry, Second Edition, WILEY-VCH, Germany.
- [48] Zhang, Y., Sunarso, J., Liu, S. ve Wang, R., (2013), “Current Status and Development of Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation: A review”, International Journal of Greenhouse Gas Control, 12:84-107.
- [49] Zeus Technical Whitepaper, Focus on PEEK, <http://www.zeusinc.com/UserFiles/zeusinc/Documents/Zeus%20Focus%20on%20PEEK.pdf>, 20 Nisan 2013.
- [50] Wikipedia, PEEK, <http://en.wikipedia.org/wiki/PEEK>, 20 Nisan 2013.
- [51] Shibuya, N. ve Porter, R.S., (1992), “Kinetics of PEEK Sulfonation in Concentrated Sulfuric Acid”, Macromolecules, 25:6495-6499.
- [52] Huang, R.Y., Pinghai, S., Burns, C.M. ve Feng, X., (2001), “Sulfonation of Poly(Ether Ether Ketone)(PEEK): Kinetic Study and Characterization”, Journal of Applied Polymer Science, 82(11):2651-2660.
- [53] Zaidi, S.M.J., (2003), “Polymer Sulfonation – A Versatile Route to Prepare Proton-Conducting Membrane Material for Advanced Technologies”, The Arabian Journal for Science and Engineering, 28(2B):183-194.
- [54] Khan, A.L., Li, X. ve Vankelecom, I., (2011), “Mixed-Gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation with Sulfonated PEEK Membranes”, Journal of Membrane Science, 372:87-96.
- [55] Chen, W. ve Matrin, C.R., (1994), “Gas-Transport Properties of Sulfonated Polystyrenes, J. Membr. Sci., 95:51–61.
- [56] Li, Y. ve Chung, T.S., (2008), “Highly Selective Sulfonated Polyethersulfone (SPES)-based Membranes with Transition Metal Counterions for Hydrogen Recovery and Natural Gas Separation”, J. Membr. Sci., 308:128–135.
- [57] Kruczerk, B. ve Matsuura, T., (1998), “Development and Characterization of Homogeneous Membranes from High Molecular Weight Sulfonated Polyphenylene Oxide, J. Membr. Sci., 146:263–275.
- [58] Gordano, A., Clarizia, C., Torchia, A., Trotta, F. ve Drioli, E., (2002), “New Membranes from PEEK-WC and its Derivatives”, Desalination, 145:47–52.
- [59] Brunetti, A., Simone, S., Scura, F., Barbieri, G., Figoli, A. ve Drioli, E., (2009), “Hydrogen Mixture Separation with PEEK-WC Asymmetric Membranes”, Separation and Purification Technology, 69:195–204.

- [60] Jansen, J.C., Macchione, M. ve Drioli, E., (2005), “High Flux Asymmetric Gas Separation Membranes of Modified Poly(ether ether ketone) Prepared by The Dry Phase Inversion Technique”, *Journal of Membrane Science*, 255:167–180.
- [61] Bruma, M., Hamciuc, E., Yampolskii, Y., Alentiev, A., Ronova, I.A. ve Rojkov, E.M., (2010), “Polyetherimides for Gas Separation Membranes”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 418(1):11-19.
- [62] Shamsabadi, A.A., Kargari, A., Babaheidari, M.B., Laki, S. ve Ajami, H., (2013), “Role of Critical Concentration of PEI in NMP Solutions on Gas Permeation Characteristics of PEI Gas Separation Membranes”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19:677–685.
- [63] Darvishmanesh, S., Tasselli, F., Jansen, J.C., Tocci, E., Bazzarelli, F., Bernardo, P., Luis, P., Degrève, J., Drioli, E. ve Bruggen, B., (2011), “Preparation of Solvent Stable Polyphenylsulfone Hollow Fiber Nanofiltration Membranes”, *Journal of Membrane Science*, 384:89– 96.
- [64] Darvishmanesh, S., Tasselli, F., Jansen, J.C., Tocci, E., Bazzarelli, F., Luis, P., Degrève, J., Drioli, E. ve Bruggen, B., (2011), “Novel Polyphenylsulfone Membrane for Potential Use in Solvent Nanofiltration”, *Journal of Membrane Science*, 384:89– 96.
- [65] Xing, D. ve Kerres, J. (2006), “Improved Performance of Sulfonated Polyarylene Ethers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Polymer Advance Technology*, 17: 591-597.
- [66] Cong, H., Radosz, M., Towler, B.F. ve Shen, Y., (2007), “Polymer–Inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation”, *Separation and Purification Technology*, 55:281–291.
- [67] Rafiq, S., Man, Z., Maulud, A., Muhammad, N. ve Maitra, S., (2012), “Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> Using Polysulfone/Polyimide Silica Nanocomposite Membranes”, *Separation and Purification Technology*, 90:162–172.
- [68] Hosseini, S.S., Li, Y., Chung, T.S. ve Liu, Y., (2007), “Enhanced Gas Separation Performance of Nanocomposite Membranes Using MgO Nanoparticles”, *Journal of Membrane Science*, 302:207–217.
- [69] Dhingra, S.S., (1997). Mixed Gas Transport Study Through Polymeric Membranes: A Novel Technique, Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia.
- [70] Şafak, M., (2003). Gaz Ayırma İşlemleri İçin Modifiye Poliimid Membranların Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [71] Victrex, PEEK Design Guide, <http://www.hycompinc.com/PDFs/PEEK%20DESIGN%20GUIDE.pdf>, 21 Nisan 2013.
- [72] Robeson. L.M., (2008), “The Upper Bound Revisited”, *Journal of Membrane Science*, 320:390-400.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Sevim OKŞAK  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : Kars 05/05/1987  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : sevim\_oksak@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y.Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Gebze Anadolu Lisesi	2005

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013-devam	Beltan Vibracoustic	Müşteri Temsilcisi
2012-2013	Galsan Plastik A.Ş.	Proje Mühendisi
2011-2012	Bosal Metal İşl. San. Ve Tic. A.Ş.	Boyahane Sorumlusu

## **YAYINLARI**

### **Makale**

1. Deniz. S., Okşak. S. ve Okumuş. E., (2012), “Sulfonated PEEK Blend Membranes Prepared with PPSf and PEI for Gas Separation”, *Procedia Engineering*, 44:774-775.
2. Deniz. S., Okşak. S. ve Okumuş. E., (2012). “Preparation and Gas Separation Properties of Polyphenylsulfone (PPSf)/Polyetherimide (PEI)(Silica Nanocomposite Membranes”, *Procedia Engineering*, 44:772-773.