

## Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranları

**Çiğdem ATALAY-ORAL, Ayşe ERDEM-ŞENATALAR, Ş. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ\***

*İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul*

### Özet

*Bu çalışmada belirli zeolitlerin farklı polimer matrislerine katılmasının çözünme-difüzyon tipi polimerik membranların seçici ayırma özelliklerine etkilerinin araştırılması, zeolit katkılı polimerik membranlarda gazların taşınım mekanizmalarının incelenmesi ve bu bilgiler doğrultusunda yüksek ayırma performansına sahip membran malzemelerinin hazırlanabilmesi amaçlanmıştır. Uygun polimer/zeolit çiftinin seçimi, zeolitlerin moleküler elek özelliklerine karşın kinetik ve adsorpsiyon seçiciliklerinin önemi ve zeolit/polimer arayüzeyindeki etkileşimler incelenmiştir. Sonuçlar hedeflenen bir uygulama için başarılı bir zeolit katkılı membran tasarımında en önemli unsurun zeolit ve polimer arasında yer alan arayüzeyin tasarımı olduğunu ortaya koymuştur.*

**Anahtar Kelimeler:** Zeolit, polimer, membran, gaz ayırma.

### Zeolite-filled polymeric gas separation membranes

#### Abstract

*Due to the limitations on current polymeric gas separation membranes for many commercially attractive applications, mixed-matrix composite (MMC) membranes, prepared by incorporating size and shape selective zeolites into solution-diffusion type polymeric membranes, has been a focus of attention in recent years. The goal of this work is to investigate the effect of specific zeolite fillings on the selective permeation rates of the polymeric solution-diffusion type gas separation membranes, to get an understanding of the transport mechanism, and, through this knowledge, to develop membrane materials with high separation performance for a desired application. For this purpose, synthetic zeolites with different pore opening and geometry, Si/Al ratio and hence surface polarity and hydrophilicity were chosen as fillers, and polydimethylsiloxane (PDMS), a rubbery polymer, and poly(vinyl acetate) (PVAc), a glassy polymer were chosen as polymeric phases. The separation properties of MMC membranes prepared were characterized by steady-state gas permeability measurements and morphological characterization was carried out using scanning electron microscopy (SEM). Proper selection of the polymer/zeolite pair, the importance of molecular sieving versus kinetic and sorption selectivities of the zeolite filler, and the transport properties and morphology of the zeolite/polymer interphase are addressed. The results indicate that the key issue in the design of succesful MMC gas separation membranes for target applications is the design of the interfacial region between the zeolite and the polymer.*

**Keywords:** Zeolite, polymer, membrane, gas separation.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Ş. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ. [ersolmaz@itu.edu.tr](mailto:ersolmaz@itu.edu.tr), Tel: (212) 285 61 52.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranlarında taşınım mekanizmalarının incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 16.06.2003 tarihinde dergiye ulaşmış, 25.01.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.07.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Giriş

Kimya endüstrisinde akışkan karışımlarını ayırmak için daha etkili yöntemlerin geliştirilmesi çabaları son yıllardaki enerji tüketimini azaltma eğilimi dolayısıyla daha da artmıştır. Çok büyük gelecek vaat eden nispeten yeni ayırma tekniklerinden biri polimerik membranlardan akışkanların seçimli geçişidir. Basitlikleri ve enerji tasarrufu sağlamaları membran ayırma proseslerini gaz ve sıvı fazda gerçekleşen ayırma problemleri için cazip hale getirmektedir. Faz değişimine gerek olmadan ve yüksek sıcaklıklara çıkmadan ayırma sağladıkları için enerji tüketiminin geleneksel sistemlerden daha az olmasının yanısıra, küçük, modüler, güvenli ve kontrolü kolay olduğundan membran sistemlerinin mevcut endüstriyel proseslere uyarlanmaları da kolaydır. Tuz giderme, atık su muamelesi, gıda endüstrisi gibi alanlarda ticari boyutta kullanılmakta olan membran ayırma proseslerinin çok yakında endüstriyel gaz karışımlarının ayrılmasında da önem kazanmaları beklenmektedir.

Havadan oksijen ve azot eldesi, hidrojenin karbon monoksit, metan veya azottan ayrılması gibi gaz ayırma prosesleri kimya endüstrisinde oldukça fazla enerji tüketen, basınç salımlı adsorpsiyon, absorpsiyon ve kriyojenik distilasyon yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir. Geleneksel sistemlere olan üstünlüklerine rağmen membran esaslı gaz ayırma proseslerinin endüstriyel boyutta birçok alanda yaygınlaşmamasının nedeni, bilinen polimerik gaz ayırma membranlarının yeterince yüksek seçici geçirgenliğe sahip olmamalarıdır.

Günümüzde kullanılan gaz ayırma membranlarının çoğu çözünme-difüzyon prensibini kullanırlar. Bu tür membranlarda gaz önce membran malzemesinde çözünür yani membran malzemesi tarafından adsorplanır. Daha sonra adsorplanan gaz bir konsantrasyon gradyeni boyunca membrandan difüze olur ve membranın ürün tarafından desorplanır. Dolayısıyla çözünme-difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanır; (a) çözünme veya adsorpsiyon, (b) hareketlilik veya mobilite.

Bir membranın ayırma özellikleri geçirgenlik katsayısı (P) ve seçicilik ( $\alpha$ ) ile tanımlanır. Bir

A bileşeni için geçirgenlik, çözünürlüğün (S) ve difüzyon hızının (D) bir fonksiyonu olup,

$$P_A = D_A \cdot S_A \quad (1)$$

olarak verilebilir. A ve B bileşenlerinden oluşan ideal bir ikili karışım için seçicilik ise, geçirgenlik katsayılarının oranı, bir başka deyişle, karışımdaki bileşenlerin difüzyon seçiciliği ile çözünürlük seçiciliğinin çarpımı

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{S_A}{S_B} \quad (2)$$

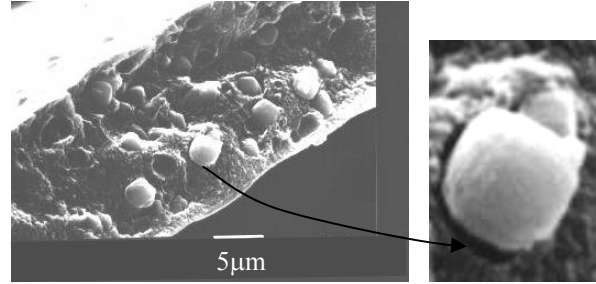
olarak hesaplanabilir. Difüzyon hızı küçük moleküllü gazlar için yüksektir, çünkü moleküllerin mobilitesi fazladır. Çözünürlük ise en çok yoğunlaşabilen molekülden yarıdır. Membran içinde hareket edebilecek molekül sayısı çözünen molekül sayısına bağlı olduğundan geçirgenlik bu iki faktörün toplam etkisi tarafından belirlenir. Bu iki faktörün toplam etkisinin iki gaz için de birbirine yakın olması ayırmayı zorlaştırır.

Robeson (1991) yoğun bir literatür çalışması ile endüstriyel olarak ayrılması önemli olan gaz karışımlarının çeşitli polimerler içerisindeki geçirgenlik verilerini grafiğe geçirerek geçirgenlik/seçicilik ilişkisini bir başka deyişle malzemelerin ayırma performanslarını ortaya koyan grafikler elde etmiş ve daha sonra bu grafiklerde bir üst sınır doğrusu tanımlamıştır. Şekil 1'de verilen Robeson grafiğindeki üst sınır doğrusu, O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gaz çifti için uygulanabilirlik sınırlarını belirlemektedir. Araştırma çabalarının çoğu bu üst sınır doğrusunun üzerine çıkmayı hedeflemektedir. Bugüne dek üst sınır doğrusunun üzerindeki alana sadece karbon moleküller elektrostatik ve zeolitlerin çıktığı bilinmektedir. Ancak bu malzemeler kullanılarak kusursuz, tek parça halinde ve geniş yüzey alanına sahip membranlar mevcut teknolojiyle henüz hazırlanamamaktadırlar.

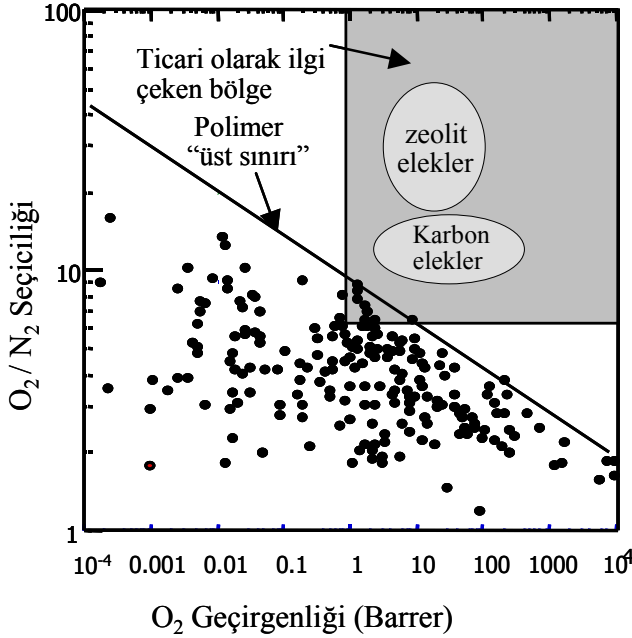
Robeson üst sınır doğrusunun üzerine çıkabilecek membranlar hazırlamanın bir yolu da çözünme-difüzyon tipi polimerik membranlara şekil ve boyut seçici zeolitlerinin katılmasıdır. Polimerlerin *kolay işlenebilirlik ve geniş yüzey*

alanında hazırlanabilme özellikleri ile moleküler elek malzemelerin üstün seçici *adsorpsiyon ve gaz ayırma* özelliklerinin birleştirilmesi ile yüksek ayırma performansına sahip gaz ayırma membranları üretilebilir. Ancak bu tip membranların hazırlanmasında en önemli unsur doğru zeolit/polimer çiftinin seçilmesidir. Bir başka deyişle membran polimer/zeolit arayüzeylerinde seçici olmayan kusurlar içermemeli, ve polimer ve zeolit aynı bileşene karşı seçici olmalıdır. Uygun zeolit/ polimer çiftinin seçimi için, literatürde mevcut olan Etkin Ortam Teorisi (EMT) ve Maxwell modeli gibi kompozit malzemelere uygulanabilen modellerden yararlanılarak, hazırlanacak membranların geçirgenlikleri önceden tahmin edilebilir (Zimmerman vd.,1997).

lay, 1994; Duval vd., 1994). Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) artmasıyla polimer zincirlerinin elastikiyeti azalır ve bu hareketi sınırlı zincir sistemi içerisine zeolit gibi inorganik taneçiklerin katılması polimer/zeolit arayüzeyinde boşluk oluşumuna sebep olur. Bu nedenle literatürde katkılı membran çalışmalarının çoğunda kauçuksu polimerler kullanılmıştır.



Şekil 2. %17 (ağ.) zeolit 4A katkılı selüloz asetat membranın kesit görüntüsü (x3500) (Atalay,1994)



Şekil 1.  $O_2-N_2$  gaz çifti için geçirgenlik-seçicilik ilişkisini veren Robeson grafiği (Robeson, 1991)

Robeson üst sınır doğrusunu ancak camsı polimerler yakalayabilmekte, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip camsı polimerler gaz ayırma uygulamalarında kauçuksu polimerlerden daha yüksek ayırma performansı göstermektedirler. Camsı polimerlerle daha önce yapılan zeolit katkılı membran çalışmalarında zeolit ile polimer arasında iyi bir yapışma elde edilemediği ve zeolit/polimer arayüzeylerinde seçici olmayan boşluklar bulunduğu görülmüştür (Şekil 2) (Ata-

lay, 1994; Bulbul vd., 1994) MFI tipi ZSM-5 ve silikalit zeolitleri ile zeolit A katkılı PDMS membranlar hazırlanmış ve  $O_2$ ,  $N_2$  ve  $CO_2$  gazlarının geçirgenlikleri ölçülmüştür. Söz konusu çalışmalarda, zeolit katkısı ile geçirgenliklerde elde edilen artış oranları kullanılan gazların kinetik çaplarına karşı grafiklendiğinde, kinetik çap arttıkça geçirgenlik artış oranlarının azalması moleküler elek mekanizmasının etkin olduğunu

düşündürmektedir. Ancak kullanılan gazların polariteleri, kullanılan zeolitler ile etkileşimleri ve adsorpsiyon seçicilikleri farklı olduğundan elde edilen sonuçları sadece moleküler elek mekanizmasının varlığına dayandırmak mümkün olmamıştır.

Bu çalışmanın amacı özellikleri belirli zeolitlerin polimer matrisine katılmasının çözünmedifüzyon tipi polimerik membranlarda seçici adsorpsiyon ve difüzyon hızına etkilerini araştırmak, zeolit katkılı polimerik membranlarda gazların taşınım mekanizmalarını incelemek ve bu bilgiler doğrultusunda Robeson üst sınır doğrusunu yakalayabilecek yüksek ayırma performansına sahip membran malzemeleri hazırlayabilmektir. Bu amaçla etkin gözenek çapları, gözenek geometrileri, Si/Al oranları ve hidrofilik özellikleri farklı ve kanal yapıları bilinen zeolitlerin, kauçuksu bir polimer olan polidimetilsiloksan (PDMS) matrisine katılmasının gaz geçirgenliklerine olan etkileri incelenmiştir. Hazırlanan membranlar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> basit gazlarının yanısıra zeolit ile etkileşime girmeyecek, zeolit tarafından adsorplanmayan ve polar olmayan değişik kinetik çaplardaki asal gazların (He, Ne, Ar ve Xe) kullanılmasıyla da karakterize edilmiş ve böylece moleküler elek mekanizmasının etkin olup olmadığı araştırılmıştır.

Zeolit katkılı membranlarda hem ayırma özelliklerinin geliştirilmesi, hem de arayüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesi için bu çalışmada ayrıca camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olan ve aynı zamanda basit gazlara karşı geçirgenlikleri PDMS'e kıyasla daha düşük olan polivinilasetat (PVAc) kullanılarak katkılı membranlar hazırlanmış ve O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gazları için ayırma özellikleri geçirgenlik ölçümleri ile, yapıları da taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile karakterize edilmiştir. PVAc'ın, camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının çok üstünde olan diğer camsı polimerlere kıyasla, polimer zincirleri daha esnek olduğundan zeolite daha iyi yapışması beklenmektedir.

## Deneysel çalışma

Katkılı membran hazırlamada kullanılan PDMS bileşenleri RTV 615 A ve B General Electric

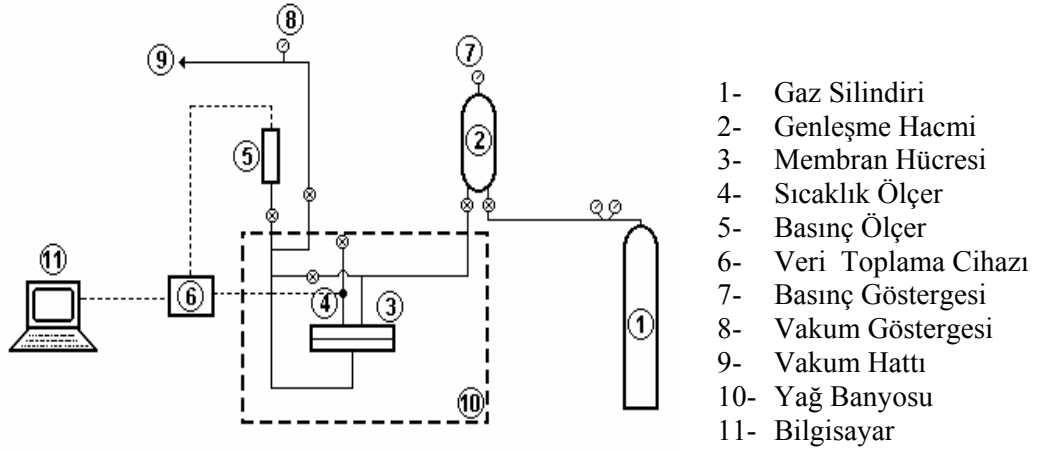
firmasından, PVAc ise Polysciences firmasından temin edilmiştir. Membran hazırlanmasında, PDMS membranları için yüksek saflıkta izooktan (Merck), PVAc membranları için gene yüksek saflıkta toluen (Reidel de Haen) kullanılmıştır. Deneylede kullanılan zeolitler gerek gözenek açıklıkları ve geometrileri, gerekse Si/Al oranları ile farklı bir seri oluşturmakta ve farklı difüzyon ve adsorpsiyon özellikleri göstermektedirler. Zeolit A'nın Na formu olan 4A bu seri içerisinde hidrofilik özelliği en yüksek olanıdır ve Degussa firmasından temin edilmiştir. Zeolit A'nın Ca formu olan 5A ve yapısında hiç katyon içermeyen ve dolayısıyla zeolit serisi içerisinde hidrofilik özelliği en düşük olan silikalit-1 Aldrich firmasından satın alınmıştır. Asal gazlardan He ve Ar (BOC) BOS firmasından, Ne ve Xe (Air Liquide) ile basit gazlardan O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> Aligaz firmalarından sağlanmıştır. Kullanılan gazların kinetik çapları ile zeolitlerin özellikleri Tablo 1'de sunulmuştur.

Deneylede kullanılan polimerler farklı özellikte olduğu için katkılı membranlar farklı yöntemler kullanılarak hazırlanmıştır. PDMS membranlar döküm-eyaporasyon-çapraz bağlanma yöntemiyle, PVAc membranlar ise döküm-eyaporasyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Gözeneklerin-deki suyun uzaklaşmasını sağlamak için 300°C'de yaklaşık 6 saat süre ile aktive edilmiş zeolit örneklerinin yeterli miktarları çözücü içinde dağıtılarak polimer bileşenleri ilave edilmiş, daha sonra bir döküm bıçağı ile cam yüzey üzerinde ince film halinde dökülmüştür. Filmler vakum etüvünde 50°C'de bir gece tutularak çözücünün uçurulması ve böylece PDMS membranları için çapraz bağlanma reaksiyonunun, PVAc membranları için ise faz dönüşümünün tamamlanması sağlanmıştır.

Zeolit katkılı PVAc membranlarda yüksek zeolit katkısına sahip membranların hazırlanmasında zeolit/polimer arayüzeyinde oluşabilecek seçici olmayan boşlukların giderilmesi ve polimerin zeolit yüzeyini daha iyi sarabilmesi için zeolitlere literatürde belirtilen "ilkleme (priming)" işlemi uygulanmıştır (Mahajan ve Koros, 2000). İlkleme, membran malzemesine katılmadan önce, zeolit ince bir polimer tabakasıyla kaplanarak modifiye edilmesi olarak

Tablo 1. Kullanılan zeolitlerin ve gazların karakteristik özellikleri

Gaz	Kinetik çap (Å)	Zeolit	Si/Al Oranı	Gözenek açıklığı (Å)		Gözenek Boyutu
He	2.6	Zeolit 3A	1	3.8		3 Boyutlu
Ne	2.75	Zeolit 4A	1	4.2		3 Boyutlu
Ar	3.42	Zeolit 5A	1	5.0		3 Boyutlu
Xe	3.96	Silikalit-1	$\infty$	5.3x5.6	5.1x5.5	2 Boyutlu
CO <sub>2</sub>	3.30					
O <sub>2</sub>	3.46					
N <sub>2</sub>	3.64					



Şekil 3. Gaz geçirgenlik ölçüm cihazı

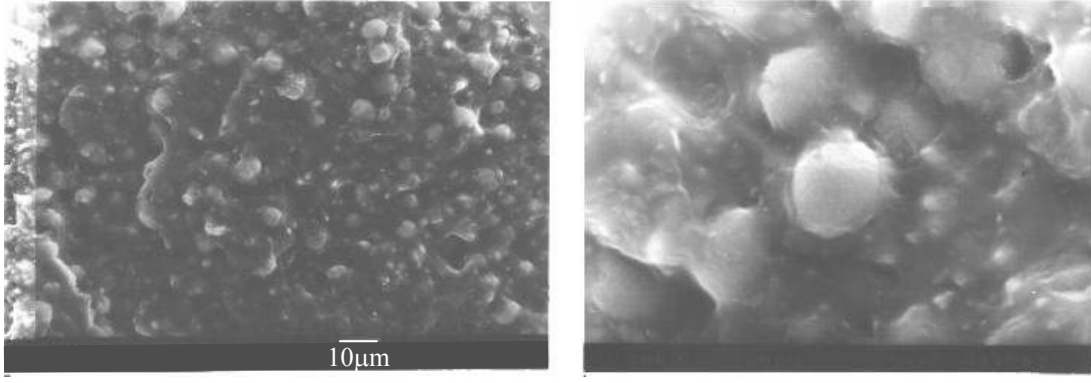
tanımlanabilir. Zeolit katkısının etkisini inceleyebilmek için farklı katkı oranları içeren membranların yanısıra katkısız membranlar da hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların yatışkın hal geçirgenlik katsayıları Şekil 3'te gösterilen bir sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında 28°C'de ölçülmüştür. Bu yöntemde bir membran hücresine yerleştirilmiş membranın iki tarafındaki sabit hacimli hazne içerisine gaz geçişi sağlanmakta ve zamana karşı basınç artışı kaydedilmektedir. Basıncın zamana göre değişiminden yatışkın hal model eşitlikleri kullanılarak saf gaz geçirgenlik katsayıları ve ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır.

### Sonuçlar ve tartışma

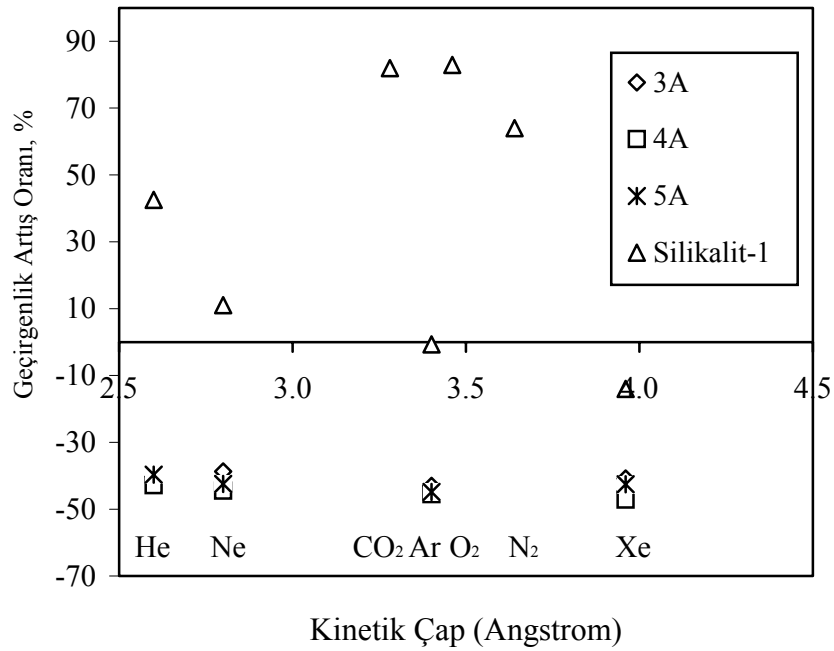
Zeolit katkı polimerik membranların hazırlanmasında polimer ve zeolit ayrılacak gaz karışımına uygun seçilmesi gerekir. Polimerin ve zeolit aynı bileşene karşı seçici olmasının yanısıra zeolit-polimer arayüzeyinde yapışmanın iyi olması gerekir. Aksi takdirde zeolit/polimer

arayüzeyindeki boşluklar gazların Knudsen difüzyonu ile taşınmasını sağlayarak seçiciliklerin düşmesine sebep olur. Hazırlanan zeolit katkı PDMS membranlar taramalı elektron mikroskopunda incelenerek polimer içerisinde zeolit taneciklerinin etrafını tamamen sararak boşluklar oluşmasına izin vermediği görülmüştür (Şekil 4).

Şekil 5 zeolit katkı PDMS membranlarda gerek asal gazların (He, Ne, Ar ve Xe) gerekse zeolit ile etkileşime giren gazların (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>) geçirgenlik artış oranlarının (GAO) kinetik çapla değişimini göstermektedir. GAO katkısız polimere kıyasla katkı membranın geçirgenliğinde görülen değişimin katkısız membranın geçirgenliğine oranı olup bir anlamda zeolit taşıyımındaki rolüne de ışık tutmaktadır (Jia vd., 1991; Atalay, 1994). 3A, 4A ve 5A zeolitlerinin %40 oranında PDMS'e katılması katkısız PDMS'e kıyasla geçirgenlikleri %40-50 oranında düşürmüş ve negatif geçirgenlik artış oranları elde edilmiştir.



Şekil 4. %40 (ağ) silikalit katkılı PDMS membranın kesit görüntüsü  
(a) 1000 büyütme (b) 3500 büyütme



Şekil 5. Zeolit katkılı PDMS membranlarda geçirgenlik artış oranlarının kullanılan bütün gazların kinetik çapları ile değişimi

Bu durum adsorplanan gaz moleküllerinin zeolit gözenekleri içerisinde difüze olmadığını ve 3A, 4A ve 5A zeolitlerinin inert bir dolgu maddesi gibi davranarak gaz moleküllerinin difüzyon yolunu uzattığını düşündürmektedir. 3A, 4A ve 5A zeolitlerinde söz konusu gazların difüzyon hızları PDMS içerisindeki difüzyon hızlarına kıyasla çok düşük olursa gaz moleküllerinin tercihli geçiş yolu PDMS içerisinden olacaktır. Gerçekten de literatürde 4A için  $6 \times 10^{-10}$  cm/s<sup>2</sup> ve 5A için  $4.3 \times 10^{-10}$  cm/s<sup>2</sup> (Barrer, 1978) olarak verilen difüzyon katsayısı değerleri zeolit içerisine giren gaz moleküllerinin difüzyon hızları-

nın PDMS içerisindeki difüzyon hızlarından ( $1.2 \times 10^{-5}$  cm/s<sup>2</sup>) (Pauly, 1989) daha yavaş olduğunu desteklemektedir.

Ayrıca bu durum Robeson ve diğerleri (1973) tarafından polimer karışımlarına başarıyla uygulanan Maxwell modeli tahminleri ile de doğrulanabilir. Maxwell modeli katkılı membranların geçirgenliğini ( $P_e$ ), polimer içerisine dağılmış halde bulunan zeolit fazın ( $P_z$ ) ve polimer fazın ( $P_p$ ) geçirgenliklerine bağlayan aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$P_e = P_p \cdot \frac{P_z + 2P_p - 2\Phi_z(P_p - P_z)}{P_z + 2P_p + \Phi_z(P_p - P_z)} \quad (3)$$

Bu eşitlikte  $\Phi_z$ , zeolit hacim fraksiyonunu göstermektedir. Maxwell modeli kullanılarak zeolit 4A ve 5A için  $O_2$ ,  $N_2$  ve Ar gazlarının geçirgenlik değerleri hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla birlikte Tablo 2’de gösterilmiştir. Maxwell modeli kullanılarak hesaplanan geçirgenlik değerleri ile deneysel değerler birbirlerine oldukça yakındır. PDMS ile zeolit A’nın taşınım hızları birbirlerinden oldukça farklı olduğundan zeolit A katkılı PDMS membranlar için elde edilen sonuçlar taşınım mekanizmasına dair bir ipucu verememiştir.

Diğer yandan silikalitin %40 oranında PDMS’e katılması ile hazırlanan membranın asal gaz geçirgenliklerine bakıldığında, geçirgenlikler daha küçük asal gaz molekülleri (He, Ne) için artış gösterirken, daha büyük asal gaz molekülleri (Ar, Xe) için katkısız membrana kıyasla azalma göstermiştir. Şekil 4’te de görüldüğü üzere bu artış yapısında hiç katyon içermeyen silikalit katkısıyla He için %40, Ne için ise %10 civarındadır. Argon ve Xe gazlarında ise geçirgenliklerde katkısız membrana kıyasla azalma kaydedilmiştir. Silikalit için kinetik çap arttıkça geçirgenlik artış oranlarının azalması zeolit ve gaz molekülleri arasında herhangi bir etkileşim olmadığında moleküler elek mekanizmasının çalıştığına işaret etmektedir.

Silikalit katkılı PDMS membranların  $CO_2$ ,  $O_2$  ve  $N_2$  gazları için geçirgenlik artış oranlarına

bakıldığında katkısız membrana kıyasla geçirgenliklerde yaklaşık %20-80 oranında artış görülmektedir. Bu durum söz konusu gazların polariteleri ile zeolitlerin özelliklerine bağlı olarak değişen kuvvetli bir zeolit-gaz molekülü etkileşiminin olduğunu göstermektedir. Benzer bir gözlem Jia ve diğerleri (1991) tarafından literatürde belirtilmiştir. Silikalit katkısıyla basit gazların geçirgenlik değerlerinde böylesine büyük artışlar elde edilmesi, yapısında alüminyum içermeyen ve dolayısıyla da kanallarında katyonlar bulunmayan silikalit içerisinde mikrogözenek difüzyonunun belirgin bir şekilde kolaylaştığını düşündürmektedir.

Daha küçük kinetik çapa sahip inert gaz molekülleri için elde edilen geçirgenlik artışının, daha büyük kinetik çapa sahip ancak zeolit ile etkileşime girebilecek gaz molekülleri için elde edilen artıştan daha az olması, gaz-zeolit etkileşiminin pozitif bir etkisi olduğuna işaret etmektedir. Bu durum şekil seçici zeolitlerle etkileşime giren gaz moleküllerinin geçirgenliklerindeki artışları sadece kinetik seçiciliğe dayandırmanın doğru olmadığını göstermektedir. Zeolit adsorpsiyon seçiciliği de zeolit katkılı polimerik membranların performansını belirleyen önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan gazların PDMS içerisindeki geçirgenliklerinin, kritik gözenek açıklığıyla küçük kinetik çapa sahip gazların seçici geçirgenliklerini olumlu etkilemesi beklenen, zeolit 3A ve 4A içerisindeki geçirgenliklerine kıyasla çok daha yüksek olması, bu zeolitlerin moleküler elek olarak davranmalarına olanak

Tablo 2. Zeolit 4A ve 5A için Maxwell modeli geçirgenlik tahminleri  
(1 Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm} / \text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg}$ )

Membran	$P_{O_2}$ (Barrer)	$P_{N_2}$ (Barrer)	$P_{Ar}$ (Barrer)
Polimer (PDMS)	336	156	567
Zeolit 4A	0.77 <sup>a</sup>	0.021 <sup>a</sup>	0.034 <sup>b</sup>
Zeolit 5A	-	-	0.048 <sup>b</sup>
Zeolit 4A Katkılı Membran (Hesaplanan)	201	93	339
Zeolit 4A Katkılı Membran (Deneysel)	221	106	309
Zeolit 5A Katkılı Membran (Hesaplanan)	-	-	336
Zeolit 5A Katkılı Membran (Deneysel)	-	-	313

tanımamıştır. Bu sebeple çalışmanın devamında başta 4A olmak üzere kullanılan zeolitlerin, sözkonusu gazların geçirgenliklerinin PDMS'e kıyasla daha düşük (zeolitlerdeki geçirgenlikleri ile aynı mertebelerde) olduğu bir polimere katılmasının daha uygun olacağı görülmüştür. Ancak PDMS'ten daha düşük gaz geçirgenliklerine sahip polimerler genellikle camsı olduğundan öncelikle zeolit/polimer arayüzeylerinde boşluk oluşumu probleminin çözülmesi gerekmektedir.

Zeolit katkıli membranlarda zeolit gaz taşınım mekanizmasına etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi ve arayüzey özelliklerinin kontrol edilebilmesi için çalışmanın bu aşamasında polimer matrisi olarak camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olan ve aynı zamanda geçirgenliklerin PDMS'e kıyasla daha düşük olduğu polivinilasetat (PVAc) kullanılmıştır. PVAc, Robeson (1991) tarafından tanımlandığı üzere bir "üst sınır" polimeri olmadığı halde, gerek ayırma özellikleri, gerekse camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının çok üzerinde olan diğer polimerlere kıyasla daha esnek zincir yapısına sahip olmasından dolayı, zeolit yüzeyine daha iyi bağlanacağı düşünüldüğünden membran matrisi için umut veren bir seçimdir. Zeolit fazı olarak da etkin gözenek açıklığı O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarının geçişine izin verecek büyüklükte ancak farklı difüzyon ve adsorpsiyon özelliklerine sahip olan zeolit 5A ve silikalit ile özellikle N<sub>2</sub> gazının geçişine izin vermemesi nedeniyle O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ayırımı için moleküler elek işlevi olan 4A kullanılmıştır. Burada zeolit A'nın zeolit serisi içerisinde en hidrofilik, silikalitin ise en hidrofobik özellikte olduğu hatırlanmalıdır.

Katkısız ve zeolit 4A, 5A ve silikalit katkıli PVAc membranların O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları için elde edilen geçirgenlik katsayısı değerleri ve CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçicilikleri Tablo 3'te sunulmuştur. Katkısız PVAc membrandaki CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazlarının geçirgenlik katsayısı değerlerine bakıldığında gazların kinetik çapı arttıkça geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. %20 ve %40 zeolit 4A katkıli membranlar için de aynı durum geçerlidir.

Katkısız PVAc membranla kıyaslandığında, zeolit katkıli membranların CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazları için geçirgenlik katsayılarının azaldığı, seçicilik oranlarının ise arttığı görülmektedir. Kanal boyutu yaklaşık 4 Å olan zeolit 4A, bu boyuttan küçük kinetik çapa sahip olan oksijenin (molekül uzunluğu: 3.75 Å) geçişine izin verirken, kanal boyutu ile hemen hemen aynı çapa sahip olan azot (molekül uzunluğu: 4.07 Å) moleküllerinin geçişine izin vermediğinden kinetik seçicilik göstermektedir. %20 zeolit 4A katkısında geçirgenliklerde biraz düşüş, seçiciliklerde ise belirgin bir artış görülmektedir. İkleme işlemi ile modifiye edilmemiş zeolitlerle hazırlanan %40 zeolit A katkıli membranlar ile yapılan deneylerde geçirgenliklerde astronomik artışlar, seçiciliklerde de düşüşler elde edildiğinden membranların zeolit/polimer arayüzeyinde seçici olmayan boşluklar içerdiği anlaşılmıştır. Bu sebeple ikleme yöntemiyle zeolitlerin dış yüzeyleri modifiye edildikten sonra %20 ve %40 zeolit A katkıli membranlar hazırlanmıştır.

Yüzeyi modifiye edilmiş %20 zeolit 4A katkıli PVAc membrana ait geçirgenlik değerleri,

Tablo 3. Zeolit katkıli PVAc membranlarda geçirgenlik ve seçicilik değerleri

Membran	P <sub>CO2</sub> (Barrer)	P <sub>O2</sub> (Barrer)	P <sub>N2</sub> (Barrer)	α <sub>CO2/O2</sub>	α <sub>CO2/N2</sub>	α <sub>O2/N2</sub>
PVAc	2.74	0.57	0.10	4.81	28.25	5.88
% 20 5A	2.77	0.39	0.06	7.10	46.17	6.50
% 20 4A	2.55	0.39	0.049	6.54	52.00	7.96
% 20 4A (ikleme)	2.37	0.34	0.045	6.97	52.67	7.56
% 40 4A (ikleme)	2.73	0.34	0.037	8.03	73.78	9.19
% 20 silikalit	3.38	0.52	0.08	6.50	42.25	6.50
% 40 silikalit	3.52	0.57	0.07	6.18	50.29	8.14
% 50 silikalit (ikleme)	3.22	0.68	0.083	5.07	41.57	8.19



modifiye edilmemiş %20 zeolit 4A katkılı membranla elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında ilkeme işleminin geçirgenlik katsayılarında düşümlere sebep olduğu görülmektedir. İlkeme işleminin, zeolit ve polimerin birbirine daha iyi yapışmasını ve böylece arayüzeydeki boşlukların giderilmesini sağlarken, zeolit/ polimer fazları arasında ilave bir direnç oluşturarak geçirgenlikleri düşürdüğü düşünülmektedir.

Silikalit katkılı membranlar ilkeme işlemi uygulamaya gerek kalmadan %40 katkı oranına kadar hazırlanabilmiş ve hazırlanan membranların seçici olmayan kusurlar içermediği SEM görüntüleriyle de doğrulanmıştır. İlkeme işleminin zeolit A katkılı membranların geçirgenliklerini modifiye edilmemiş zeolitlerle hazırlanan katkılı membranların geçirgenliklerine kıyasla düşürdüğü görüldüğüne göre bu durum silikalit katkılı membranlar açısından bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Zeolit/polimer arayüzey özellikleri açısından zeolit A ve silikalit arasındaki bu farklılığın farklı yüzey adsorpsiyon özelliklerine sahip olmalarının yanısıra, tanecik geometrisi ile ilgili olduğu da düşünülebilir. Zeolit A taneciklerinin silikalite kıyasla daha büyük ve keskin köşeli kübik bir yapıda olması zeolit/polimer arayüzeylerinde tutunmayı zorlaştırabilir. Bu durum zeolitlerin polimer matrisine katılmasında tane boyutunun yanısıra geometrisinin de önemli bir unsur olabileceğine dikkat çekmektedir.

Genel olarak zeolit 4A katkı oranı arttıkça CO<sub>2</sub> geçirgenliği biraz artmış, O<sub>2</sub> geçirgenliği fazla değişmemiş, ancak N<sub>2</sub> geçirgenliği oldukça azalmıştır. Bu sonuçlar, CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> seçiciliğini biraz arttırırken, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliklerinin önemli oranda artmasına neden olmuştur. Öyle ki, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçicilik oranı %40 4A katkılı PVAc membran için ticari kullanıma uygun değerlere yaklaşmıştır. Zeolit 5A'nın PVAc matrisine katılmasıyla elde edilen membranların geçirgenlik değerlerine bakıldığında, katkısız membrana kıyasla, %20 5A katkısında CO<sub>2</sub> geçirgenliği hariç bütün geçirgenliklerde azalma, seçiciliklerde ise artış görülmektedir.

Silikalit katkılı membranların bütün seçicilik değerleri katkısız membrana kıyasla önemli

oranda artış göstermiştir. Geçirgenliklerde en fazla artış CO<sub>2</sub> için elde edilmiş, O<sub>2</sub> geçirgenliği fazla değişmemiş, N<sub>2</sub> geçirgenliği ise azalmıştır. Zeolit katkı oranı arttıkça gazların kinetik çapına bağlı olarak geçirgenliklerde ve seçiciliklerdeki artış devam etmiştir. Özellikle %40 silikalit katkısıyla O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliği, katkısız membranın 5.88 değerinden 8.14 değerine çıkmış ve %20 4A (ilkeme yapılmamış) katkılı membranın 7.96 değerini yakalayabilmiştir. %40 silikalit katkısında elde edilen seçicilik değeri %40 4A (ilkeme yapılmış) katkılı PVAc ile elde edilen değerden (9.19) düşük olmasına rağmen geçirgenlikler kıyaslandığında silikalit katkısıyla elde edilen değerlerin zeolit 4A ile elde edilen değerden belirgin bir şekilde daha yüksek olduğu görülmektedir. Hatta O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> seçiciliği 8.14 olan %40 silikalit katkılı membranın O<sub>2</sub> geçirgenliği (0.57 Barrer), %40 zeolit 4A katkısı ile elde edilen geçirgenliğin (0.34) hemen hemen iki katıdır. Gaz ayırma uygulamalarında yüksek seçiciliğin yanında yüksek geçirgenlik de arzu edildiğinden bu durum silikalitin nispeten düşük seçiciliğine karşın bir avantaj getirmektedir. Silikalit katkılı PVAc membranlar ile elde edilen bu sonuç aynı zamanda zeolit-polimer çiftinin seçiminde, zeolit ayrılacak gaz çifti için bir moleküler elek olması gerekliliğinin de olmadığını göstermesi açısından önemlidir.

Tablo 4 zeolit 4A katkılı membranların deneysel olarak elde edilen O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> geçirgenlik değerleri ile Maxwell modeli kullanılarak hesaplanan tahmin değerlerinin bir kıyaslamasını sunmaktadır. Deneysel ve hesaplanan seçicilik değerleri birbirine yakın olmasına karşın deneysel geçirgenlik değerleri Maxwell modeli ile hesaplanan değerlerden daha düşüktür. Bu durum, zeolit/polimer arayüzeyinde geçirgenlikleri polimer matrisinden daha düşük olan üçüncü bir fazın olduğunu düşündürmektedir. Söz konusu bu arafaz, polimerin zeolit yüzeyine bağlanması sonucunda polimer ile zeolit arasında zincir hareketliliğini kaybetmiş, daha sıkı bir polimerik yapının oluşması ile ortaya çıkmış olabilir ve gaz moleküllerinin akışına ilave bir direnç oluşturabilir. Arafazın geçirgenliğinin zeolit ve polimer fazlarının geçirgenliğinden az olması etkin geçirgenliğin azalmasına neden olmaktadır. Yü-

Tablo 4. Zeolit 4A katkılı PVAc membranların Maxwell modeli tahminleri

Membran	P <sub>O2</sub> Barrer	P <sub>N2</sub> Barrer	α <sub>O2/N2</sub>
Polimer (PVAc)	0.57	0.097	5.88
Zeolit 4A (Zimmerman v.d., 1997)	0.77	0.021	37.0
%20 Zeolit 4A Katkılı Membran (Hesaplanan)	0.60	0.080	7.50
%20 Zeolit 4A Katkılı Membran (Deneysel)	0.39	0.049	7.96
%40 Zeolit 4A (ilkleme yapılmış) Katkılı Membran (Hesaplanan)	0.64	0.065	9.85
%40 Zeolit 4A (ilkleme yapılmış) Katkılı Membran (Deneysel)	0.34	0.037	9.19

zey segmentlerinin hareketliliğinin azalmasıyla oluşan bu etki, zeolit katkı oranı arttıkça daha da etkin hale gelecektir. Bu durum literatürde farklı zeolit-polimer sistemleri için de gözlenmiştir (Moaddeb ve Koros, 1997; Tantekin-Ersolmaz vd., 2000; Mahajan ve Koros, 2000). Tantekin-Ersolmaz ve diğerleri (2000) zeolit/ polimer arafazının özelliklerinin zeolit tanecik boyutunun bir fonksiyonu olduğunu ve tanecik boyutunun azalması ile arafaz etkilerinin daha belirgin hale geldiğini göstermiştir. Geçirgenlik tahminlerinde kullanılan Maxwell modeli, böyle bir arafazın olmadığını ve membran matrisi boyunca tekdüze bir polimer geçirgenliği olduğunu kabul eder.

Erdem-Şenatalar ve diğerleri (2001) zeolit/ polimer arayüzeyindeki etkileri de gözönüne alarak klasik Etkin Ortam Teorisini (EMT) modifiye etmişler ve zeolit/polimer arayüzeyinde yer alan bir arafazın varlığının yanısıra bu arafazın hacim fraksiyonu ve geçirgenliğini de hesaplamalara katarak yeni bir model geliştirmişlerdir. Bu modelde arafazın kalınlığı ve geçirgenliği zeolit tane boyutunun ve polimerin geçirgenliğinin bir fonksiyonu olarak elde edilmiştir. Tablo 5 zeolit 4A katkılı PVAc membranlar için modifiye EMT ve Maxwell modeli tahminlerini deneysel değerler ile birlikte göstermektedir. Modifiye EMT modeli tahminleri beklendiği gibi Maxwell modeli tahminlerinden daha düşük etkin geçirgenlik değerleri vermiş olup bu değerler deneysel geçirgenlik değerlerine oldukça yakındır. Bu da zeolit ile polimer arasındaki arafazın özelliklerinin katkılı membranların ayırma özelliklerinde belirleyici olduğunu doğrulamaktadır.

Bu çalışmada hazırlanan zeolit katkılı polimerik membranların ayırma özellikleri Robeson grafiği üzerinde gösterilerek üst sınır doğrusunu ne derece yakalayabildiği değerlendirilebilir. Şekil 6 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ayırma uygulaması için bu çalışmada hazırlanan membranların ayırma özelliklerini ve Robeson üst sınır doğrusu ile kıyaslamasını göstermektedir. Zeolit katkılı PVAc membranlar, zeolit katkılı PDMS membranlara kıyasla üst sınır doğrusuna daha yakındır ve ticari uygulama bölgesine daha yakın ayırma özellikleri göstermektedir. PVAc membranların zeolit katkısının artmasıyla üst sınır doğrusunu yakalayabileceği, buna karşın ticari bölgeye oldukça uzak olan PDMS membranların ise çok yüksek zeolit katkısıyla üst sınır doğrusunu aşabileceği ancak ticari uygulama bölgesine geçmesinin oldukça zor olduğu görülmektedir.

Şekil 6'da zeolit 4A katkılı PVAc membranlar, katkı oranı arttıkça üst sınır doğrusuna, sola doğru yönelerek ticari bölgenin tersi yönünde, silikalit katkılı PVAc membranlar ise sağa doğru yönelerek ticari bölgenin bulunduğu yöne yaklaşmaktadır. Bu değerlendirmeler silikalit katkısı kullanılarak uygun bir camsı polimer seçimi ile hazırlanacak katkılı membranların ticari öneme haiz bölgede yer alan ayırma özelliklerine sahip olabileceğine işaret etmektedir.

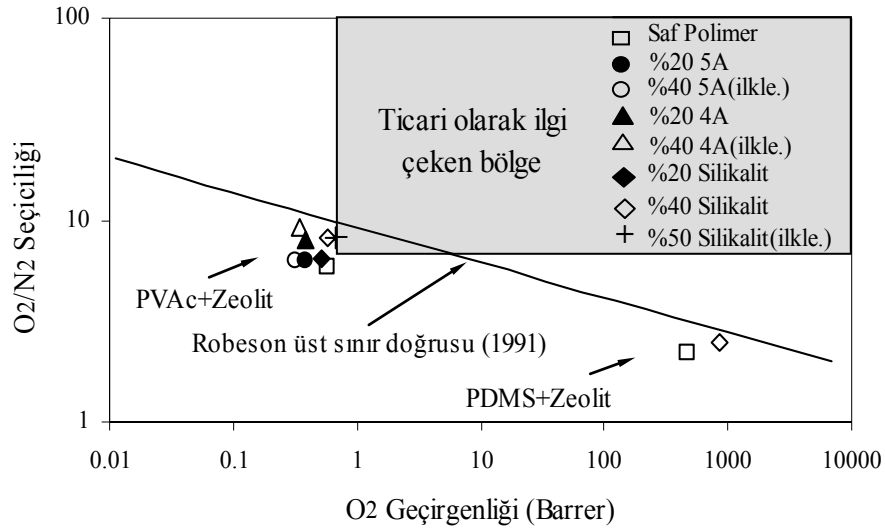
Sonuçlar hedeflenen bir uygulama için başarılı bir zeolit katkılı membran tasarımında, sadece zeolit katkısının moleküler elek özelliğini değil, aynı zamanda adsorpsiyon ve kinetik ayırma özelliklerini de değerlendirmek gerekliliğini ve en önemli unsurun zeolit ve polimer arasında yer alan arayüzeyin tasarımı olduğunu ortaya

koymuştur. Ayrıca bu çalışma ticari uygulamalarda, zeolit katkılı polimerik membranların oldukça önemli bir potansiyele sahip olduğunu,

ancak katkılı membranların performansını belirlemede üst sınır doğrusuna yakın bir polimerin seçiminin de önemli olduğunu göstermektedir.

Tablo 5. Modifiye EMT modeli tahminleri

Membran	P <sub>O2</sub> (Barrer)	P <sub>N2</sub> (Barrer)
%20 Zeolit 4A Katkılı PVAc (Deneysel)	0.39	0.049
%20 Zeolit 4A Katkılı PVAc (Modifiye EMT modeli)	0.41	0.060
%20 Zeolit 4A Katkılı PVAc (Maxwell Modeli)	0.60	0.080



Şekil 6. Zeolit katkılı polimerik membranların ayırma özelliklerinin Robeson grafiği üzerinde değerlendirilmesi

## Kaynaklar

- Atalay, Ç. (1994). Zeolite filled polymeric gas separation membranes, *Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Barrer, R. M., (1978). *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieve*, Academic Press, London.
- Breck, D. W. (1974). *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and uses*, Wiley-Interscience, NewYork.
- Bülbül, İ., Atalay, Ç., Tantekin-Ersolmaz, Ş.B., Erdem-Şenatar, A., (1994). Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranları, *Birinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Tebliğ Kitabı*, ODTÜ, Ankara, Cilt 1, 469-481 .
- Duval, J. M., Kemperman, A.J., Folkers, B., Mulder, M. H. V., Desgrandchamps, G., Smolders, C. A., (1994). Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, **54**, 409-418.

- Erdem-Şenatar, A., Tatlıer, M., Tantekin-Ersolmaz, Ş. B. (2001). Estimation of the interphase thickness and permeability in polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **35**, 154.
- Jia, M., Peinemann, K. V., Behling, R. D., (1991). Molecular sieving effect of the zeolite filled silicone rubber membrane in gas permeation, *Journal of Membrane Science*, **57**, 289-296.
- Mahajan, R., ve Koros, W. J., (2000). Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 2692-2696.
- Mahajan, R. ve Koros, W. J. (2002). Mixed-matrix materials with glassy polymers, Part 1, *Polymer Engineering Science*, **42**, 1420-1431.
- Moaddeb, M. ve Koros, W. J., (1997). Occlusion of pores of polymeric membranes with colloidal silica, *Journal of Membrane Science*, **136**, 273-277.

- Ozaki, J., Endo, N., Ohizumi, W., Igarashi, K., Nakahara, M., Oya, A., Yoshida, S., Lizuka, T., (1997). novel preparation method for production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend, *Carbon*, **35**, 1031-1033.
- Pauly, S., (1989). Permeability and diffusion data, Chap VI in *Polymer Handbook*, J.Brandrup, E. H. Immergut (Eds.), Third Ed., VI/435.
- Rees, L.V.C., Brückner, P., Hampson, J., (1991). Sorption of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> And CO<sub>2</sub> in Silicalite-1, *Gas Separation and Purification*, **5**, 67-75.
- Robeson, L. M., Noshay, A., Matzner, M., Merriam, C. N., (1973). Physical property characteristics of Polysulfone/Poly(Dimethylesiloxane) block copolymers, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **29**, 47-62.
- Robeson, L. M. (1991), Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, **62**, 165-185.
- Süer, M.G., Baç, N., Yılmaz, L., (1994). Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, **91**, 77-86.
- Tantekin-Ersolmaz, Ş. B., Atalay-Oral, Ç., Tatlier M., Erdem-Şenatalar, A., Schoeman, B., Sterte, J., (2000). Effect of particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, **175**, 285-288.
- Zimmerman, C.M., Singh, A., Koros, W. J., (1997). Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, **137**, 145-154.