

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT SİLİKA MEMBRANLARIN
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**

Tuğçe KURT

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2019**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Tuğçe KURT tarafından hazırlanan “Organik-İnorganik Hibrit Silika Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 28/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Berna TOPUZ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Burhanettin ÇİÇEK
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Berna TOPUZ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Üye : Doç. Dr. Zeynep Çulfaz EMECEN
ODTÜ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

28.05.2019



Tuğçe KURT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ORGANİK-İNORGANİK HİBRİT SİLİKA MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Tuğçe KURT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Berna TOPUZ

Bu çalışmada, su buharı ortamında kararlı, yüksek seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip, gözenek yapısı iyi kontrol edilebilen ince membranların tasarlanması hedeflenmiştir. Bu tez kapsamında, sol-jel yöntemi kullanılarak, γ -alümina ara tabakanına sahip makrogözenekli destek yapıları üzerinde, ince hibrit organik-inorganik silika membranlar hazırlanmıştır. Hibrit polimerik solların hazırlanmasında MTES/TEOS (MT) ve BTESE başlatıcı molekülleri kullanılmış olup yaklaşık 200 nm kalınlığında membranlar üretilmiştir. Membranların hidrotermal kararlılıkları yapılarına TiO_2 eklenerek geliştirilmiştir. Destekli organosilika membranların yüzey ve kesit özellikleri, SEM ve FIB-SEM kullanılarak belirlenmiş olup, desteksiz organosilika membranlar, FTIR, TGA, BET, XPS, XRD ile karakterize edilmiştir. Destekli membranların tek gaz (He , H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , C_3H_6 , C_3H_8) geçirgenlik özellikleri ve ideal seçicilik değerleri, 25 °C-200 °C sıcaklık aralığında belirlenmiştir. Oldukça ince olarak üretilen 70 nm kalınlığında organosilika membranın (MT), 150 °C'de H_2 geçirgenliği ve H_2/C_3H_8 ideal seçicilik değeri sırasıyla $1,21 \times 10^{-6}$ mol/m² s Pa ve 24 olarak bulunmuştur. Membran yapısına molce %10 oranında TiO_2 eklenmesiyle H_2/C_3H_8 seçicilik değeri 124'e yükselirken H_2 geçirgenliği yaklaşık olarak sabit kalmıştır. BTESE organosilika membranın H_2 geçirgenliği, 200 °C ölçüm sıcaklığında 1×10^{-6} mol/m² s Pa ve H_2/C_3H_8 seçicilik değeri ise en yüksek 671 bulunmuştur. BTESE organosilika membranına 105 °C'de 8 saat süreyle hidrotermal işlem uygulanmış ve bu işlem sonrasında H_2/C_3H_8 seçiciliği % 16 artış gösterirken H_2 geçirgenliği ise % 30 azalmıştır.

Mayıs 2019 120 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sol-jel, membran, silika, hibrit, gaz ayrımı, hidrotermal kararlılık

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID SILICA MEMBRANES

Tuğçe KURT

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Berna TOPUZ

In this study, it is aimed to design thin membranes with stable, high selectivity and permeability values and well controllable pore structures in water vapor environment. In this thesis, thin hybrid organic-inorganic silica membranes were prepared on the macroporous support structures with γ -alumina interlayer by using sol-gel method. MTES/TEOS (MT) and BTESE precursor molecules were used in the preparation of hybrid polymeric sols and membranes of thicknesses about 200 nm were produced. The hydrothermal stability of the membranes was improved by adding TiO_2 to their structures. While SEM and FIB-SEM were used for the analysis of supported organosilica membranes, the characterization of the unsupported organosilica membranes was performed with FTIR, TGA, BET, XPS, XRD. The single gas (He , H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , C_3H_6 , C_3H_8) permeance properties and ideal selectivity values of the supported membranes were determined in the temperature range of 25 °C-200 °C. Organosilica membrane (MT) with thickness of 70 nm at 150 °C was found to have H_2 permeance and the $\text{H}_2 / \text{C}_3\text{H}_8$ ideal selectivity was found to be $1,21 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{m}^2 \text{ s Pa}$ and 24, respectively. The $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ selectivity was increased to 124 by the addition of 10% by weight of TiO_2 to the membrane structure, while the H_2 permeance remained approximately constant. H_2 permeance and $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ ideal selectivity values of BTESE organosilica membrane at 200 °C were found to be $1 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ and 671 the highest, respectively. Hydrothermal treatment was applied to BTESE organosilica membrane at 105 °C for 8 hours and $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ selectivity increased by 16% and H_2 permeability decreased by 30%.

May 2019 120 pages

Key Words: Sol-gel, membrane, silica, hybrid, gas separation, hydrothermal stability

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren ve araştırmalarımı yürüttüğüm süre boyunca ihtiyaç duyduğum her anda öneri ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Berna TOPUZ'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), yüksek lisans hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteklerinden dolayı aileme, plazma işleminin yapılmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Öğretim Üyesi Erhan BAT'a (Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), parçacık boyut analizinin yapılmasına olanak sağlayan Sayın Prof. Dr. Muhsin ÇİFTÇİOĞLU'na (İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), BET analizlerinin yapılmasında emeği geçen Prof. Dr. Zeki AKTAŞ'a (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) analizinin yapılmasında emeği geçen Sayın Barış YAĞCI'ya (Koç Üniversitesi, KUYTAM), analizlerin yapılmasına imkan sağlayan Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkez Laboratuvarı ve Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'ne, 17L0443001 nolu 'Organik-İnorganik Hibrit Silika Membranlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu' isimli BAP projesine, 214M165 nolu 'Nanotabaka Bazlı Hidrofobik Mfi Membranların Geliştirilmesi' ve 118M029 nolu 'Hidrotermal Kararlılığa Sahip Titanya Katkılı Organosilika Membranların Hazırlanması' isimli projelerle maddi olarak destek veren TÜBİTAK kurumuna ve son olarak yüksek lisans çalışmalarım boyunca benimle birlikte emek veren çalışma arkadaşlarım Ali Semih YURTTAŞ, Ali ALTUNSOY, Burcu KURU, Ali Mert ERDEK, Özge TOPRAK, Serdar KORPAYEV ve Şimal MİRZA'ya yardım ve desteklerinden dolayı en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Tuğçe KURT

Ankara, Mayıs 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI.....	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSALLAR TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1 Membranların Tanımı	3
2.2 Membranların Avantaj ve Dezavantajları	4
2.3 Membranların Uygulama Alanları.....	6
2.4 Membranların Sınıflandırılması.....	9
2.4.1 İnorganik Membranlar.....	12
2.5 Sol-Jel Yöntemi	17
2.6 Hidrotermal Kararlılık.....	19
2.7 Gaz Taşınım Mekanizması	20
2.8 Kaynak Özetleri	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1 Malzemeler.....	34
3.2 Gözenekli α -Al ₂ O ₃ Desteklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	35
3.3 Sol-Jel Yöntemiyle Kararlı Böhmit ve Organik-İnorganik Solların Hazırlanması ve Karakterizasyonu	36
3.3.1 Böhmit Solunun Hazırlanması.....	36
3.3.2 Hibrit Organik-İnorganik Silika Solların Hazırlanması.....	37
3.3.3 Titanya (TiO ₂) katkılı kararlı hibrit Organik-İnorganik solların hazırlanması	38
3.4 Membranların Hazırlanması	39
3.4.1 Mezogözenekli γ -Alümina ara tabakanın hazırlanması	40
3.4.2 Hibrit Organik-İnorganik silika membranların hazırlanması.....	40
3.5 Hidrotermal İşlem.....	42
3.6 Sol ve Membran Karakterizasyonu.....	43
3.6.1 Sol karakterizasyonu	43
3.6.2 Desteksiz membranların karakterizasyonu	43
3.6.3 Destekli membranların karakterizasyonu	45
3.7 Membran Performanslarının Belirlenmesi	45
3.7.1 Tek gaz ölçüm sistemi	45
3.7.2 Pervaporasyon test sistemi	47

4. ARAŞTIRMA BULGULARI	49
4.1 Sol Karakterizasyon Sonuçları	49
4.2 Desteksiz Organik-İnorganik Silika Membranların Karakterizasyon Sonuçları	53
4.3 Destekli Organosilika Membranların Karakterizasyon Sonuçları	67
4.4 Membran Performanslarının Belirlenmesi	77
5. DEĞERLENDİRME	96
KAYNAKLAR	101
EKLER	108
EK 1 DLS Analizi (% Sayı- Parçacık Büyüklüğü Grafikleri)	109
EK 2 Membran Çizelgesi	110
EK 3 GC Kalibrasyon Grafikleri	116
EK 4 Hazırlanan Diğer MT ve TiO₂ Katkılı Organik-İnorganik Silika Membranların SEM Görüntüleri	117
ÖZGEÇMİŞ	119

SİMGELER DİZİNİ

Al	Alüminyum
BTESE	Bistrietoksisililetan
BTESB	Bistrietoksisilbenzen
BTESBP	Bistrietoksisilbifenil
BTESM	Bistrietoksisilimetan
BTESO	Bistrietoksisililoktan
CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondioksit
C ₃ H ₆	Propilen (Propen)
C ₃ H ₈	Propan
C ₄ H ₁₀	Bütan
Co	Kobalt
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
DTES	Desiltrioksisilan
EtOH	Etil Alkol
Fe	Demir
FIB	Odaklanmış İyon Demeti
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
He	Helyum
H ₂	Hidrojen
H ₂ O	Su
HNO ₃	Nitrik Asit
MA	Molekül Ağırlığı
Mg	Magnezyum
MTES	Metiltrioksisilan
N ₂	Azot
Nb	Niyobyum
Ni	Nikel
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PAL	Pozitron Yok Etme Süresi

PVA	Polivinilalkol
SCCM	Standart Santimetreküp (cm ³)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SF ₆	Kükürt Florür
Si	Silika
TEOS	Tetraetilortosilikat
TGA	Termogravimetrik Analiz
Ti	Titanyum
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraktometresi
Zr	Zirkonyum

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Membran filtrasyon işlemi şeması (Mulder 1997)	3
Şekil 2.2 Bir seramik membran örneğinin SEM görüntüsü (De Meis 2017).....	15
Şekil 2.3 Sol-jel sentezinde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları (Livage vd. 1988)	19
Şekil 2.4 Gaz taşınım mekanizmaları; (a) Knudsen difüzyonu, (b) Moleküler elek, (c) Çözelti-difüzyon, (d) Çözelti-difüzyon ile kütle aktarımının detaylı incelenmesi (Sridhar vd. 2014).....	23
Şekil 4.1 Böhmit solunun 3 ayrı ölçüm parçacık dağılımı grafiği.....	49
Şekil 4.2 MT ve TiO ₂ katkılı metillenmiş silika sollarının DLS parçacık boyut dağılımı	50
Şekil 4.3 BTESE, BTESE-1, BTESE-3 ve BTESE-Ti (%10) hibrit organik- inorganik silika sollarına ait parçacık dağılımı grafiği.....	51
Şekil 4.4 Sırasıyla MT, MT-2, MT-5 ve MT-10 soluna ait temas açısı ölçüm sonuçları	52
Şekil 4.5 a) MT ve %2, %5, %10 TiO ₂ katkılı desteksiz metillenmiş silika membranların FTIR spektrumları, b) Kalsine edilmemiş, hava ve azot atmosferinde kalsine edilmiş MT2 desteksiz membranının FTIR spektumları.....	54
Şekil 4.6 BTESE desteksiz hibrit silika membranlarına ait FTIR spektrumları	55
Şekil 4.7 MT organik-inorganik desteksiz membranının azot ve hava ortamlarında gerçekleştirilen TGA sonuçları.....	56
Şekil 4.8 MT ve TiO ₂ katkılı metillenmiş silika desteksiz membranların azot ortamında TGA sonuçları	57
Şekil 4.9 BTESE ve BTESE-Ti (%10) desteksiz membranlarına ait azot ortamında gerçekleştirilmiş termogravimetrik analiz sonuçları	58
Şekil 4.10 Böhmit örneğinin XRD deseni.....	59
Şekil 4.11 TiO ₂ eklenmiş MT hibrit organik-inorganik silika desteksiz membran XRD desenleri	60
Şekil 4.12 BTESE-Ti (%10) desteksiz membranının XRD deseni.....	61
Şekil 4.13 a) MT5 ve MT10 metillenmiş desteksiz silika membranlarına ait Si 2p, b) Ti 2p _{3/2} fotoelektron bölgesini gösteren XPS spektrumu	62
Şekil 4.14 γ -alümina desteksiz membranının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	63
Şekil 4.15 MT (hidrotermal öncesi) ve % 10 TiO ₂ katkılı MT (hidrotermal öncesi ve sonrası) hibrit desteksiz membranlarına ait hidrotermal öncesi adsorpsiyon izotermi.....	64
Şekil 4.16 350 °C ve 400 °C'de ısı işlem görmüş desteksiz BTESE hibrit organik- inorganik silika membranına ait azot adsorpsiyon izotermi	66

Şekil 4.17 Makrogözenekli a) CR-6 (Baikowski), b) AKP-50 (Sumitomo) α -alümina seramik desteklere ait yüzey SEM görüntüleri	68
Şekil 4.18 Mezogözenekli γ -alümina membranına ait a) 50000x, b) 200000x büyütmelerdeki yüzey ve c) 1300x, d) 10000x büyütmelerindeki kesit SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.19 2 kat kaplanan T13 MT hibrit organik-inorganik destekli silika membranına ait a) 100000x, b) 200000x büyütmelerindeki yüzey ve c) 10000x, d) 100000x büyütmelerindeki kesit SEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.20 1 kat kaplı T76 MT10 membranına ait a) 10000x, b) 40000x büyütmelerinde yüzey ve c) 30000x, d) 60000x büyütmelerinde kesit SEM görüntüleri	71
Şekil 4.21 4 kat kaplı T57 MT10A membranına ait a) 8000x, b) 16000x, c) 60000x, d) 120000x yüzey FIB-SEM görüntüleri	72
Şekil 4.22 4 kat kaplı T57 MT10A membranına ait a) 25000x, b) 80000x kesit FIB-SEM görüntüleri	73
Şekil 4.23 3 kat kaplı T79 nolu MT10C membranının a) 40000x (yüzey) ve b) 15000x (kesit) büyütmelerindeki SEM görüntüleri	73
Şekil 4.24 Sırasıyla BTESE (a, b, c), BTESE-1 (d, e, f) ve BTESE-3 (g, h, ı) hibrit silika membranlarına ait farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri	75
Şekil 4.25 T159 nolu BTESE-1 membranının a) 40000x ve b) 50000x kesit SEM görüntüleri.....	76
Şekil 4.26 T203 BTESE-Ti (%10) membranına ait yüzey SEM görüntüleri	77
Şekil 4.27 1 katlı destekli gama alümina membranına ait oda sıcaklığında ölçülmüş geçirgenlik değerlerinin kinetik çapla değişim grafiği.....	78
Şekil 4.28 2 kat kaplı T1 membranına ait 150 °C'de ölçülmüş gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları.....	79
Şekil 4.29 150 °C'de ölçümü yapılan MT10A membranının kinetik çapa karşı farklı kaplama sayılarındaki geçirgenlik değerleri ve seçicilik değerleri	80
Şekil 4.30 3 katlı ve 150 °C'de ölçümü yapılan MT10A ve MT10C membranlarının kinetik çapa karşı geçirgenlik değerleri.....	82
Şekil 4.31 Farklı TiO ₂ katkılarındaki ve 3 kat kaplanmış metillenmiş silika membranının oda sıcaklığındaki H ₂ geçirgenlik ve H ₂ /C ₃ H ₈ seçicilik değerleri.....	83
Şekil 4.32 3 ve 4 katlı MT10A ve MT10C membranlarının sıcaklığa karşı H ₂ geçirgenlik ve H ₂ /C ₃ H ₈ seçicilik değerleri.....	84
Şekil 4.33 TiO ₂ katkılı metillenmiş silika (bu çalışma), organosilika, CVD -türevli silika, Co-yüklü metillenmiş silika, Ag-yüklü metillenmiş silika ve sol-jel türevli silika için H ₂ geçirgenliğine karşı H ₂ geçirgenliğinin aktivasyon enerjisi grafiği.....	85

Şekil 4.34 T207 BTESE-3 membranına ait 200 °C sıcaklıkta ölçülmüş geçirgenlik değerleri.....	87
Şekil 4.35 1 kat kaplı T216 nolu BTESE-3 membranına ait 200 °C’de ölçülmüş kinetik çapa karşı geçirgenlik değerleri	88
Şekil 4.36 1 kat kaplanmış ve 200 °C’de ölçümü yapılan paralel 3 adet BTESE-3 membranlarına ait kinetik çapa karşı geçirgenlik grafiği (hata çizgileri cinsinden)	89
Şekil 4.37 T207 BTESE-3 hibrit organik-inorganik silika membranının H ₂ gazı aktivasyon enerjisi- H ₂ geçirgenliği grafiği	90
Şekil 4.38 Tek kat kaplı ve 200 °C’de ölçülmüş BTESE-Ti (%10) membranının kinetik çapa karşı geçirgenlik sonuçları	91
Şekil 4.39 2 kat kaplı ve 200 °C’de ölçülmüş BTESE-Ti (%10) membranının geçirgenlik sonuçları	92
Şekil 4.40 BTESE-3 membranlarının H ₂ /C ₃ H ₈ seçicilik değerlerinin literatürde üretilmiş membranların H ₂ /C ₃ H ₈ seçicilik değerleriyle karşılaştırılması.....	93
Şekil 4.41 BTESE-3 ve BTESE-Ti (%10) membranlarının hidrotermal işlem öncesi sonrasındaki H ₂ geçirgenlik ve H ₂ /C ₃ H ₈ seçicilik değerlerindeki değişim grafiği	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Gözenek Boyutlarına Göre Membranlar.....	9
Çizelge 2.2 Gözenekli malzemelerde gaz taşınım mekanizması ve perm- seçicilikleri (Ghasemzadeh vd. 2019)	20
Çizelge 2.3 200 °C’de ölçümü yapılan BTESM, BTESE ve BTESE/MTES membranlarına ait H ₂ ’nin diğer gazlarla olan seçicilik değerleri.....	30
Çizelge 3.1 Sol ve membran hazırlanmasında kullanılan kimyasal malzemelerin özellikleri.....	34
Çizelge 3.2 Hazırlanan organik-inorganik silika solların parametreleri	38
Çizelge 3.3 Metal katkılı hazırlanan organik-inorganik silika solların parametreleri	39
Çizelge 3.4 Hazırlanan hibrit organik-inorganik silika membranların özellikleri	42
Çizelge 4.1 Hazırlanan desteksiz membranların yüzey ve gözenek karakterizasyonu sonuçları.....	66
Çizelge 4.2 BTESE, BTESE-1 (300 °C ve 400 °C) ve BTESE-3 membranlarının 1.kat ve oda sıcaklığında ölçülmüş H ₂ ve C ₃ H ₈ geçirgenlikleri.....	86
Çizelge 4.3 BTESE-1 membranına ait pervaporasyon sonuçları.....	95

1. GİRİŞ

Günümüzde membran bazlı ayırma işlemleri, petrokimya, gıda, biyoteknoloji ve ilaç endüstrileri gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran prosesleri, adsorpsiyon, absorpsiyon ve damıtma gibi diğer geleneksel ayırma işlemlerine kıyasla basitliği ve enerji verimliliği yönünden avantajlara sahiplerdir. İnorganik membranlar, yüksek sıcaklık ve aşınma direnci, yüksek kimyasal kararlılık, uzun ömür ve yüksek hidrotermal kararlılık avantajlarından dolayı son zamanlarda, ilgi çekici membran türlerinden sayılmaktadırlar. Bu üstün özelliklerin tümü inorganik membranların ayırım uygulamalarında kullanılmasına yönelik yüksek potansiyel taşımaya neden olmuştur (Burggraaf ve Cot 1996).

İnorganik membran grubu olan mikrogözenekli silika membranlar, üstün mekanik, ısısal ve kimyasal kararlılık gösterirler. Genel olarak, sol-jel ve kimyasal buhar birikimi (CVD) sentez yöntemleri kullanılarak gözenekli destekler üzerinde hazırlanırlar. Sol-jel yöntemi, seçiciliği ve geçirgenliği yüksek membranların üretilmesini sağlar. Sol-jel yöntemi ile elde edilen silika membranları, daha büyük kinetik çaplı gazlara (örneğin, CO₂, N₂ ve CH₄) göre He, H₂, H₂O gibi gazlar için yüksek geçirgenlik değerleri gösterirler. Silika membranlar, yüksek ısısal ve kimyasal kararlılık göstermelerine rağmen, yapılarında bulunan Si-OH gruplarıyla ilişkili olarak silika ağının bozulması nedeniyle su buharı içeren ortamlarda mükemmel performans özelliklerini kaybederler. Başlatıcı molekül içerisinde bulunan organik köprü grubunun, membran özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olarak değişkenlik gösterebilir. Membran gözenek ağı kontrolü yapıya eklenen organik bağlayıcının çeşidi ve boyutu ile kolay olarak sağlanabilmektedir. Organik köprü grubunun artmasıyla hidrofobik özelliğin de arttığı gözlenmektedir (Castricum vd. 2008, Chemical Communication). Silika membranlarına benzer şekilde, hibrit organik-inorganik silika membranları, sol-jel yöntemleriyle hazırlanır. Organik köprüleme varlığı değişkenlik gösterebilir; bu, hem sentez parametreleri hem de malzeme ve membran özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Kreiter vd. 2011). Son zamanlarda, hibrit silika ağ yapısına metal veya geçiş metali oksitlerinin ilave edilmesi, hibrit membranların gaz ayırımında performansının artırılması için bir strateji olarak kabul edilmiştir.

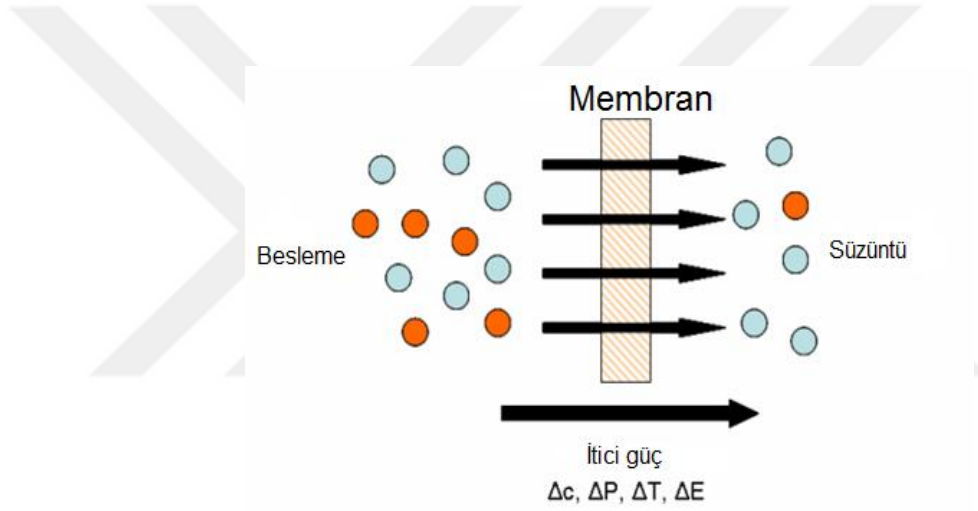
Bu tez kapsamında 1,2-bis (trietoksisilil)etan (1,2- (BTESE), Metiltrietoksisilan (MTES) ve Tetraetilortosilikat (TEOS) alkoksit başlatıcı molekülleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle elde edilmiş kararlı organik-inorganik hibrit silika membranların gaz ayırım performansları 25 °C-200 °C sıcaklık aralığında belirlenmiş ve organik bağlayıcı grubun büyüklüğü ile geliştirilmeye çalışılmıştır. Literatürde metal katkısının hidrotermal kararlılığı arttırdığı bilgisi edinildiğinden organik-inorganik hibrit silika membran ağ yapısına literatürde ilk defa TiO₂ eklenmiş ve hidrotermal kararlılığı belirlenmiştir. Ağırlıkça %7,5/92,5 etanol-su karışımı besleme koşulu ile 30-60 °C aralığında hazırlanan organik-inorganik hibrit silika membranların performansı pervaporasyon (PV) yöntemi ile ayrıca test edilmiştir.



2. KURAMSALLAR TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Membranların Tanımı

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınmanın gerçekleştiği yarı geçirgen bariyerler yani bileşenleri yapı ve boyutlarına göre ayıran bir ara faz olarak tanımlanabilir. Bu bariyerler katı, sıvı ya da gaz halinde olabilirler. Membran proseslerinde ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel özellikleriyle belirlenmekte ve basınç farkı, konsantrasyon (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya birleşimleriyle oluşturulan itici kuvvet ile gerçekleşmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Membran filtrasyon işlemi şeması (Mulder 1997)

Membran prosesleri, damıtma gibi geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen ve genellikle düşük enerji avantajı sunan ayırma prosesleridir. Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılı olup ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Alt destek yapısı ve yüzey katmanı, tek bir işlemle veya ayrı olarak da gerçekleştirilebilmektedir. Ayırma özellikleri ve geçirgenlik hızları yüzey tabakasında belirlenip alt tabaka mekanik destek işlevi görmektedir (Leboda ve Mendyk 1991). Knudsen difüzyonu ve yüzey difüzyonu, gözenekli membran aracılığıyla gaz ayırımının önemli mekanizmalarıdır. Knudsen difüzyonu, gaz molekülünün kat ettiği ortalama serbest yol, gözenek çapından yeteri kadar büyük olduğunda, geçen gaz molekülleri arasındaki çarpışma da yeterli seviyeye

ulaştığında oluşur. Gözenek boyutu, geçen gaz molekülleri kadar küçüldüğünde yüzey difüzyonu önem kazanmaktadır.

Membranlar üç büyük gruptan oluşurlar; biyolojik, organik (polimerik) ve inorganik membranlar. İnorganik membranlar kendi içinde seramik ve metalik membranlar olarak iki grupta sınıflandırılırlar. Gözenek büyüklüğüne (ya da membrandan geçen parçacıkların büyüklüğüne) göre hem organik hem de inorganik membranlar, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmos (RO) ve gaz ayırım membranları olarak ayrılabilirler. Su arıtma işlemleri, birkaç tip membran kullanılarak gerçekleştirilir. Bu membran türleri, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), ters osmoz (RO) ve nanofiltrasyon (NF) membranlarını içerir. MF membranları en büyük gözenek boyutuna sahip olup tipik olarak büyük bileşenleri ve çeşitli mikroorganizmaları reddetmektedir. UF membranları, MF membranlarından daha küçük gözeneklere sahiptir ve bu sebepten dolayı, büyük parçacıklar ve mikroorganizmalara ek olarak, proteinler gibi çözünür makromolekülleri ve bakterileri de reddedebilirler. Ters osmoz membranları gözeneksizdir ve bu nedenle, parçacıkları ve hatta tuz iyonları, organik maddeler, vs. gibi çok düşük molar kütle türlerini hariç tutar. NF membranları, diğerlerine kıyasla yenidir ve bazen "gevşek" RO membranları olarak adlandırılır. Gözenekli membranlardır, ancak gözenekler 10 Å (on angström) veya daha az düzende oldukları için, RO ve UF membranları arasında performans gösterirler (Baker 2004).

2.2 Membranların Avantaj ve Dezavantajları

Membranların avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- Membran sistemleri genellikle bir faz değişimine ihtiyaç duymazlar (pervaporasyon hariç). Bu nedenle, enerji gereksinimleri (enerji tüketimleri) düşüktür.
- Neredeyse tüm işlemler oda sıcaklığında (düşük sıcaklıkta) devam eder, bu nedenle yüksek sıcaklıklara dirençli olmayan bileşiklerle başa çıkabilirler.
- Hem konsantre hem de permeat (süzüntü) akımları geri dönüştürülerek kullanılabilirler.

- Suyun geri kazanılması için uygulandığında, büyük su hacimlerinin taşınmasını engellerler ve kanalizasyon tesislerinde Kimyasal Oksijen İhtiyacı (COD) yüklenmesinin azaltılmasını sağlarlar.
- Ayırmaya ihtiyaç duyulan birçok işlem, membran prosesleriyle gerçekleştirilebilir. Bunun nedeni ise membranların, parçacıkların görülebileceği bir ölçekte ve moleküler boyutta ayırma yapabilmesidir.
- Membran prosesleri, basit bir akım şemasına sahiptir ve işletme kontrolleri karmaşık değildir. Ayrıca yardımcı bir ekipmana ihtiyaç duymazlar. Bundan dolayı, basit, doğrudan işletme, düşük bakım onarım seçeneği sunabilirler.
- Bileşenlerin ayrılması işleminde kullanılan membranlar, oldukça yüksek seçiciliklerle elde edilebilirler. Bu seçicilik değerleri ise, distilasyon işlemleri için gerekli olan bağıl uçuculuk değerlerinden daha fazladır.
- Çok sayıda inorganik ve polimer malzemeden elde edilebilirler. Böylece geniş aralıkta bileşenlerin ayrılmasına olanak sağlarlar.
- Membran işletmelerinde, basit ve çevreye zararı olmayan maddeler kullanıldığından çevre için potansiyel olarak daha iyidir (Nünes ve Peinemann 2001).
- Membran proseslerinde belirli bir boyut sınırlandırması yoktur, modüler olarak tasarımı yapılabilir, taşınabilir ve herhangi bir inşaat gerektirmezler. Ayrıca düşük alan ihtiyacına sahiptirler.

Ancak bu avantajlarının yanısıra dezavantajları da membranların daha yaygın kullanımını sınırlamaktadır. Dezavantajları aşağıda sıralanmıştır;

Membran prosesleri, damıtma gibi ayırma işlemleriyle karşılaştırıldığında kolayca gerçekleştirilemezler. Genellikle bir aşama içerirler, ancak bazen iki veya üç aşamaya sahip olabilirler ve bu nedenle ayrılacak membranın daha fazla seçiciliğe sahip olması gerekir. Genellikle işlemler, düşük seçicilik/daha fazla aşama yerine yüksek seçicilik/birkaç aşama şeklinde yapılır. Ancak aşama sayısı arttıkça seçicilik azalır. Membran modülleri, çoğu membranın polimer bazlı olması ve polimerlerin bütünlüklerini, 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tutamaması nedeniyle, membran proseslerinin bazen kimyasal işlem koşulları ile uyumlu olmadığı anlamına geldiğinden,

genellikle oda sıcaklığının çok üzerindeki sıcaklıklarda çalışamazlar. Membran prosesleri paralel olarak membran modülleri içerir ve daha yüksek besleme hızlarının sürmesi için çoğaltılmalıdır. Membran ayırma işlemlerinde nadiren iki saf ürün üretimi vardır. İki akıştan biri genellikle diğer az miktarda bileşenler tarafından kirletilir. Osmotik basıncın neden olduğu sorunlar nedeniyle, bir ürün sadece bir kalıntı (retentate) gibi konsantre olabilir. Diğer durumlarda, süzüntü (permeat) akımı, kalıntıda konsantre olmaya çalışan önemli miktarda bileşen içerebilir, çünkü membranın seçiciliği sonsuz değildir. Sonunda, bazı besleme akışları işlenirken, membran ayırmalarında önemli miktarda kirlenme problemi ile karşılaşılabilir. Bu kirlenme, membranların içinden geçirilme hızını engelleyebilir, performansı düşürebilir ve bu tür uygulamalar için uyumsuz kılabilir (Baker 2004).

2.3 Membranların Uygulama Alanları

Membranlar, kimyasal teknolojide önemli bir yer edinmiş ve geniş bir uygulama yelpazesinde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Membranın her uygulamada yararlanılan temel özelliği, onunla temas eden kimyasal türlerin nüfuz etmesini kontrol etme yeteneğidir. Ambalajlama uygulamalarındaki amaç, genellikle nüfuzu (geçiş) tamamen önlemektir. Kontrollü ilaç salım uygulamalarında amaç, bir ilacın rezervuardan vücuda nüfuz oranını azaltmaktır. Ayırma uygulamalarındaki amaç ise, membranın karışımdaki bir bileşenin, serbestçe nüfuz etmesine izin verirken, diğer bileşenlerin geçişini engellemektir (Bruschke 1995).

Membran prosesleri, ürünlerin geliştirilmesi, değerli bileşenlerin geri kazandırılması, karışımın kararlı hale getirilmesi, çözeltilerin estetiğinin artırılması ve proseslerin ekonomisine katkıda bulunulması gibi kullanım alanlarının olduğu çok çeşitli uygulamalarda bulunmuştur. Mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve nanofiltrasyon işlemlerinden her biri, kullanımlarında büyümeye devam edecek endüstriyel uygulamalar için farklı ayırma seçenekleri sunar. Sürdürülebilir bir endüstriyel büyüme için süreç yoğunlaştırma stratejisini izleyen yenilikçi süreçlerin geliştirilmesi, kirlenmeye sebep olmayan, hatasız ve güvenli endüstriyel proseslerle üretim için kritik öneme sahiptir. Membran işlemleri, geleneksel ayırma ve reaksiyon işlemlerine

kıyasla daha yüksek verimlilik göstermektedir. Yenilikçi üretim döngülerinin rasyonelleştirilmesi için yeni seçenekler sunarlar. Membran mühendisliği, su tuzunun giderilmesinde (desalinasyon), belediye suyunun tekrar kullanılmasında, petrokimyasallarda ve gaz ayırım alanında önemli bir rol oynamaktadır.

Ters osmoz (RO), mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF), elektrodializ, pervaporasyon, vb. gibi geleneksel membran ayırma işlemleri büyük ölçüde birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır. Membranlar, belediye tesislerinde içme suyu ve deniz suyunun tuzdan arındırılması işlemleri sayesinde iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, takdir edilmeyen şey, dünyadaki endüstriyel uygulamalarda membran teknolojisinin ne kadar çok kullanıldığıdır. Membranlar, faz değişimi olmaksızın ve ısı uygulanmadan ayırma gerçekleştirerek bazı uygulamalar için avantajlı olabilirler. Zaman zaman membran tesisi bir belediye tesisine kıyasla büyük olmayabilir, ancak sistemin ve sürecin değeri genel ekonomik uygulanabilirlik için kritik öneme sahip olabilir. Bazen, bir endüstriyel tesiste mevcut olan su, uygulamanın ihtiyaçlarını karşılamayabilir ve böylece işlemin yürütülebilmesi için kalitenin iyileştirilmesine yönelik olarak membranlar kullanılabilir. Belki de proseslerden boşalma işlemi çok fazladır ve membranlar tarafından kolaylaştırılabilen bir azaltma aşamasına ihtiyaç vardır. Bazen, çözeltinin derişimi istenen seviyede olmayabilir ve konsantrasyonu ayarlamak için kolay ve etkili bir yol olarak membranlar kullanılabilir. Ayrıca membranlar, membran biyoreaktörlerinde, yiyecek ve süt ürünleri, farmasötik ve diğer tesislerde atık arıtımı için kullanılır.

Uygulama alanları;

Gıda ve içecek alanında;

- Şişelenmiş Su
- Bira, şarap ve alkollü içecekler
- Meyve suları ve akçaağaç şurubu
- Süt ve peynir

Endüstriyel alanda;

- Biyokimyasal proseslerin artırılması
- Petrol rafinerisi
- Boya, yapıştırıcı ve solvent geri kazanımı
- Yarı iletken, kazan besleme ve enerji endüstrisi ihtiyaçları gibi yüksek saflıkta uygulamalar

Madencilik ve metal proseslerinde;

- Kaplama işlemleri ve atıkların azaltılması
- Altın ve uranyum geri kazanımı
- Değerli metallerin geri kazanımı
- Depolama sahası sızıntı suyunun azaltılmasını içermektedir.

Membran prosesleri, suyun nüfuz etmesine veya içinden geçmesine izin veren ancak diğer bileşenlerin bu süzüntü ile birlikte gitmesini reddeden veya geciktiren bir bariyer tabakası kullanır. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon durumunda, polimerdeki farklı gözenekler suyun bariyer boyunca akmasına izin verir, ancak gözeneklerden daha büyük türlerin geçişini geciktirir/reddeder. Ters ozmoz bariyer katmanları farklı gözeneklere sahip değildir, ancak suyun bariyer katmanından yayılmasına izin verirken karışımdaki çözünmüş iyonların çoğunu reddeder. Isı, ayırma işlemini etkilemek için kullanılmadığından, karışımdaki bileşenlerin termal bozulmaya maruz kalma olasılığı daha düşüktür. Membranlar, diatomik toprak filtrasyonu (DE), santrifüj, ekstraksiyon, döner vakum filtreleri, buharlaştırma, damıtma ve ürün eldesinde kullanılan diğer ünite işlemlerinin yerini almaktadır. İçeceklerin, ilaçların ve sütün soğuk sterilizasyonu, membran sistemlerinden yararlanır. Ticari olarak temin edilebilen membran ürünlerinin çoğu, polimerik bir bariyer katmanına sahiptir, ancak farklı gözeneklere sahip seramik membranlar, zorlu koşullarda kullanılmıştır ve yeni uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Seramik membranların, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon filtreleri olarak sınıflandırdığı gözenek boyutları vardır.

2.4 Membranların Sınıflandırılması

Temelde, bir membran, kendisi ile temas eden kimyasal bileşenlerin geçirgenliğini düzenleyen, ayıran, ince bir ara yüzeye sahiptir. Bu yarı geçirgen ara yüzey moleküler olarak homojen olabilir, yani bileşim ve yapı bakımından tamamen tek tip olabilir veya örneğin sonlu boyutlu delikler veya gözenekler içeren kimyasal veya fiziksel olarak heterojen olabilir. Bununla birlikte, membran yapısı nötr veya elektriksel yüklere sahip olabilir. Membranlar çok sayıda birbirinden farklı malzemeden üretilebilirler. Üretildikleri malzemeye bağlı olarak ise biyolojik ve sentetik membranlar olarak iki gruba ayrılabilirler. Organik (polimerik) ve inorganik (seramik, metalik) membranlar ise sentetik membran grubuna girerler.

Farklı bir sınıflandırma ise mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon işlemlerinde kullanılan açık ve gözenekli membranlar ile gaz ayırma ve pervaporasyon proseslerinde kullanılan yoğun, gözeneksiz membranlar arasında yapılabilir. Gözenekli membranlar için, ayırma özelliğini belirleyen malzeme seçimi değil gözenek büyüklüğü, parçacık veya moleküler büyüklüğüne bağlı gözenek boyutu dağılımıdır (Nünes ve Peinemann 2001). Membranlar ayrıca gözenek boyutlarına göre de sınıflandırılabilirler. IUPAC tarafından önerilen gözenek boyut sınıflandırması makro, mezo ve mikro gözenekli membranlar şeklindedir. Ayrıca mikrogözenek ve dar bir mezogözenek aralığı için nanogözenek terimi de kullanılmaktadır. Kesin bir tanım verilmeden nanogözenek boyut aralığının üst sınırı esas olarak mikrogözenek boyutuyla ilgili olduğundan 2-3 nm olarak belirlenmiştir. Boyutları çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Gözenek Boyutlarına Göre Membranlar

Membran	Gözenek Boyutu (nm)	Uygulama Alanı
Makrogözenek	> 50	UF, MF ve filtrasyon
Mezogözenek	2-50 aralığında	UF, NF
Mikrogözenek	< 2	NF
Süpermikrogözenek	0,7-2	RO, NF
Ultramikrogözenek	< 0,7	RO, GS, dializ
Ultragözenek	< 0,35	RO ¹ , GS ² , dializ

¹ RO: Ters Osmoz

² GS: Gaz Ayırımı

Başlıca membran türleri maddeler halinde verilmiştir:

- **İzotropik mikrogözenekli membranlar:** Mikrogözenekli bir membran, geleneksel ayırmalarda kullanılan bir filtreye yapı ve işlev olarak çok benzemektedir. Rasgele dağılmış, birbirine bağlı gözenekli, sıkı ve yüksek oranda boşluklu bir yapıya sahiptir. Bununla birlikte, bu gözenekler, geleneksel bir filtrede bulunanlardan çok küçük olmaları (0,01-10 mm çapında) nedeniyle farklılık gösterir. En büyük gözeneklerden daha büyük olan tüm parçacıklar membran tarafından tamamen reddedilir. En büyük gözeneklerden daha küçük, fakat en küçük gözeneklerden daha büyük olan parçacıklar, membranın gözenek büyüklüğü dağılımına göre kısmen reddedilir. En küçük gözeneklerden çok daha küçük parçacıklar membrandan geçer. Bu nedenle çözünenlerin mikro gözenekli membranlarla ayrılması, temel olarak moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur. Genel olarak, sadece büyüklük olarak farklılık gösteren moleküller, örneğin ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyonda, mikro gözenekli membranlarla etkili bir şekilde ayrılabilir.
- **Gözeneksiz yoğun membranlar:** Gözenekli olmayan yoğun membranlar, membrandan geçebilen bileşenlerin basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel farkı itici gücü altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filmde oluşur. Bir çözeltinin çeşitli bileşenlerinin ayrılması, membran içindeki difüzivite ve çözünürlükleri ile belirlenen taşıma hızlarıyla doğrudan ilgilidir. Gözenekli olmayan, yoğun membranların önemli bir özelliği, konsantrasyonları (yani, çözünürlükleri) önemli ölçüde farklılık gösteren ancak benzer büyüklükteki bileşenlerin dahi membran içinden geçerek ayrılabilmesidir. Çoğu gaz ayırımı, pervaporasyon ve ters ozmoz membranları, ayırma işlemini gerçekleştirmek için yoğun membranlar kullanır. Bununla birlikte, bu membranlar, akıyı geliştirmek için genellikle asimetric bir yapıya sahiptir. Organik (polimerler) ve inorganik (metaller) olmak üzere çok sayıda farklı malzemedan hazırlanabilirler. Yoğun inorganik membranlardan metalik membranlara, başlıca hidrojen ayırımında kullanılan paladyum alaşımlı membranlar örnek olarak verilebilir (Bazzarelli vd. 2015).

- **Elektrik yüklü membranlar:** Elektrik yüklü membranlar, yoğun veya mikro gözenekli olabilir, ancak en çok gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonları sabit olarak taşıyan mikro gözenekli yapıdadır. Pozitif yüklü iyonlara sahip bir membran, bir anyon değişim membranı olarak adlandırılır, çünkü çevresindeki akışkanda bulunan anyonları bağlar. Benzer şekilde, negatif yüklü iyonları içeren bir membran, bir kation değişim membranı olarak adlandırılır. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, temelde, membran yapısının sabit iyonları ile aynı yükteki iyonların dışlanması ile gerçekleşir. Ayırma işlemi, solüsyondaki iyonların derişim ve yükünden etkilenir. Örneğin, monovalent iyonlar iki değerli iyonlardan daha az etkili bir şekilde hariç tutulur ve yüksek iyonik kuvvetli çözeltilerde seçicilik azalır. Elektrik yüklü membranlar, elektrolizde elektrolit çözeltileri işlemek için kullanılır.
- **Asimetrik membranlar:** Membrandan geçen türlerin taşınım hızı, membran kalınlığıyla ters orantılıdır. Membran ayırma işlemlerinde ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film üretim teknolojisi, mekanik olarak güçlü, hatasız film üretimini yaklaşık 20 µm kalınlığa kadar sınırlar. Asimetrik membran yapıları elde etmek için yeni membran üretim tekniklerinin geliştirilmesi, son 30 yıl boyunca membran teknolojisinin atılımlarından biriydi. Asimetrik membranlar, çok daha kalın, gözenekli, yoğun bir alt yapı üzerinde desteklenen oldukça ince bir yüzey katmanından oluşur. Yüzey katmanı ve destek yapısı tek bir işlemle veya ayrı olarak oluşturulabilir. Membranın ayırma özellikleri ve geçirgenlik oranları sadece yüzey tabakası tarafından belirlenir; altyapı mekanik bir destek işlevi görür. Asimetrik membranların sağladığı yüksek akıların avantajları çok fazladır, bu yüzden neredeyse tüm ticari prosesler bu tür membranları kullanırlar (Baker 2004).
- **Seramik, metal ve sıvı membranlar:** Membran malzemelerinin organik polimerler olduğu ve aslında ticari olarak kullanılan membranların büyük çoğunluğunun polimer bazlı olduğu uzun süredir tartışma konusudur. Mikrogözenekli membranların özel bir sınıfı olan seramik membranlar, çözücü direnci ve termal kararlılığın gerekli olduğu ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Yoğun metal membranları, özellikle paladyum membranları, hidrojenin gaz karışımlarından

ayrılması işlemi için göz önünde bulundurulmaktadır. Birleştirilmiş ve kolaylaştırılmış taşıma işlemleri için desteklenmiş veya emülsiyon haline getirilmiş sıvı membranlar geliştirilmektedir.

Membranın kullanım ömrü, ayırma ve seçicilik özelliği, işletme koşulları, membran maliyetleri ve verimlilik özellikleri, membran proseslerinde kullanılan membran tipi seçiminde dikkate alınan parametrelerdir.

2.4.1 İnorganik membranlar

İnorganik membranlar seramik, karbon, silika, zeolit, çeşitli oksitler (alüminyum, titanyum, zirkonyum) ve palladyum, gümüş ve alaşımları gibi metallere üretilmiş membranlardır. Zor koşullar altında çalışabilirler ve spesifik moleküller için oldukça seçici ve geçirgen olabilirler. İnorganik membranlar, yeterince geçirgen olmaları durumunda bağımsız tabakalar ve tüpler olarak yapılır. Durum böyle değilse, çok katmanlı destek yapılarında ince film olarak yapılır. Destekleyici yapılar yeterince güçlü ve geçirgen olmalıdır. Membran için pürüzsüz bir yüzey oluşturmak için gözeneklilikte yavaş yavaş veya kademeli değişikliklere ihtiyaç vardır. Önemli uygulamalara örnek olarak;

- Kömür kökenli gazdan H₂ ayrımı
- Doğal gaz ve kömür santrali baca gazından CO₂ ayrımı
- Etkili yanma ve petrokimyasal uygulamalarda kullanmak için O₂'nin havadan ayrılması
- Kimyasal reaksiyon karışımlarından H₂O'nun ayrılması
- Çözünmüş tuzların ve diğer kirletici maddelerin sudan çıkarılması verilebilir (Verweij 2012).

İnorganik membranlar mikro gözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikro gözenekli inorganik membranlar amorf ve kristal seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar, polikristal seramik veya metalden elde edilirler. Mikro

gözenekli membranlar daima, gözenekli bir inorganik destek üzerine desteklenecek bir film olarak hazırlanırlar. Bazı yoğun metalik membranlar da bu şekilde hazırlanabilirler. Bunlar 300-1000 °C gibi yüksek sıcaklık aralıklarında işletilebilirler. Bu membranlar ayrıca kimyasal ayrışmaya karşı yüksek oranda dirençlidirler (Burggraaf ve Cot 1996). İnorganik membranlar, polimerik membranlara nazaran çok daha maliyetli olmalarına rağmen, yüksek sıcaklık değerlerinde uzun süreli dayanma gücü, ağır çevre koşullarına (kimyasal ayrışma, pH ve diğer koşullar gibi), yüksek basınca ve mikrobiyolojik bozunmalara karşı yüksek kararlılık ve direnç gösterme avantajlarına sahiptirler.

Günümüzde hala yüksek maliyet gerektirmeleri en büyük dezavantajıdır. Ayrıca kırılğan oluşları (özellikle yoğun paladyum membranlarda), modül hacmine oranla düşük membran yüzey alanına sahip olmaları, geniş çaplı mikrogözenekli membranlarda yüksek seçiciliği sağlamanın zorluğu ve yüksek kirlenme, tıkanma gibi dezavantajlara sahiptirler (Bonekamp 1996). Ancak ileride bu dezavantajlar giderilebilirse, birçok endüstri alanında verimli kullanılabilirler.

2.4.1.1 Seramik membranlar

Günümüzde, gözenekli seramik membranlar üretmek için çok çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Piyasadaki hemen hemen tüm membranları içeren gözenekli membranların çoğu, metal oksitlerden oluşur. Tercihen kullanılan oksitler; alüminyum oksit veya alümina (Al_2O_3), zirkonyum oksit veya zirkonya (ZrO_2), titanyum oksit veya titanya (TiO_2) ve silisyum oksit veya silika (SiO_2) olarak verilebilir. Ayrıca, bu metal oksitlerin karışımları da sıkça kullanılmaktadır. Pervaporasyon ve gaz ayırım işlemleri için kullanılan mikrogözenekli membranlar arasından silikadan başka zeolit ve mikrogözenekli karbon isimli diğer metallerin de kullanılması uygun görülmüştür. Yüksek geçirgenlik ve istenilen seçicilik değerlerinin elde edilmesi için piyasada bulunan tüm gözenekli seramik membranlar ve laboratuvar ortamında üretilen membranların çoğu asimetriktir. Bu durum, seramik membranın çok açık bir gözenek yapısına sahip destekten oluştuğu ve desteğin üstünde ise, daha küçük gözenekli bir veya daha fazla ince tabakanın yer aldığı anlamına gelir. En üst tabaka en küçük gözenekleri içerir ve gözenekli membranların gerçek seçiciliğini ifade eder. Destek, membrana mekanik güç

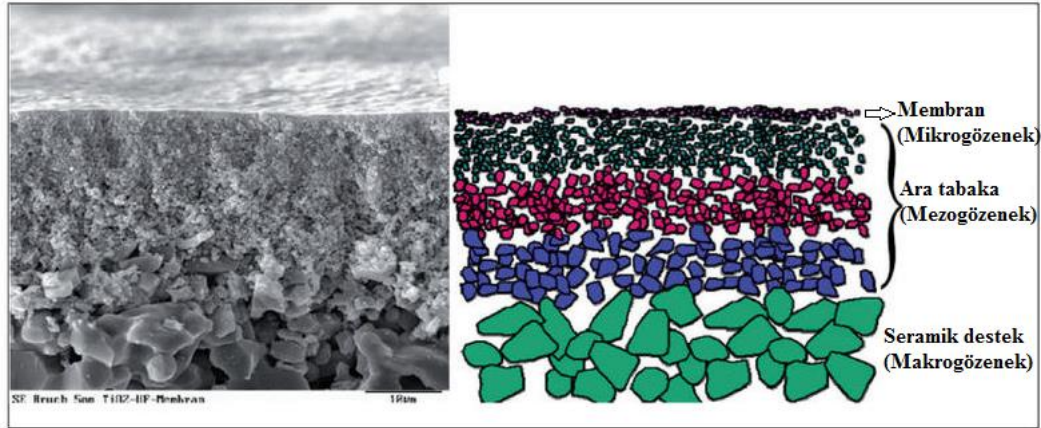
sağlamak için kullanılır. Ara tabakalar ise membranın gözenek boyutunu ve yüzey pürüzlülüğünü kademeli olarak azaltmak için kullanılır.

Membran destek yapıları genel olarak slip-döküm ve ekstrüzyon yöntemleri ile elde edilir. Metal-oksit ara tabakaların ve üst katmanın hazırlanmasında kullanılan esas yöntem ise sol-jel tekniğidir. Mezogözenekli ara tabakalar, koloidal sollar ile hazırlanırken mikrogözenekli üst tabakalar ise polimerik sollar yardımıyla oluşur. Sollar, metal tuzları veya metal organik başlatıcılar (prekürsor) kullanılarak hazırlanır. Katmanlar, daldırma-kaplama yöntemiyle seramik destekler üzerine veya bir önceki çok katmanlı yapı üzerine kaplanarak elde edilir. Desteğin veya bir önceki çok katmanlı yapının gözenekliliği solun jelleşmesine yol açar. Bu tabakalar daha sonra kurutulur ve son membran şeklini alabilmesi için ısı işleme tabi tutulur. Uygulanan bu ısı işlem, kalsinasyon veya sinterleme olarak adlandırılır ve amacı ise kuruyan tabakanın kristalografik ve morfolojik yapısını kararlı hale getirmektir. Hazırlanış yönteminden dolayı, tüm tabakalar polikristaldir ve aralarında gözenekler bulunan bir parçacık paketinden oluşur. Ara ve üst tabakaların parçacık büyüklüğü, sol-jel yöntemine ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olup bu durum gözenek boyutuyla ilişkilidir. Kalsinasyon/sinterleme nedeniyle, parçacıklar arasındaki temas noktaları ve daha uzun parçacık sınırlarını oluşturur.

Gözenekli seramik membranlar, esas olarak zorlu sıcaklık koşulları veya çözücüler ve asit ya da kostik çözeltiler gibi kimyasal maddelerin yer aldığı ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılır. Bu durumlarda, daha ucuz polimer membranların sınırlı bir kararlılığı vardır: genellikle sadece ~100 °C'nin altındaki sıcaklıklara dayanabilirler, birçok çözücüde ve güçlü asitlerde veya bazlarda şişer veya kısmen çözülürler. Buna karşılık seramik membranlar, genellikle yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları ile bilinirler. Bu kararlılık, seramik membranla üretilen mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon proseslerinin gıda, biyoteknoloji ve eczacılık gibi sektörlerde kullanımını cazip kılar. Seramik membranlar gaz ayırma ve üretme proseslerinde de yaygın olarak kullanılır. Spesifik olarak, seramik membranlar, herhangi bir çözücü içinde şişmeye karşı duyarsızdır; kirlilikten kurtulmak için çok çeşitli temizlik maddelerine karşı oldukça dirençlidirler ve yüksek sıcaklıklarda sterilize edilebilirler.

Bir seramik membran örneğinin SEM görüntüsü şekil 2.2’de verilmiştir. Bununla birlikte, bazı çözümleri gereken sorunları mevcuttur. Bunlar;

- Yüksek sıcaklıklarda aşırı hassasiyet
- Bazı türlerinde stabilizasyon eksikliği,
- Membran kırılma ve çatlama,
- Yüksek sıcaklıklarda son derece hassas seçicilik,
- Düşük sızdırmazlık olarak sıralanabilir.



Şekil 2.2 Bir seramik membran örneğinin SEM görüntüsü (De Meis 2017)

2.4.1.2 Silika membranlar

Silika ve hibrit inorganik-organik silika membranlar, inorganik membranların sırasıyla dördüncü ve beşinci sınıfını temsil eder. Membranlar, genellikle bir makro gözenekli destek, bir veya daha fazla mezogözenekli ara katman ve geçirgen bir mikro gözenekli üst katmandan oluşur. Mikrogözenekli üst katmandaki gözenekler genellikle 2 nm'den daha küçüktür. Gaz ayrıştırması için bunların 0,7 nm'den az olması gerekir. Mikrogözenekli silika membranlar, zeolitler gibi mekanik, termal ve kimyasal kararlılık gösterirler. Kristalin zeolit membranların aksine, bu membranlar amorf silikadan oluşur. Genel olarak, sol-jel ve kimyasal buhar birikimi (CVD) sentez yöntemleri kullanılarak

gözenekli destekler üzerinde hazırlanırlar. Sol-jel yöntemi, seçiciliği ve geçirgenliği yüksek membranların üretilmesini sağlar. CVD ile hazırlanan membranlar, sol-jel yöntemleriyle hazırlanan membranlar için bulunan değerlere göre, gelişmiş seçicilik göstermektedir (Ockwig ve Nenoff 2007).

Sol-jel yöntemi ile elde edilen silika membranları, daha büyük kinetik çaplı gazlara (örneğin, CO₂, N₂ ve CH₄) göre He, H₂, H₂O gibi gazlar için yüksek geçirgenlik değeri gösterirler. H₂/CO₂, H₂/N₂, H₂/CH₄ ve CO₂/CH₄ seçicilikleri sırasıyla 98, >170, >5000 ve >100 kadar yüksek olabilir (de Vos ve Verweij 1998). Silika membranlar yüksek bir termal ve kimyasal kararlılık göstermelerine rağmen, yapılarında bulunan Si-OH gruplarıyla ilişkili olarak silika ağının bozulması nedeniyle su buharı içeren ortamlarda mükemmel performans özelliklerini kaybederler (Lu vd. 2007, Kanezashi ve Asaeda 2006, Uhlmann vd. 2009). Zirkonyum veya titanyumdan hazırlanan mikrogözenekli membranlar, yüksek seçiciliğe yol açan amorf silikaya benzer sıkı ağ özellikleri göstermezler. Mikrogözenekli zirkonyum veya titanyum membranları için bildirilen değerler, mikrogözenekli silika için bildirilenden çok daha düşüktür (Van Gestel vd. 2006, 2008, Sekulic vd. 2004). Silika ağına, örneğin, NiO, CoO, MgO, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Fe₂O₃, Nb₂O₅ ve diğerleri gibi metal oksitler yüklenmiş ve böylece silika ağının modifikasyonu denenmiştir, ancak bu çalışmaların hiçbiri, başarılı olamamıştır veya nemli koşullar altında silika ağ yapısının kararlılığını ikna edici şekilde kanıtlamamıştır (Ockwig ve Nenoff 2007). Silika ağının hidrofobikliğini hedefleyen örneğin alkil veya florlanmış alkil gruplarının dahil edilmesiyle silika ağının modifikasyonu, mikrogözenekli silikanın hidrotermal kararlılığını önemli ölçüde geliştirmemiştir (de Vos vd. 1999, Wei vd. 2008).

2.4.1.3 Hibrit Organik-İnorganik silika membranlar

Bis-silil köprülü başlatıcı alkoksitlerden hazırlanan mikrogözenekli hibrit inorganik-organik silika membranları, son birkaç yılda yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bunlar, ~150 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda suyu, n-bütanol, propanol ve etanol gibi alkollerden ayıran pervaporasyon işleminde mükemmel performans göstermektedir (Castricum vd.

2008, Journal of Membrane Science, Castricum vd. 2011, Kreiter vd. 2009). 2010'dan beri hibrit silika membranlar piyasada bulunmaktadır.

Silika membranlarına benzer şekilde, hibrit silika membranları sol-jel yöntemleriyle hazırlanır. Organik köprüleme varlığı değişkenlik gösterebilir; bu, hem sentez parametreleri hem de malzeme ve membran özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Kreiter vd. 2011). Pervaporasyon deneylerinde hidrotermal kararlılıklarının yanı sıra, hibrit silika membranlar, nitrik veya asetik asit tarafından kimyasal saldırılara karşı yüksek bir dirence sahiptir (Castricum vd. 2008, Journal of Material Chemistry, Kreiter vd. 2009). Hibrit silika membranının önemli kararlılığı, silika ağının saf silikaninkine göre daha fazla bağlanabilirliğinde köklenerek, nano ve mikro çatlak oluşumuna karşı dayanıklılık ve direnç gösterir (Castricum vd. 2011, Kreiter vd. 2011, Kanezashi vd. 2010, Journal of Membrane Science). Ayrıca hibrit membranların gaz ayırımında uygulanması da incelenmiştir; H_2/CO_2 ve H_2/CH_4 ayırımındaki seçicilik, ticari uygulamalarını göz önüne almak için yetersiz görülmüştür (Kanezashi vd. 2009). Son zamanlarda, hibrit silika ağ yapısına metal veya geçiş metali oksitlerinin ilave edilmesi, hibrit membranların gaz ayırımında performansının artırılması için bir strateji olarak kabul edilmiştir. Özellikle, niyobyta (Nb_2O_5) gibi asidik oksitlerle yükleme yapmak, yüksek H_2/CO_2 seçiciliği elde etmek için umut verici bir yol gibi görünmektedir (Qi vd. 2010, 2011).

2.5 Sol-Jel Yöntemi

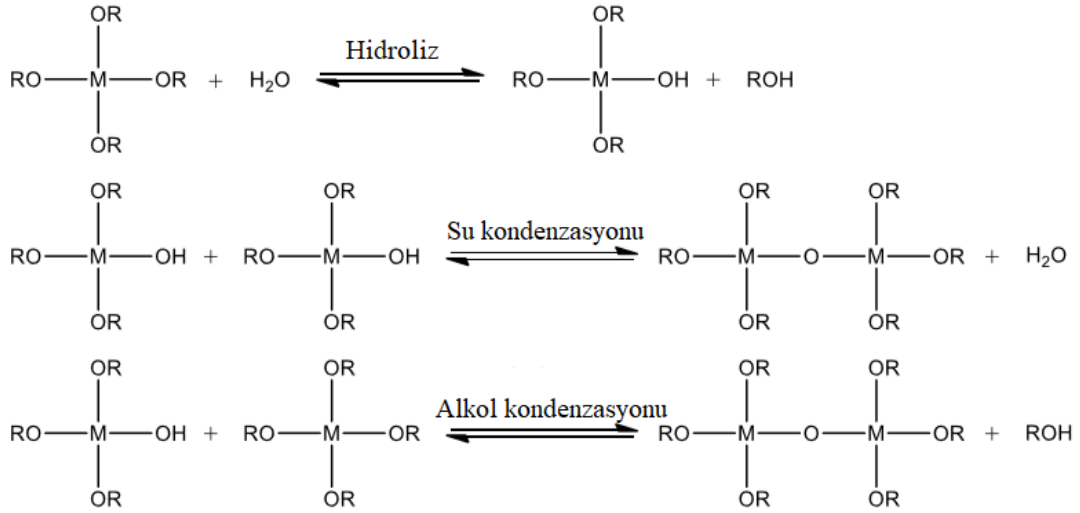
Sol-jel tekniği, silika ve hibrit silika membranları içeren mikro ve mezogözenekli seramik tabakaların hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır. Hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin elde edilmesinde sol-jel yöntemi çok kullanışlı bir yöntemdir (Kanezashi vd. 2009). Sollar, sıvı ortamda en az 1-100 nm aralığında olan boyuta sahip katı parçacıkların dağılımları, jeller ise sıvı bir ortamda dağılmış katı parçacıkların üç boyutlu ağ yapısı olarak tanımlanmaktadır. Sol-jel işlemi, bir solun hazırlanması ve ardından bir jel oluşumu aşamaları için inorganik veya metal organik başlatıcıların kullanılmasını içerir. İnorganik veya metal organik başlatıcılar, hidrolize edilirken, aynı anda kolloidlerin oluşmasıyla bir kondenzasyon veya polimerizasyon

reaksiyonu meydana gelir. Bu işlem, van der Waals'ın çekici kuvvetleri veya reaksiyona girmemiş gruplar arasında bağ oluşumu ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde iki temel madde vardır; (i) Kısmen hidrolize edilmiş türlerin üç boyutlu polimerik ağa yoğunlaşması (kondenzasyon) nedeniyle bir jel oluşur. (ii) Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarından biri veya ikisini etkileyen parametrelerin, jelin özelliklerini de etkilemesi muhtemeldir.

Metal alkoksit ön başlatıcılarının hidroliz ve kondenzasyon hızı, pH, sıcaklık, karıştırma yöntemi, oksidasyon hızı gibi reaksiyon parametrelerinin kontrolü, gözenek büyüklüğünün, gözenek şeklinin ve gözenekliliğin ayarlanmasını sağlar. Bu parametreler, sol yapısını kontrol edenler ve reaksiyon kinetiğini kontrol edenler olarak ikiye ayrılırlar. Sol yapısını kontrol eden parametreler, asit oranı (asit/alkoksit mol oranı) ve hidroliz oranı (su/alkoksit mol oranı)dır. Reaksiyon kinetiğini kontrol edenler ise sıcaklık, başlatıcı, asit ve suyun konsantrasyonlarıdır. Uygun bir membran üretiminde kullanılacak polimerik solun eldesi için en önemli parametreler; asit oranı ve hidroliz oranıdır. Sol-jel tekniği, polimerik ve kolloidal olarak iki gruba ayrılır. Her iki yöntemde $M(OR)_x$ metal oksit başlatıcısı kullanılır. Burada M metal ve OR (OC_nH_{2n+1}) alkoksi grubudur. İnorganik solların sol-jel işlemi sırasında, kullanılan başlatıcı moleküllere bağlı olarak sollar ve jeller farklı şekilde gelişirler. Jel tabakalarının iki ana yapısı, membran işlemlerinde (kolloidal veya polimerik) kullanılan yöntemlere bağlı olarak oluşurlar. (i) Bunlardan biri, soldaki sterik veya elektrolitik etkilerin jel oluşumunda baskın olduğu fiziksel (koloidal) jellerdir. İşlem sırasında birbirinden ayrı parçacıkların düzenlenme şekli bu tür jelin temel özelliğidir. (ii) İçindeki tepkime hızlarının ve tepkimelerin uzadığı polimerik jeller, jel oluşumu için kritiktir (Topuz 2009).

Silika membranları için kullanılan başlatıcı molekül tetraetilortosilikat (TEOS) tır. Öncelikle alkoksit başlatıcısı hidroliz edilir, daha sonra bunu organik-inorganik polimerlere oksijen köprülerinin oluşturulması yoluyla diğer monomerlerle ve oligomerlerle kondenzasyon reaksiyonu takip eder. Hidroliz derecesi, su miktarına ve katalizörün varlığına bağlıdır, bu durum alkoksi gruplarının hidroksi gruplarıyla kısmen veya tamamen yer değiştirmesine neden olur. Siloksan köprüleri oluşturmak üzere soldan jele geçiş, şekil 2.3'de verilen üç tersinir reaksiyona bölünebilir. İlk basamak, hidroliz ve alkoksitin esterleşme tersinir reaksiyonlarını içerir ve hidroliz ve kondenzasyon hızı

değişkenlerin bir fonksiyonudur. Alkoksitin hidrolizinden sonra, iki tersinir kondenzasyon reaksiyonu oluşabilir; ilk kondenzasyon reaksiyonu bir alkol oluştururken ikinci reaksiyon ise su oluşturur. Kondenzasyon reaksiyonlarının oluşması için alkoksitin komple hidrolizi gerekli değildir. Kondenzasyonun tersi reaksiyonları alkoliz ve hidroliz olarak bilinir.



Şekil 2.3 Sol-jel sentezinde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları (Livage vd. 1988)

2.6 Hidrotermal Kararlılık

Silika membranların hidrotermal kararlılıklarını arttırmak adına son yıllarda yoğun bir çaba bulunmaktadır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan organik-inorganik hibrit silika (organosilika) membranlar mikro-yapı içerisinde oluşan Si-C-C-Si bağları nedeniyle daha fazla hidrofobik özellik gösterdiğinden saf silika membranlara göre daha fazla hidrotermal kararlılık gösterdiği görülmüş, ancak bu yaklaşımla üretilen membranların H_2/CO_2 ve CO_2/CH_4 gibi küçük kinetik çapa sahip gazların ayrımında kullanımının kısıtlı olduğu sonucuna varılmıştır. İkinci bir yaklaşım olarak amorf silika matrisin paketlenme davranışı Co, Nb, Ti(IV) gibi metal/metal oksit kümelerinin yüklenmesiyle kontrol/modifiye edilen membranlarda daha yüksek hidrotermal kararlılık gözlemlenmiş ancak membran gözenek hacimleri azalmıştır. Azalan gözenek hacmi membranlarda

geçirgenlik değerlerinin düşmesine neden olmuştur. En az gözenek hacim azalışı Ti(IV) için gözlenirken membranlarda kimyasal ve hidrotermal kararlılık geliştirilmiştir.

2.7 Gaz Taşınım Mekanizması

Gözenekli membranlarla gaz ayırımında en yüksek permseçicilik, mikrogözenekli olanlarla elde edilir. Oyama vd. (2011), taşıma mekanizmalarının inorganik gözenekli membranlarda gaz geçirgenliğini nasıl düzenlediğini derinlemesine işlemişlerdir. Çizelge 2.2’de, temel olarak silika membranlar için kabul edilmiş farklı taşıma mekanizmaları gösterilmiştir. Mikrogözenekli silika membranlar, seçici membran olarak uygulama alanlarında kullanılmasını kısıtlayan nemli ortamlarda düşük kararlılık gösterir. Fotou vd. (1995) yaptıkları çalışma ile mikrogözenekli silika membranların hidrotermal olarak kararlı olmadığını belirtmişlerdir çünkü 400 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda ve uzun süreli olarak nemli ortama maruz bırakılması yapıda hızlı bir yoğunlaşmaya neden olmuştur. Sonuç olarak gözenek yapısındaki değişiklik hem H₂ geçirgenliği hem de seçiciliğin azalmasına neden olmuştur. Buhar, daha küçük boyutlu gözenekleri doldurmak için büyük gözeneklerin yüzeyi boyunca hareket ederek silikanın yüzey difüzyonunu katalize edebilir.

Çizelge 2.2 Gözenekli malzemelerde gaz taşınım mekanizması ve perm-seçicilikleri (Ghasemzadeh vd. 2019)

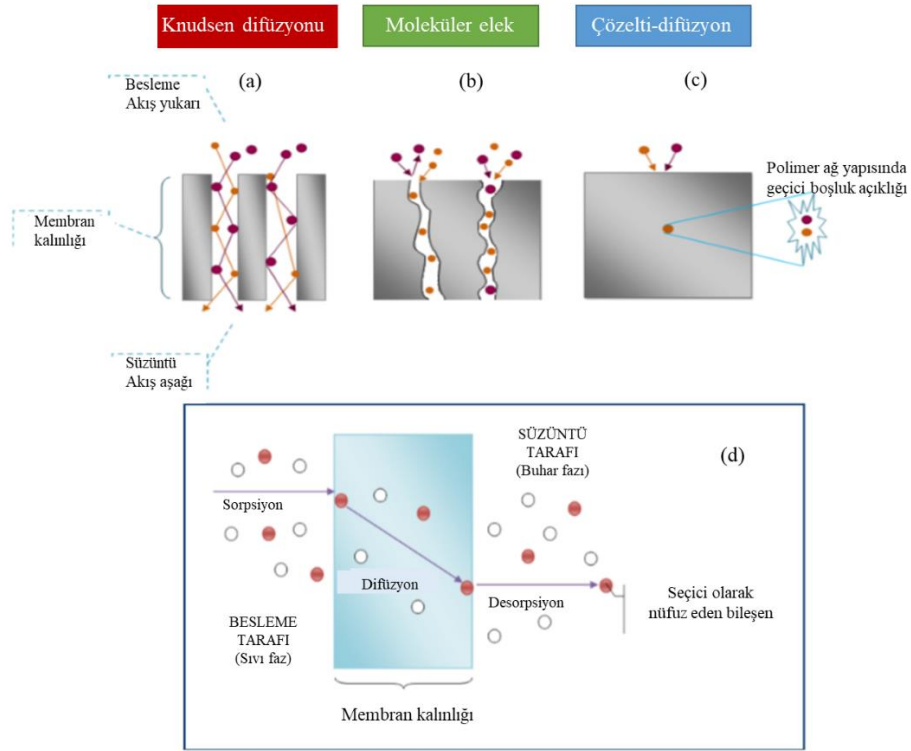
Membran Türü	Taşıma Mekanizması	Perm-seçicilik ($\alpha_{A/B}^*$)
Makrogözenekli > 50 nm	Viskoz akış	1
	Moleküler difüzyon	1
Mezögözenekli, 2-50 nm	Knudsen difüzyonu	$\sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$
	Yüzey difüzyonu	Knudsen değerinden büyük
	Kapiler kondenzasyon, gözenek dolumu	Knudsen değerinden çok büyük
Mikrogözenekli, < 2 nm	Mikrogözenek difüzyonu	Knudsen değerinden çok büyük

(*) $\alpha_{A/B}$, A ve B bileşenlerinin gaz geçirgenliklerinin oranı olan perm-seçicilik olarak tanımlanmıştır. Knudsen difüzyon mekanizmasına göre bu durum, A ve B bileşenlerinin molekül ağırlıklarının (M_A ve M_B) oranının tersinin karekökü olarak ifade edilmiştir.

Gözenekli membranlarda gaz taşınım işlemi birkaç mekanizma yoluyla gerçekleşebilir. Bu mekanizmalar, gözenek çapına ve nüfuz eden moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözenek boyutu azaldıkça uygulanabilir mekanizmalar, Hagen-Pouisselle akışı, Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, gaz dönüşüm mekanizması ve son olarak katı hal difüzyonudur. Hagen-Pouisselle mekanizması, gözenek çapı, moleküllerin ortalama serbest yoluna kıyasla daha büyük olduğunda ve büyük gözenekler boyunca gerçekleşen taşınım, yığın akışkan akışı ile gerçekleştiğinde etkilidir. Knudsen difüzyonu, gözenek çapı (d_p), gaz moleküllerinin ortalama serbest yolundan (λ) küçük olduğu zaman gerçekleşir. Bu rejimde çarpışmalar, gaz molekülleri arasında değil, esasen gaz molekülleri ile gözenek duvarı arasında gerçekleşir. Çarpışmalar esnektir bu yüzden geri tepme yönü rastgele olmasına rağmen moleküllerin yüzeyle etkileşime girme eğilimleri yoktur. Knudsen difüzyon hızı (yayınırlığı), gaz kinetik hızı ve membranların bağlantılı olduğu geometrik parametrelerle elde edilir. Knudsen difüzyonuyla gaz taşınımı, adsorpsiyon içermeyen gaz halinde meydana gelir, çünkü yayılan moleküller ile gözenek duvarı arasındaki etkileşim çok küçüktür. Gaz molekülleri, yüzey potansiyel alanından kaçamadıklarında, yüzey difüzyonu düşük sıcaklıklarda meydana gelir, çünkü iç yüzey ile gaz molekülleri arasındaki etkileşim kinetik enerjilerine nazaran daha güçlü hale gelir.

Bu mekanizma, gözenek hacmine kıyasla nispeten yüksek yüzey alanı oranı nedeniyle küçük gözeneklerde önem kazanmaktadır. Yüzey difüzyon mekanizmasında, gaz molekülleri, gözenek girişindeki membranın yüzeyine adsorbe olur, membran boyunca yayılır ve gözenek çıkışında desorbe olur. Gaz dönüşüm mekanizması, yayılan gaz molekülleri, yüzey potansiyelinden kaçmak için yeterli kinetik enerjiye sahip olduklarında, ancak bunu diğer tarafta bir gözenek duvarı olduğundan dolayı kolayca yapamadıklarında ve küçük gözenek boyutlarında meydana gelir. Bunu göz önüne alarak, Knudsen difüzyon modelinin ve yüzey difüzyon modelinin bir kombinasyonu olan bu mekanizma, aktifleştirilmiş Knudsen difüzyon modeli veya gaz-translasyonel modeli olarak adlandırılmıştır. Hem yüzey difüzyonu hem de gaz dönüşüm mekanizmasının yüzeyle etkileşimi vardır ve bu yüzden yüzey akış mekanizmaları olarak kabul edilirler. Katı hal difüzyonu, gaz molekülünün membran malzemesi ile güçlü bir şekilde etkileşime girdiği ve çözünürlüğünün dikkate alınması gereken gözenek büyüklüğündeki azalma ile gerçekleşir.

Çözelti-difüzyon işlemi, gözeneksiz membranlarda taşınım işlemi için gerekli olan en yaygın mekanizmadır (Şekil 2.4). Genellikle homojen bir membran boyunca bir bileşen geçirgenliği, birbirine bağlı beş temel işlemde oluşmaktadır. (1) Çözünen moleküller ilk olarak, membranın besleme tarafındaki besleme fazının sıvı filmi veya gaz filmi boyunca taşınmalı veya yayılmalıdır; (2) Çözünen moleküllerin membranın akış yukarı yüzeyine doğru çözümü; (3) çözünmüş türlerin membran ağ yapısı boyunca difüzyonu meydana gelir; (4) çözünen moleküllerinin, membranın akış aşağı tarafındaki (süzüntü tarafı) desorpsiyonu; ve (5) süzüntü fazın sınır tabakası boyunca difüzyon. Sıvı ve membran fazları arasında önemsiz bir kütle transfer direnci olduğu zaman, birinci ve beşinci adımlar atlanabilir. Bu varsayım, membranların her iki tarafındaki sıvı fazlarında yüksek akış hızlarına sahip gaz geçirgenliği veya sıvı geçirgenliği için geçerlidir (Vrentas ve Vrentas 2002).



Şekil 2.4 Gaz taşınım mekanizmaları; (a) Knudsen difüzyonu, (b) Moleküler elek, (c) Çözelti-difüzyon, (d) Çözelti-difüzyon ile kütle aktarımının detaylı incelenmesi (Sridhar vd. 2014)

2.8 Kaynak Özetleri

Tez çalışması kapsamında hibrit organik-inorganik silika membranlar hakkında daha detaylı bilgi edinmek için literatür araştırması yapılmış ve yararlanılan kaynaklardan bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

1998 yılında Science dergisinde yayınlanan de Vos ve Verweij'in yaptığı çalışma kapsamında silika membranların hidrotermal kararlılığı ve gaz ayırma özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Silika membran üretimi, özellikle de temiz oda tekniklerinin kullanımı ile ilgili proses iyileştirmeleri ile saptanabilir mezoskopik kusurlar olmaksızın önemli ölçüde geliştirilmiş taşınım özelliklerine yol açmıştır. TEOS başlatıcısı kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırlanan silika sol, destek üzerine kaplanmış ve kurutulmuştur. Ardından 400 °C ve 600 °C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmuştur. 200 °C ölçüm sıcaklığında gaz geçirgenlik ölçümü yapılmıştır. 400°C'de kalsine edilen

membran 30 nm kalınlığında olup 200 °C’de H₂ geçirgenliği 2x10⁻⁶ mol/m² s Pa olarak ölçülmüştür ve CH₄ geçirgenliği ise 500 kat daha küçük çıkmıştır. 600 °C’de kalsine edilen membranda ise saptanabilir bir CH₄ geçirgenliği elde edilememiş olup 200 °C’de H₂ geçirgenliği 5x10⁻⁷ mol/m² s Pa olarak ölçülmüştür. 400 °C’de kalsine edilen membranın 200 °C ölçüm sıcaklığında H₂/CO₂ seçicilik değeri 7,5 olarak elde edilmişken ısıtılma sıcaklığı 600 °C’ye yükseldiğinde aynı ölçüm sıcaklığında bu değer 71 olarak elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttığında silika yüzeyindeki hidroksil sayısında azalma olur. Hidroksil miktarının azalması, membranın daha hidrofobik olmasını sağlar, bu da daha düşük bir yüzey işgali ve dolayısıyla daha düşük CO₂ geçirgenliği ile sonuçlanabilir. Bu sonuçlar, silika membranların H₂ ve doğal gazın arıtılması aynı zamanda CO₂’nin seçici olarak uzaklaştırılması gibi endüstriyel uygulamalarına yönelik önemli bir adımı belirtir.

De Vos vd. (1999) yaptıkları çalışmada silika mikroyapısına metil gruplarının eklenmesiyle mikrogözenekli silika membranlarının yüzey ve mikroyapısal özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği ve hidrofobikliği arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır. De Vos ve Verweij’in (1998) daha önce yaptıkları çalışmada hidrofobik silika membranların hazırlanış ve özelliklerini anlatmışlardır. Bu membranlar, H₂, CO₂, N₂, O₂ ve CH₄ gibi küçük kinetik çapa sahip gazlar için yüksek geçirgenlik değerleri göstermiş olup SF₆, C₃H₈ ve i-C₄H₁₀ gibi büyük alkan gruplarıyla 20±50 seçicilik değerleri göstermişlerdir. Bu membranlar, gamma membranların silika sol içerisine kaplanması, ardından kurutulması ve kalsine edilmesi ile elde edilmiştir. Membranların hidrofobik yapısı asit katalizli hidroliz ve TEOS (Tetraetilortosilikat) kondenzasyonu ile hazırlanmış sola MTES (Metiltrietoksisilan) eklenmesi sonucunda elde edilmiştir. Çift silika tabakası kalınlığı 60 nm olup gözenek çapı 0,7 nm dir. Bu membranlar, son teknoloji ürünü olan silika membranlara göre 10 kat daha hidrofobik olup bu özellik, membranların nemli akış proses uygulamalarına daha uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca N₂ ve O₂ gazlarının yüksek geçirgenlik değerleri (sırasıyla 4x10⁻⁷ ve 7x10⁻⁷ mol/m² s Pa), büyük safsızlık içeren moleküllerin moleküler eleme etkileri tarafından engellendiği özel hava arıtım uygulamalarına da bakış açısı getirmiştir.

Topuz ve Çiftçioğlu (2010) yaptıkları çalışmada polimerik ve kolloidal böhmit sollarını sol-jel prosesiyle ve kontrollü hidroliz/kondenzasyon reaksiyonları yardımıyla hazırlamışlardır. Hazırlanan kolloidal solların parçacık boyutları proses parametrelerine bağlı olarak 12-25 nm arasında değişmekte ve polimerik solların parçacık boyutları ise yaklaşık 2 nm olarak bulunmuştur. Mezogözenekli kolloidal membranlara göre ısıl işlem görmüş polimerik membranların mikro-gözeneklilik içeriğinde önemli bir artış olması, kontrollü gözenek yapılarına sahip termal olarak kararlı mikro gözenekli alümina membranlarının tasarımını mümkün kılabılır. 600-800 °C aralığındaki faz yapısı değişimi, amorf ağ yapısında gamma alümina kristalleşmesinin yaklaşık 800 °C'de başladığını göstermiştir. Bu durum, gözenek yapısı kararlılığının, polimerik alüminadan türetilmiş desteksiz membranlarda nispeten yüksek sıcaklığa kadar işlenerek arttırılabileceğini göstermiştir. İki ve üç kat kaplanan kolloidal alümina membranlarının geçirgenlik değerlerinin basınçtan bağımsız olduğu gözlemlenmiştir ki bu da baskın gaz taşıma mekanizmasının bu yapılarda Knudsen yayılımı olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu durum kolloidal membranların BJH gözenek boyutunun 2,8 nm olmasıyla da desteklenmiştir. Kalınlıkları yaklaşık 300 nm olan polimerik alümina membranlarının Knudsen difüzyon eşitliğinden türetilen gaz geçirgenlik değerlerinin deneysel olarak elde edilen geçirgenlik değerlerine çok yakın olduğu sonucuna varılmıştır.

Moriyama vd. (2018) hazırladıkları BTESE kökenli membranların performanslarını geliştirmek için sol hazırlarken asit molar oranını değiştirmişler ve bu değişimin sol-jel prosesi sırasında gözenek oluşum mekanizmasına olan etkisini araştırmışlardır. Asit oranı= 10^{-4} - 10^0 olan BTESE-kökenli sollar hazırlanmış ve bu değişimin ağ yapısına olan etkisi FTIR, NMR (Nükleer Manyetik Rezonans), N₂ adsorpsiyon ve PAL (Pozitron Yok etme Süresi) ölçümleriyle değerlendirilmiştir. FTIR ve NMR analizleriyle jellerin kimyasal yapısı karakterize edilmiş ve yüksek silanol grup sayısı olan sollar (Asit oranı= 10^{-2}) için kalsinasyon işleminde kondenzasyonda önemli derecede artış gözlemlenmişlerdir. Kalsine edilen membranların gözenek yapısı N₂ adsorpsiyon ve PAL ölçümleriyle karakterize edilmiş ve asit oranı 10^{-2} olan kalsine edilmiş membranın bu ısıl işlem sırasında oluşmuş çok sayıda küçük gözeneklere sahip olduğunu anlamışlardır. Tek gaz geçirgenlik ölçümleri ile yüksek H₂ geçirgenliği ($5-9 \times 10^{-7}$ mol/m² s Pa) ve H₂/CF₄ seçiciliği (700-20000) değerlerine ulaşmışlardır. Gaz permseicilikleri (He/H₂, H₂/N₂ ve

H₂/CF₄) asit oranı 10⁻² olan membranda en yüksek değeri göstermiştir ve bu durum kalsine edilmemiş jellerin fazla sayıda silanol grubu içerdiğini aynı zamanda ısıl işlem sırasında silanol gruplarının kondenzasyonu ile oluşan küçük gözeneklerin oluştuğunu doğrulamıştır.

Sol-jel yöntemi ile türetilmiş silikanın organik grup ile birleşmesi, malzemenin hem yapısında hem de özelliklerinde önemli ölçüde değişikliğe neden olmaktadır. Kappert vd. (2014) yaptıkları çalışma ile kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi, pre-eksponansiyel sabit ve reaksiyon modelleri), silika ve organosilika membranların ısıl işlemi sırasında oluşan dehidrasyon, dehidroksilasyon ve dekompozisyon reaksiyonları ile oluşan kütle kaybı verileri ile belirlendiğini tespit etmişlerdir. Silika için, reaksiyon atmosferinin (inert veya termo-oksidatif) malzemenin yoğunlaşması ile ilişkili olan dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonlarının reaksiyon hızı üzerinde hiçbir etkisi olmadığı sonucuna ulaşmışlardır. İnert atmosfer altında, organik kısım etkilenmeden tam dehidrasyona ulaşılabilir. Organosilikanın tam dehidroksilasyonunun sağlanması pratik olarak imkansızdır çünkü dekompozisyon yaygın olarak kullanılan kalsinasyon sıcaklıklarında kendini gösterir. Bu, hibrit malzemeler için gerekli olan ısıl işlem programının tasarlanması gerektiğini gösterir. Isıl işlemin optimize edilmesine yardımcı olmak için, çok sayıda sıcaklık programı altında dehidrasyon, dehidroksilasyon ve ayrışma reaksiyonlarının derecesini belirlemede kullanılabilen bir tahmin modeli geliştirilmiştir.

Pervaporasyon, iki veya daha fazla sıvı bileşenin, bir membran boyunca farklı difüzyon hızlarına dayanan membran ayırma sürecidir (Baker ve Low 2015). Besleme sıvı fazında membran yüzeyi ile temas ederken membranın süzüntü kısmı buhar fazında elde edilir. Pervaporasyon işlemi sırasında sıvı fazdan buhar faza faz değişimi meydana gelir. Membrandan geçişi sağlayan itici kuvvet, süzüntü kısmındaki düşük buhar basıncıdır. Pervaporasyon sürecinin kullanımı, azeotrop, kaynama noktaları birbirine yakın ve seyreltik karışımların ayrılmasında avantajlıdır (Bowen vd. 2004).

Pervaporasyon, çözücülerin ve diğer uçucu organiklerin dehidrasyonunda, etanol veya metanolün ayrılması gibi organik/organik ayrımlarında ve atık su arıtılmasında kullanılabilir (Boddeker ve Bengston 1991).

Pervaporasyon işleminin özellikleri şunları içerir:

1. Düşük enerji tüketimi
2. Herhangi bir sürükleyiciye ihtiyaç yoktur, kirlenme yoktur.
3. Süzüntü çalışma koşullarında uçucu olmalıdır.
4. Ayırma işlemi, buhar / sıvı dengesinden bağımsızdır.

Paradis vd. (2013) yaptıkları çalışmada alkil gruplarının varlığının organik-inorganik hibrit silika membranlarının performansları üzerindeki etkisini incelemişlerdir. 1,2-bis (trietoksisilil) etan (BTESE) türevli membranlara farklı R-trietoksisilanların katılmasıyla eğilimin, hidrofiliten hidrofobik hale getirilebildiğini düşünmüşlerdir. Membranın ayırma özelliklerinin, R-grubunun uzunluğuna bağlı olduğu bulunmuştur. Gaz geçirgenliği ölçümleri, moleküler eleme özelliklerini ve daha uzun R gruplarına yönelik CO₂ için geliştirilmiş bir eğilim göstermiştir. BTESE ile karıştırılmış bir dizi alkiltrietoksisilan (RTES) başlatıcılarına dayanan ilk hidrofobik hibrit silika membranlarını geliştirmişler ve karakterize etmişlerdir. R gruplarının uzunluğundaki artış, gaz geçirgenlik ölçümlerinde membranların moleküler eleme özelliklerinin kademeli olarak azalmasına ve hidrofobikliklerinin artmasına neden olmuştur. Pervaporasyon ile ağırlıkça %5/95 n-bütanol/su karışımlarının dehidrasyonu, daha uzun R grupları için daha yüksek membran hidrofobikliğinin, suya karşı çok daha düşük bir ayırma faktörü ile sonuçlandığını açıkça göstermiştir. Paralel olarak, membranlar ağırlıkça %5/95 n-BuOH/su karışımlarının pervaporasyonunda butanol için daha yüksek bir eğilim göstermiştir. Bu ilk hidrofobik hibrit silika membranı, kararlı, şişmeyen hidrofobik pervaporasyon membranlarının geliştirilmesine yönelik yeni bir atılım olmuştur.

Castricum vd. (2011) yaptıkları çalışmada organik bağlayıcı grubun boyut, esneklik, şekil ve elektronik yapısını ayarlayarak hibrit silika membranlarının ayırma performanslarına

olan etkisini raporlamışlardır. Farklı reaktivitelere sahip köprülü silseskioksan başlatıcılarından nanogözenekli membranların sentezlenmesi için tek bir prosedür uygulanmıştır. Kısa alkilen (CH_2 ve C_2H_4) bağlayıcı gruplarına sahip membranlar, moleküler boyuttaki farklılıklarla ilişkili olarak yüksek H_2/N_2 seçicilikleri göstermişlerdir. Membranda adsorpsiyon eğilimine bağlı olarak en yüksek CO_2/H_2 seçiciliği, daha uzun alkilen (C_8H_{16}) ve aril grupları için elde edilmiştir. Uzun esnek alkilen köprülere sahip membranlar, hidrofobik bir yüzeye sahiptir ve güçlü bir şekilde sıcaklığa bağlı moleküler taşımanın yanı sıra, organik polimer benzeri özelliklerin bir göstergesi olan pervaporasyon işleminde yüksek bir n-butanol akışı göstermişlerdir. Köprüleme grubunun çok yönlülüğü, hibrit silika membranlarının nanoyapısını ve eğilimini ayarlamak, ayrıca belirli ayırıştırma zorluklarına karşı performansı optimize etmek için geniş bir araç kutusu sunar. Bu, karbon yakalama ve biyoyakıt üretimi gibi endüstriyel uygulamalar için mükemmel beklentiler sağlar.

Kanezashi vd. (2010) yaptıkları çalışma ile Si-C-C-Si bağı içeren bis (trietoksisil) etan silika başlatıcısını kullanarak serbest ağ yapısına sahip hibrit organik-inorganik silika membranlar hazırlamışlardır. Silika başlatıcı moleküllerinin amorf ağ yapısına olan etkisini incelemek üzere hibrit silika membranların tek gaz geçirgenlik ve iki-bileşenli gaz ayırım özellikleri incelenmiştir. Tek gaz geçirgenliğinden de anlaşılan gözenek boyutu dağılımı, BTESE'den türetilen silika membranların, TEOS'tan türetilmiş silika membranlarına kıyasla daha gevşek amorf yapılara sahip olduğunu göstermiştir. Örneğin, BTESE-bazlı silika membranları, yüksek H_2 geçirgenliği ($0,2-1 \times 10^{-5}$ mol/m² s Pa), yüksek H_2/SF_6 permseçiciliği (1000-25500) ve düşük H_2/N_2 permseçiciliği (~ 20) göstermiştir. BTESE- bazlı silika membranları için He ve SF_6 iki-bileşenli gaz ayırımı, zeolit membranlar için önerilmiş SF_6 moleküllerinin şişme etkisinin amorf silika membranlarında gözlenmediği ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada hidrotermal kararlılık da, bir buhar atmosferi altında gaz geçirme süresinin belirlenmesiyle değerlendirilmiş olup BTESE-kökenli silika membranlarının amorf ağ yapısındaki Si-C-C-Si bağlarından dolayı yüksek hidrotermal kararlılığa sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Dral vd. (2018) Journal of Membran Science dergisinde yayınlanan çalışmalarında 1,2-bis (trietoksisil) etan (BTESE) kaynaklı membranı, toz ve filmleri in-situ sentezlenmiş

HCl gazına maruz bırakarak hava veya azot atmosferinde 150-300°C sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Film kalınlığı, ağ kondenzasyonu, kimyasal bütünlük ve mikrogözenek yapısı XRD, NMR, FTIR ve gaz geçirgenlikleri ile belirlenmiştir. HCl ile işleme tabi tutma, ağırlıklı olarak, iteratif bağ kırılması ve iyileştirme yoluyla ağ optimizasyonunu mümkün kılan, hidrolizi katalize etmiştir. Ağ büzülmesi, en küçük gözeneklerin genişletilmesi veya açılması ve genel gözenek yapısının yoğunlaştırılması hızlandırılırken, etilen köprüler bozulmadan kalmıştır. Dral vd. (2018) malzeme evriminin ulaştığı ivmelenmeyi, iteratif hidrolizi ve yoğunlaşmayı, moleküler elek membranlarının uzun süreli mikrogözenek stabilitesini arttırmak adına umut verici bir yaklaşım olarak değerlendirmişlerdir.

Mikrogözenekli membranlar, enerji tasarruflu moleküler ayırma uygulamaları için umut verici bir seçenektir. Membran malzemesinin uzun süreli hidrotermal kararlılığı, birçok endüstriyel işlem için çok önemlidir. Kreiter vd. (2011) Journal of Sol-Gel Science and Technology dergisinde yayınlanan çalışmalarında, silika kökenli membranlar ve onların hidrotermal kararlılıklarına değinmişlerdir. Bunu takiben, etan, metan, propan ve benzen köprü gruplarına sahip α,ω -bis(trietoksil) başlatıcıları kullanılarak bir dizi organik-inorganik hibrit silika solların geliştirilmesi anlatılmıştır. En umut verici sollar kullanılarak membranlar hazırlanmış ve değişik sol parametreleri ile yüksek verimde seçicilik elde edilmeye çalışılmıştır. Bu organik-inorganik hibrit silika membranları, pervaporasyon ile alkollerin suyunun giderilmesinde kullanılmıştır. Ayırma faktörleri etanol/su karışımları için 200'e kadar, metanol/su karışımları için ise 23'e kadar bulunmuştur. Çizelge 2.3'de görüldüğü üzere en kısa köprü grupları için H_2/N_2 permseçiciliği en fazla 20,7'ye kadar değişmiştir. Vente vd. organik köprü grubu uzunluğunun gözenek boyut dağılımı ve membran seçiciliği üzerinde net bir etkisi olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Çizelge 2.3 200 °C’de ölçümü yapılan BTESM, BTESE ve BTESE/MTES membranlarına ait H₂’nin diğer gazlarla olan seçicilik değerleri

Gaz çifti	BTESM	BTESE	BTESE/MTES
H ₂ /N ₂	20,7	15,3	3,5
H ₂ /CO ₂	2	1,9	1,4
H ₂ /CH ₄	9	7,1	2,3

Mikrogözenekli organosilika membranların mükemmel hidrotermal kararlılık ve H₂/CO₂ ayırımına sahip olduğu kanıtlanmış olmasına rağmen endüstriyel uygulamaların permseçicilik ihtiyaçlarını karşılamak zordur. Song vd. (2017) yaptıkları çalışma doğrultusunda 1,2-bis (trietoksisilil) etan (BTESE) kökenli organosilika membranların mikroyapıları, kalsinasyon sıcaklığı (T_c), ısıtma oranı (r) ve kalış süresi (t) dahil olmak üzere kalsinasyon parametrelerinin ayarlanması ile uygun hale getirilmiştir. BTESE-kökenli destekli membranlar farklı kalsinasyon koşulları altında hazırlanmış ve kalsinasyon parametrelerinin organosilika gözenek yapıları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Hazırlanan 4 farklı BTESE kökenli destekli ve destekli membranların gözenek yapıları ve H₂/CO₂ ayırma performansı üzerine çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 400 °C’de sıcaklıkta ve yavaş kalsinasyon prosesinde (r =0,5 °C/dk, t=180 dk) kalsine edilen organosilika membran, orta derecede bir H₂/CO₂ seçicilik değeri (9,47) göstermiştir. Isıtma oranı ve kalma süresi sabit kalmak koşuluyla sıcaklık 600°C’ye çıkarıldığında H₂/CO₂ seçiciliği önemli oranda artarken (36,4’e kadar) H₂ geçirgenliği 2,92x10⁻⁷’den 1,62x10⁻⁸ mol/m² s Pa’a düşmüştür. 600 °C’de hızlı kalsinasyon programında (r =10 °C/dk, t=5 dk) kalsine edilen organosilika membranın H₂ geçirgenliği ise 4,61x10⁻⁸ mol/m² s Pa ve H₂/CO₂ seçiciliği 17,5 olarak elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta ve uzun süreli kalsinasyon programında kalsine edilen organosilika membranlardaki organik köprü grubu bozulurken, hızlı kalsinasyon programında ise daha az bir bozulma ile karşılaşmıştır. Böylece organosilikadaki organik köprü gruplarının kalsinasyon koşullarına karşı hassas olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca organik köprü grubu miktarının, organosilika membranlarının gözenek yapılarıyla ilişkili olduğu gözlenmiş ve bu ilişkinin sonucu olarak organik köprü grubu miktarının fazla olması durumunda daha gözenekli bir yapıya dolayısıyla daha yüksek H₂ geçirgenlik sonuçlarına varılmıştır.

Sol-jel yöntemi yoluyla sentezlenen mikrogözenekli organosilika membranların hidrotermal kararlılığını artırmak için son zamanlarda pek çok araştırma yürütülmektedir. Bunlardan birkaçı olarak amorf silika ağ yapısının metal veya geçiş metali iyonlarının katılmasıyla modifiye edilmesi (Ni, Co, Mg, Al, Zr, Ti, Fe, Nb vb.), yapıyı daha hidrofobik hale getirmek için fonksiyonel metil gruplarının (-CH₃) silika ağ yapısına dağıtılması, başlatıcı alkoksit kaynağı olarak tetraortosilikat (TEOS)'un yanında geçiş metali alkoksitleri veya köprülü bis-sil başlatıcılarının alternatif olarak kullanılması gösterilebilir. Boffa vd. (2008), mikrogözenekli niyoby-silika membranlarının hidrotermal kararlılığını araştırmış ve silika membranlarla karşılaştırmıştır. Yapılan çalışmada membranlara, 150 °C ve 200 °C'de 70 saat boyunca hidrotermal işlem uygulanmıştır. Hidrotermal işlem öncesi ve sonrasında gerçekleşen gözenek yapısındaki değişiklik tek gaz ölçüm deneyleri ve nanopermoporometre ile incelenmiştir. Niyoby-silika membranının hidrotermal kararlılığının silikaninkinden daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak ise niyoby iyonlarının silika ağ yapısıyla birleşmesi olduğu düşünülmüştür. 200 °C'de gerçekleşen hidrotermal işlem sonrasında niyoby-silika membranının H₂ geçirgenliği %32 azalırken, silikanın H₂ geçirgenliği ise %73 azalmıştır. Silika membranlara uygulanan nanopermoporometre deneyleri tek gaz geçirgenlik ölçüm sonuçlarıyla nitel olarak uyumlu bulunmuştur.

Hibrit organik-inorganik membranlar, mükemmel hidrotermal kararlılıklarından dolayı gaz ayırma uygulamaları için önemli adaylardır ancak bu membranlar şimdiye kadar H₂/CO₂ ayırımı için yeterli düzeyde ayırma performansı gösterememişlerdir. Ten Hove vd. (2015) zirkonyum katkılı hibrit organosilika membranlar hazırlamışlar ve metal katkısı olmayan hibrit silika membranlara göre daha gelişmiş H₂/CO₂ ayırma performansı gözlemişlerdir. Zirkonyum katkılı BTESE membranları sol-jel yöntemiyle hazırlanmış ve zirkonyum kaynağı olarak zirkonil nitrat kullanılmıştır. Sol reaksiyon koşulları (reaksiyon zamanı ve sıcaklık) optimize edilerek homojen bir sol hazırlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda 25 °C sıcaklıkta hazırlanmış soldan elde edilen membran, azot atmosferi altında 400 °C veya 600 °C'de kalsine edilmiş ve sonra zirkonyuma ait bir pik XRD ile analiz edilememiştir. Zr-BTESE membranların He ve H₂ geçirgenlikleri BTESE membranlarla kıyaslandığında daha düşük olduğu ancak H₂'nin, CO₂, N₂ ve CH₄'le seçicilik değerlerinde artışlar olduğu anlaşılmıştır. Zr-BTESE membranının H₂

geçirgenliği $1,8 \times 10^{-7}$ mol/m² s Pa ve H₂/CO₂, H₂/N₂, H₂/CH₄ seçicilikleri ise sırasıyla 16, 100 ve 400 olarak bulunmuştur.

Song vd. (2016) sol-jel yöntemi ile başarılı zirkonyum katkılı hibrit organosilika membranlar hazırlamışlardır. Hazırlanan membranlara gaz geçirgenlik testleri ve hidrotermal işlem uygulanmıştır. Yapılan araştırmalar doğrultusunda sol parçacık boyutunun membran ağ yapısının oluşumunda önemli rolü olduğu anlaşılmıştır. Küçük parçacık boyutuna sahip olan solların daha yoğun bir yapıya ve daha düşük geçirgenliğe yatkın olduğu görülmüştür. Düşük zirkonyum içeriğine sahip hibrit organosilika membran, yüksek H₂ geçirgenliği ve yüksek H₂/CO₂ seçicilik değerleri göstermiştir. Sol içerisindeki zirkonyum katkısı arttıkça, membran yapısı yoğunlaşmış ve gaz geçirgenlik değerleri azalmıştır. Mükemmel hidrotermal kararlılık, zirkonyumun silika ağ yapısı ile birleşmesi sonunda elde edilmiştir. Bunun nedeninin ise zirkonyum ilavesinden sonra membran yapısının yoğunlaşması ve hidrofobikliğe neden olan hibrit organik-inorganik grupların (-Si-CH₂-CH₂-Si-) varlığının olduğu düşünülmüştür. Song vd. bu çalışma ile membranın malzemesi (parçacık boyutu), yapısı (gözeneklilik ve gözenek boyutu) ve performansı (gaz geçirgenlik ve hidrotermal kararlılık) arasında önemli bir bağ olduğu sonucuna varmışlardır.

Tez kapsamında organosilika membranların hidrotermal kararlılıklarının geliştirilmesi adına membran gözenek ağını H₂/C₃H₈ ayırımına yönelik kontrol ederek ağ yapısına TiO₂ eklenmesi planlanmıştır. Bu amaçla literatürde silika ağ yapısına TiO₂ eklenmesi ile ilgili çalışmalar araştırılmıştır.

Ren vd. (2008) yaptıkları çalışma ile SiO₂-TiO₂ karışık oksitleri, çeşitli analitik yöntemler ve sol-jel yöntemini kullanarak Si-O-Ti bağı, titanyum ve yüzey asiditesi koordinasyonu üzerindeki çeşitli parametrelerin (Ti başlatıcıları, içeriği ve kalsinasyon sıcaklığı) etkisi ile hazırlamışlardır. Elde edilen katıların, büyük ölçüde amorf yapıda olduğu anlaşılmış ve düşük titanyum içerikli yüzeylerde Ti⁺⁴ zenginleştirilmesi ile karakterize edilmiştir. Bununla birlikte, SiO₂ ağ yapısına %50 (mol)'den fazla Ti⁺⁴ eklenmesi kristal anatazın önemli derecede faz ayırımına neden olmuştur. Ti⁺⁴ atomları, 10'dan yüksek Si/Ti oranları ile tetrahedral olarak koordine edilmiş ve titanyum içeriğinde daha fazla artışla

birlikte silika ağ yapısında yavaş yavaş oktahedral pozisyonlara girmiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılan işlemlerin, Si-O-Ti bağlarını kırabildiği ve hidroksil gruplarını elimine ederek, asit alanı yoğunluğunda bir azalmaya neden olabildiği sonucuna varılmıştır.

Davis ve Liu (1997)'nin araştırma grubu 1990'lar boyunca çok çeşitli amorf silika titanya karışık oksitlerin mikroyapısal özelliklerini ve katalitik reaktivitesini ayrıntılı olarak araştırmış ve bu çalışma, yapılan araştırmaların çoğunu özetlemiştir. Sentez yöntemlerindeki değişikliklerin, atomik seviyedeki bileşen karıştırmanın homojenliğini büyük ölçüde etkileyebildiğini incelemiştir. Ti^{+4} ve Si^{+4} alkoksit başlatıcıları aynı oranda hidroliz olmadığından ve yoğunlaşmadığından, karışık oksitlerde küçük titanyum yönünden zengin bölgeler oluşabilmiş, hidroliz oranlarının eşitsizliği, daha yavaş tepkimeye giren bileşenin ön-hidroliziyle ya da daha hızlı reaksiyona giren bileşenin karmaşıklaştırılmasıyla kısmen hafifletilebilmiştir. Bununla birlikte, hazırlanma prosedüründen bağımsız olarak, alkoksit türevli karışık oksitlerin karakterizasyon sonuçları oldukça tutarlı bulunmuştur. Titanyum açısından zengin karışık oksitler, tercihen yüzeyde bulunan silikaya sahip olma eğilimindedir. -4 koordineli Si^{+4} ve -6 (veya -5) koordineli Ti^{+4} 'un atomik seviyedeki karışımından kaynaklanan yük dengesizliği, saf oksit yüzeylerinden herhangi birinde bulunmayan yeni, katalitik olarak aktif, asit bölgeleri oluşturur. Silika bakımından zengin karışık oksitler, çok sayıda titanyum atomunun, normal olarak silikon tarafından işgal edilen tetrahedral bölgelere yerleştirilmesinden ötürü çok daha az asidiktir, bu nedenle Ti^{+4} bakımından zengin karışık oksitlerin asitliğinden sorumlu olan yük dengesizliğini ortadan kaldırır. Silikada tetrahedral olarak koordine edilmiş Ti^{+4} atomlarının izolasyonu, alken epoksidasyon reaksiyonlarının aktivitesi ve seçiciliği ile ilişkilidir, bu da bu atomların oksidasyon için aktif bölgeler olduğunu gösterir. Açıkça, bileşen karıştırmanın homojenliğini etkileyen sentez yönteminin, nihai katalitik malzemelerin yüzey karakterini belirlemede çok önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- 1) Gözenekli α -Al₂O₃ desteklerin hazırlanması ve karakterizasyonu
- 2) Sol-jel yöntemi ile kararlı böhmit ve hibrit organik-inorganik solların hazırlanması ve karakterizasyonu
- 3) Daldırma-çıkarma yöntemi ile membranların hazırlanması ve morfolojilerinin belirlenmesi
- 4) Membran performansının belirlenmesi

3.1 Malzemeler

Organik-inorganik sol ve membranların hazırlanmasında kullanılan kimyasalların özellikleri çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Sol ve membran hazırlanmasında kullanılan kimyasal malzemelerin özellikleri

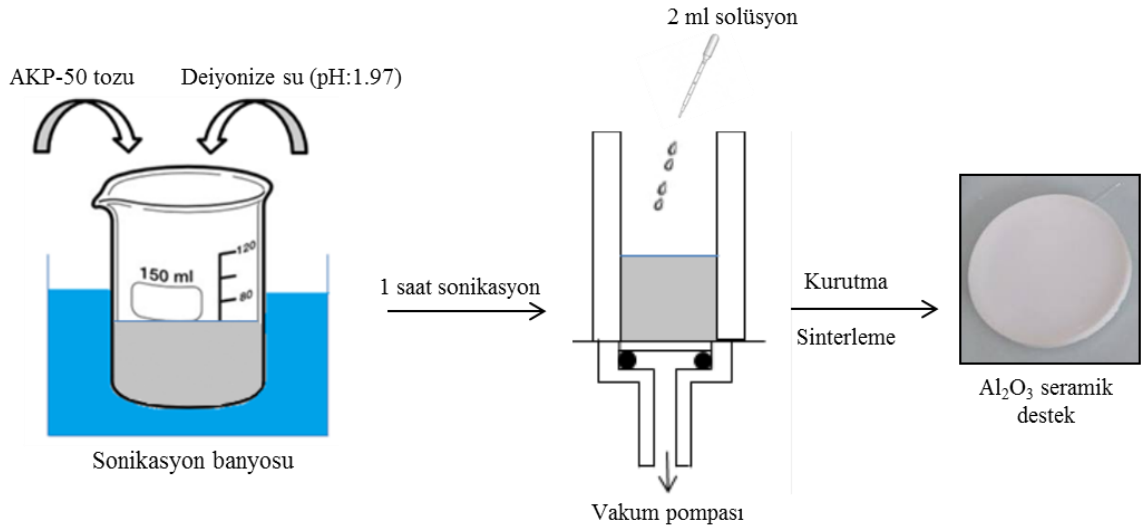
Malzemeler	Özellikler
1,2-Bis(trietoks)silylan (BTESE) (C ₁₄ H ₃₄ O ₆ Si ₂)	% 97, M=354,6, d=0,957 g/cm ³ (ABCR)
Alüminyum izopropoksit ([(CH ₃) ₂ CHO] ₃ Al)	% 98, M=204,2, d=1,035 g/cm ³ (Aldrich)
Tetraetilortosilikat (TEOS) (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si)	% 98, M=208,3, d=0,934 g/cm ³ (Aldrich)
Metiltrietoksilsilan (MTES) (CH ₃ Si(OCH ₂ CH ₃) ₃)	% 98, M=178,3, d=0,897 g/cm ³ (Alfa Aesar)
Titanyum izopropoksit (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	% 97, M= 284,2, d=0,96 g/cm ³ (Aldrich)
Etil alkol (EtOH) (C ₂ H ₆ O)	% 99,99, M=46,07, d=0,79 g/cm ³ (Isolab)
Nitrik Asit (HNO ₃)	% 70, M=63,01, d=1,41 g/cm ³ (Aldrich)
Asetil-aseton (C ₅ H ₈ O ₂)	%99, M=100,12, d=0,972-0,974 g/cm ³ (Merck)
Alümina tozu (α -Al ₂ O ₃)	% 99,99, BET=10,3 m ² /g-Sumitomo (AKP-50)
Alümina tozu (α -Al ₂ O ₃)	% 99,99, BET=6 m ² /g, Baikowski (CR-6)
Polivinilalkol (PVA) ([-CH ₂ CHOH-] _n)	% 80, M=9000-10000 (Aldrich)

3.2 Gözenekli α -Al₂O₃ Desteklerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

2 mm kalınlığında 21 mm çapa sahip disk şeklinde makro gözenekli seramik destekler hazırlamak için α - Al₂O₃ toz kullanılmıştır. Kullanılan AKP-50 (Sumitomo Chemical Company) ve CR-6 (Baikowski) tozlarının parçacık büyüklükleri sırasıyla 200 nm ve 400 nm olup BET yüzey alanları ise 10,3 ve 6 m²/g'dır.

Vakum yardımcı filtrasyon tekniği ile üretilen makro gözenekli seramik destekler için öncelikle elektrostatik olarak kararlı süspansiyon hazırlanmıştır. Al₂O₃ taneciklerinin pozitif olarak yüklenmesi ve taneciklerin itme kuvvetlerinin maksimum tutulması için Al₂O₃ tozu pH değeri 1,44 M nitrik asit ile yaklaşık 1,97'ye ayarlanmış deiyonize suda dağıtılmıştır (Cesarano ve Aksay 1988). Hacimce % 20 Al₂O₃ tozu içeren süspansiyona, ultrasonik banyoda 1 saat tutulduktan sonra ultrasonik tip ile % 30 genlik değerinde her 5 saniyede 3 saniye çalışma programı kullanılarak, 10 dakika süresince ultrasonik dağıtma işlemi uygulanmıştır (Sonics Vibra-Cell VCX 500, 500 watt, 0,250'' prop). 1 µm gözeneklere sahip paslanmaz çelik filtre ile filtrelendikten sonra hava kabarcıklarının giderilmesi için süspansiyona gram toz başına 3 µL n-oktanol eklenmiştir. Ultrasonik tip uygulaması sırasında oluşabilecek mikro kabarcıklardan kurtulmak için süspansiyon degaz modunda çalışan ultrasonik banyoda 90 dakika tutulmuştur.

Gözenekli desteklerin dökümü için polipropilen silindir kalıplar kullanılmıştır. Bu kalıplar 0,22 µm gözeneklere sahip naylon membranlar üzerine dikey olarak yerleştirilmiştir. Gözenekli destekler -0,6 bar vakum ile her bir destek için 2 ml süspansiyonun filtrelenmesi sonucu elde edilmiştir. Hazırlanan destekler 80°C sıcaklıkta kurutulmuş, ardından AKP-50 tozu ile hazırlanan destekler 5°C/dk ısıtma-soğutma hızı ile 900°C sıcaklıkta 3 saat süreyle ve CR-6 tozu ile hazırlanan seramik destekler ise 1000°C sıcaklıkta 5°C/dk ısıtma-soğutma hızı ile 3 saat boyunca ısı işlem görmüştür. Gözenekli destek hazırlama işleminin şematik gösterimi şekil 3.1'de verilmiştir (Topuz vd. 2018).



Şekil 3.1 Destek hazırlama yöntemi

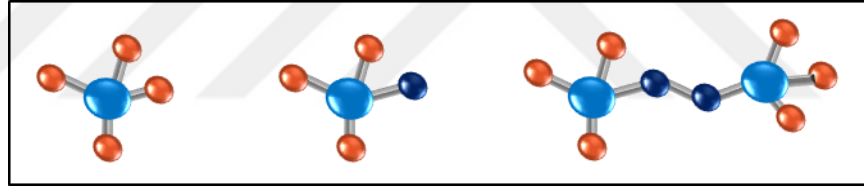
3.3 Sol-Jel Yöntemiyle Kararlı Böhmüt ve Organik-İnorganik Solların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

3.3.1 Böhmüt solunun hazırlanması

Böhmüt solu hazırlanırken alüminyum izopropoksit, nitrik asit, deiyonize su, $H^+:Al^{+3}:H_2O=0,27:1:103$ molar oranı kullanılmıştır. Öncelikle hidroliz için gerekli su 90°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Isıtılan suya alüminyum izopropoksit eklenmiş ve manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmıştır. Bu işlemin sonucunda beyaz renkli bir karışım oluşmuştur. Bu karışımın 90 °C sıcaklıkta 1,5 saat karıştırılmasının ardından homojen solüsyon elde edilmiştir. Bu karışım üzerine nitrik asit çözeltisi (1,44 M) damla damla eklenerek peptize edilen sol, 90 °C sıcaklıkta 3 saat karıştırılmıştır. Sonrasında saflaştırmak için elde edilen kararlı sol, 18000 rpm (30427 rcf)'de 3 saat boyunca santrifüj edilmiş ve kaplama için santrifüj sonrası üstte kalan sol (süpernatant) kullanılmıştır. Böhmüt solunun hazırlanmasının ardından ağırlıkça % 3 oranında polivinilalkol çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra PVA (MA:9000-10000 g/mol) ve böhmüt solu kütlece 2:3 oranında karıştırılmış ve 0,08 M'e seyreltilmiştir.

3.3.2 Hibrit Organik-İnorganik Silika Solların Hazırlanması

Hibrit organosilika solları, TEOS, MTES ve BTESE öncül moleküllerinin (başlatıcı) (Şekil 3.2) hidroliz - (ko)kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilmiştir. Hibrit organik-inorganik silika sollarının içerdiği türlerin yapısının/dallanma şekillerinin ve boyutunun paketlenme davranışlarında önemli olabileceği öngörülmüş olup farklı sol-jel yöntemi parametreleri kullanılarak, oluşan türlerin kontrol edilmesi planlanmıştır. Hibrit organik-inorganik silika sollarının derişimi, silika sol kompozisyonu, yaşlandırma zamanı ve daldırma zamanı, gibi parametrelerin hatasız/az hatalı membran oluşumu üzerine olan etkileri incelenmiş ve membran performansları belirlenmiştir. Ayrıca hidrotermal kararlılığı geliştirmek adına TiO_2 metalinin katkısıyla yeni organosilika membranlar hazırlanmış ve gaz ayırım performansları incelenmiştir. Membranlar, 2 cm çapında ve 3 mm kalınlığında olan alümina destekler üzerine daldırma yöntemi kullanılarak kaplanmıştır.



Şekil 3.2 Sırasıyla tetraetilortosilikat (TEOS), metiltrietoksisilan (MTES) ve bistrietoksisiletan (BTESE) başlatıcı moleküllerinin şematik gösterimi

Hibrit organik-inorganik silika sollar, sol-jel yöntemi ile belirli başlatıcı, çözücü ve katalizör kullanılarak çizelge 3.2’de verildiği üzere belirli molar oran ve reaksiyon sürelerinde hazırlanmıştır. Çözücü olarak etil alkol (% 99,9) ve katalizör olarak ise nitrik asit (% 70) kullanılmıştır.

MTES ve TEOS alkoksitleri kullanılarak hazırlanan MT organik-inorganik silika solunun molar oranı çizelge 3.2’de verilmiş olup, de Vos vd.’nin (1999) çalışmasında yer alan molar orandan yararlanılmıştır. Öncelikle etanol, nitrik asit ve deiyonize su buz banyosunda karıştırılmıştır ve daha sonra MTES-TEOS karışımı damla damla eklenmiştir. Karışım 5 dk süresince kısmi hidroliz reaksiyonunun önlemek amacıyla buz

banyosunda karıştırıldıktan sonra, hidroliz ve ko(polimerizasyon) reaksiyonları 60 °C’de, 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. 3 saatin sonunda elde edilen kararlı MT solu buz banyosunda soğutulularak reaksiyon sonlandırılmıştır. Etanol ile 0,1 M derişime seyreltilerek +4 °C’de saklanmıştır.

BTESE solları hazırlanırken BTESE, etil alkol, nitrik asit ve deiyonize su kullanılmıştır. Öncelikle BTESE başlatıcı alkoksiti etil alkol ile buz banyosunda 2-3 dk karıştırılmış ve ardından nitrik-asit su karışımı damla damla bu karışıma ilave edilmiştir. Karışım buz banyosunda 5 dk karıştırıldıktan sonra hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları, 60 °C’de 1,5 saat süresince gerçekleştirilmiştir. BTESE 1 (Dral vd. 2017) -2 (ten Hove vd. 2015)-3 (Song vd. 2017) solları aynı aşamalarla hazırlanmış olup molar oranları çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Hazırlanan organik-inorganik silika solların parametreleri

Sol	Alkoksit	Molar Oran			Reaksiyon süresi (s)	Özellik
		H ⁺ /Si ⁺⁴	H ₂ O/Si ⁺⁴	EtOH/Si ⁺⁴		
MT	0,5MTES:0,5TEOS	0,085	6,4	3,8	3	Berrak
BTESE	BTESE	0,1	3,12	10,49	1,5	Berrak
BTESE-1	BTESE	0,15	3	10	1,5	Berrak
BTESE-2	BTESE	0,1	3	5,4	1,5	Jel
BTESE-3	BTESE	0,02	10,4	9,8	1,5	Berrak

3.3.3 Titanya (TiO₂) Katkılı Kararlı Hibrit Organik-İnorganik Solların Hazırlanması

TiO₂ katkılı MT-Ti % 2-5-10 organik-inorganik silika solu hazırlanırken MTES, TEOS, EtOH, nitrik asit, deiyonize su ve titanyum isopropoksit kullanılmış olup MTES: TEOS: EtOH: H⁺: H₂O: Ti⁺⁴ =0,5:0,5:3,8: 0,085: 6,4: X molar oranı kullanılmıştır. Öncelikle titanyum isopropoksit, etanol ile buz banyosunda kısmi hidrolizi önlemek için buz banyosunda manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Ardından nitrik asit-su karışımı damla damla karışıma ilave edilmiştir. MTES-TEOS karışımı ise buz banyosunda karışan bu solüsyona eklenmiştir. Bu karışım buz banyosunda 5 dk bekletildikten sonra 60 °C’ye

ısıtılan su banyosuna alınıp 3 saat boyunca karıştırılmıştır. 3 saatin sonunda sol buz banyosuna alınıp reaksiyon durdurulmuştur. Metal katkılı hazırlanan diğer organik-inorganik silika solların hazırlanma parametreleri çizelge 3.3’de özetlenmiştir.

TiO₂ katkılı BTESE organik-inorganik solunun hazırlanmasında BTESE, EtOH, nitrik asit, deiyonize su, titanyum izopropoksit ve asetil aseton kullanılmış olup molar oran çizelge 3.3’de verilmiştir. BTESE başlatıcı alkoksiti, etanol içerisinde buz banyosunda kısmi hidrolizi önlemek için karıştırılmış ve ayrı bir beher içerisinde ise nitrik asit, su ve etanol karıştırılarak bu karışıma ilave edilmiştir. Sol, 1 saat 60 °C sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra buz banyosuna konulmuştur. Ayrı bir beher içerisinde buz banyosunda karıştırılan etanol, titanyum kaynağı ve asetil aseton, sol içerisine damla damla eklenmiş ve yarım saat daha 60 °C sıcaklıkta karıştırılmıştır. Toplamda 1,5 saat süren hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları buz banyosuna konularak durdurulmuştur.

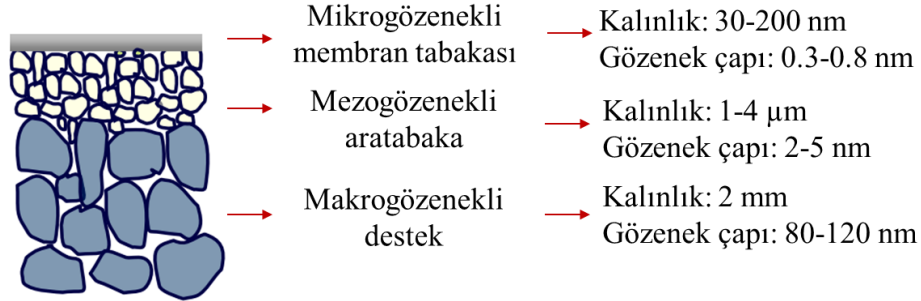
Çizelge 3.3 Metal katkılı hazırlanan organik-inorganik silika solların parametreleri

Sol	Metal Katkısı (%X)	Molar Oran				Reaksiyon süresi (s)	Özellik
		H ⁺ /Si ⁺⁴	Si ⁺⁴ /Ti ⁺⁴	Ti ⁺⁴ /AA	EtOH/Si ⁺⁴		
MT2	2	0,085	50	-	3,8	3	Berrak
MT5	5	0,085	20	-	3,8	3	Berrak
MT10	10	0,085	10	-	3,8	3	Berrak
BTESE-Ti	10	0,02	20	-	9,8	1,5	Berrak

3.4 Membranların Hazırlanması

Hibrit organik-inorganik silika membranların en alt tabakası, gözenek çapı 80-120 nm ve kalınlığı yaklaşık 2 mm olan makrogözenekli seramik destek olup bu katman, membrana mekanik güç sağlamak için kullanılmaktadır. Desteğin üzerinde ise daha küçük gözenek yapısına (2-5 nm) ve daha az kalınlığa sahip olan mezogözenekli ara tabaka(lar) bulunmaktadır. Ara katmanlar ise membran gözenek boyutunu ve yüzey pürüzlülüğünü kademeli olarak azaltmak için kullanılmaktadır. Gözenek çapı 0,3-0,8 nm ve kalınlığı 30-

200 nm aralığında olan mikrogözenekli yapıya sahip en üst tabaka, gözenekli membranların gerçek seçiciliklerini ifade etmektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Makrogözenekli, mezogözenekli ve mikrogözenekli tabakaların şematik gösterimi

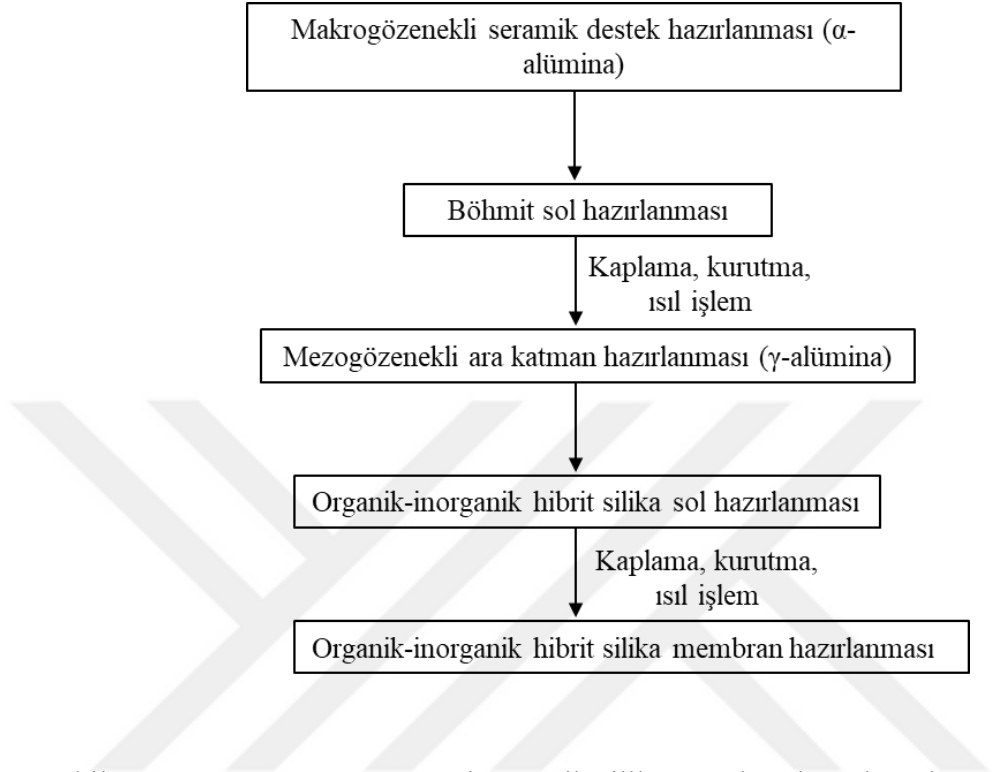
3.4.1 Mezogözenekli γ -Alümina ara tabakanın hazırlanması

γ -alümina ara tabaka, makrogözenekli seramik desteklerin böhmit sol (0,08 M γ -AlOOH) içerisine sarkaç hareketi ile daldırma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Gözenekli seramik destekler (α -alümina) 10 saniye boyunca böhmit sol içerisine daldırılmış ve bu destekler oda sıcaklığında bir gün boyunca kurutmaya bırakılmıştır. Seramik destekler kuruduktan sonra, 500 °C sıcaklıkta 3 saat süresince 1,5 °C ısıtma/soğutma hızı ile ısıtma işlemi (kalsinasyon) tabi tutulmuştur.

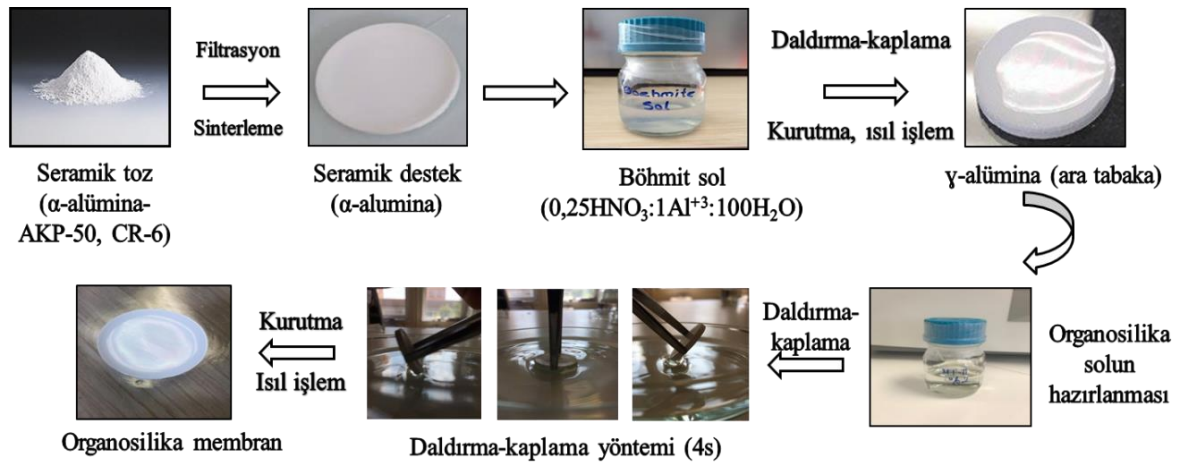
3.4.2 Hibrit Organik-İnorganik silika membranların hazırlanması

Hibrit organik-inorganik silika membranlar ve TiO₂ katkılı hibrit membranlar, makro gözenekli seramik destek üzerine kaplanan γ -alümina membranların daldırıp çıkarma yöntemi kullanılarak hibrit organik-inorganik silika sollar ile kaplanması sonucu elde edilmiştir. γ -alümina membranlar, hazırlanan hibrit organik-inorganik silika sollarla 4 saniye boyunca daldırılmış olup 1 gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından azot atmosferi altında 300-400 °C sıcaklık aralığında 3 saat süresince 0,5 °C ısıtma/soğutma hızı ile ısıtma işlemi tabi tutulmuştur (şekil 3.4 ve şekil 3.5). Membranlar hazırlandıktan sonra nem kapmaması için 40 °C sıcaklıkta bulunan etüvde bekletilmiştir.

Sonuçları verilen membranlar çizelge 3.4'te belirtilmiş olup diğer hazırlanan membranların özellikleri EK-2'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Destekli hibrit organik-inorganik silika membranların hazırlanmasının şematik gösterimi



Şekil 3.5 Destekli hibrit organik-inorganik silika membranların hazırlanma aşamaları

Çizelge 3.4 Hazırlanan hibrit organik-inorganik silika membranların özellikleri

Membran Kodu	Sol	Si ⁴⁺ derişimi (M)	Kaplama sayısı	Kaplama süresi (s)	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)
T1	MT	0,1	2	4	400 (hava)
T13	MT	0,1	2	4	400 (hava)
T106	BTESE	0,2	2	4	400 (azot)
T159	BTESE-1	0,1	2	4	300 (azot)
T161	BTESE-2	0,1	-	4	400 (azot)
T185	BTESE-3	0,1	2	4	400 (azot)
T207	BTESE-3	0,1	1	4	400 (azot)
T212	BTESE-3	0,1	1	4	400 (azot)
T216	BTESE-3	0,1	1	4	400+450 (azot)
T170	MT-Ti %5	0,1	2	4	400 (azot)
T57 (MT10A)	MT-Ti %10	0,1	4	4	400 (azot)
T76 (MT10A)	MT-Ti %10	0,13	1	4	400 (azot)
T79 (MT10C)	MT-Ti %10	0,1	3	4	400 (azot)
T203	BTESE-Ti %10	0,05	2	4	400 (azot)
T215	BTESE-Ti %10	0,1	1	4	400 (azot)

Desteksiz hibrit organik-inorganik membranlar, solların seyreltilip cam bir petri içerisinde kurutulması ve ısıtım işlem uygulanmasıyla hazırlanmış olup karakterizasyon deneylerinde kullanılmıştır. Kurutma ve ısıtım işlem (kalsinasyon) parametrelerinin, destekli membranlara uygulanan program (azot atmosferinde 400 °C, 0,5 °C/dk, 3 saat) ile aynı seçilmiştir.

3.5 Hidrotermal İşlem

Literatürde metal katkısı bulunan organik-inorganik silika membranların daha yüksek hidrotermal kararlılığa sahip olduğu bilgisi edinildiğinden, TiO₂ katkılı destekli/ desteksiz membranlara hidrotermal işlem uygulanmıştır. Kalsine edilen desteksiz membranlar, teflon kaplı otoklavlarda su/örnek oranı: 4/1 olacak şekilde 120 °C ve 24 saat süresince

bırakılırken destekli membranlar ise 105 °C sıcaklıkta 8 saat boyunca bekletilmiştir. Ardından otoklavlar soğutulup membranlar 80 °C’de kurutulmuştur ve karakterize edilmiştir. Hidrotermal işlem gören TiO₂ katkılı organik-inorganik silika membranların özellikleri çizelge 3.4’de verilmiştir.

3.6 Sol ve Membran Karakterizasyonu

3.6.1 Sol karakterizasyonu

Böhmit ve hibrit organik-inorganik silika solların metal katkılı olanlar dahil olmak üzere parçacık boyut dağılımı Dinamik Işık Saçılımı (Malvern Mastersizer 2000) analizi ile belirlenmiştir. Parçacık boyut dağılımları, sayı, hacim ve ışık şiddeti dağılımları olmak üzere birkaç yolla ifade edilebilir. Sayı dağılımı, farklı boyutlardaki parçacıkların sayısını, hacim dağılımı farklı boyutlardaki toplam parçacık hacmini, ışık şiddeti dağılımı ise farklı boyutlardaki parçacıklar tarafından ne kadar ışık yayıldığını açıklar. Hazırlanan organik-inorganik hibrit silika ve metal katkılı organik-inorganik hibrit silika sollar, analiz yapılmadan önce etanol ile seyreltilip analizi etkilememesi adına olası kirliliklerden uzaklaşmak için filtreden (0,45 µm CA) geçirilmiştir. Her bir sol için analiz 3 kez tekrarlanmıştır.

Hibrit organik-inorganik solların hidrofobik özellikleri, temas açısı ölçümü deneyleri ile belirlenmiştir. Hazırlanan sollar, mikropipet (ISOLAB 100-1000 µl) ile cam lameller üzerine damlatılmış, 1 gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuş ve örnekler ısı işlem uygulanmamıştır. Katı yüzeyle yaptıkları temas açıları, Attension Theta cihazı kullanılarak saptanmıştır.

3.6.2 Desteksiz membranların karakterizasyonu

Hazırlanan desteksiz membranların yapısındaki karakteristik bağların belirlenmesi ve istenen yapının oluşup oluşmadığının anlaşılması için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi analizi kullanılmıştır. Toz halindeki ısı işlem görmemiş desteksiz

membranlar, potasyum bromür (KBr) ile pellet haline getirilmiş ve SHIMADZU FTIR-8400 S sistemi kullanılarak analiz edilmiştir.

Desteksiz membranların ısısız kararlılıkları, termogravimetrik analiz (Perkin Elmer Pyris 1) ile belirlenmiştir. Analiz, azot atmosferi altında, 10 °C/dk ısıtma hızında, 25-800 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Grafikler, % kütleye karşı sıcaklık cinsinden verilmiştir.

Böhmit tozu ve desteksiz organik-inorganik silika membranların XRD analizi (Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı) ile kristalik özelliklerinin ve içerdiği fazların belirlenmesi sağlanır. Analiz yapılmadan önce örnekler, 400 °C'de 0,5 °C/dk ısıtma/soğutma hızında ve 3 saat boyunca azot atmosferinde kalsine edilmiştir. Analiz böhmit tozu için 5-40 °, desteksiz hibrit organik-inorganik membranlar için 10-60 ° tarama aralığında ve 0,02 °/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Verilen veriler, pik şiddetine karşı 2θ (Bragg Açısı) cinsinden verilmiştir.

XPS analizi, bir numunenin yüzeyinden çıkan karakteristik elektronları tespit eden analitik bir tekniktir (McIntyre ve Zetaruk 1977). Bu teknik, fotoelektrik etkiye dayanmaktadır. Bir malzeme x-ışınları ile ışınlandığında, fotoelektronlar daha sonra yakın yüzeydeki atomlardan atılır. Yayılan bir fotoelektronun kinetik enerjisi, foton enerjisi ile elektronun bağlanma enerjisi arasındaki farka eşittir. Teknik, doğal olarak yüzeye duyarlıdır, çünkü x-ışını enerjisi düşüktür (<1,500 eV). Algılanan sinyalin çoğu, numunenin 1-10 nm dışından kaynaklanır. Spektrum, yüzeyin ve yakın yüzey atomlarının elementel bileşimi, konsantrasyonları ve kimyasal ortamları (yani oksidasyon durumları) hakkında bilgi verir. Tekniğin yükünlerle inceltme metodu ile birleştirilmesiyle daha büyük derinlikler (birkaç mikrona kadar) incelenebilir. Bazı örneklerle kantitatif kimyasal durum görüntüleme dahi mümkündür. Analiz, desteksiz membranlardan yaklaşık 0,0007 g alınarak Thermo K-Alpha X-Ray fotoelektron spektroskopisi cihazı ile yapıdaki Si-O-Si, Ti-O-Ti, Si-O-Ti bağlarının belirlenmesi için yapılmıştır.

Desteksiz hibrit organik-inorganik membranların yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı, azot adsorpsiyon karakterizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Quantachrome Corporation,

Autosorb-6 cihazı ile analizi yapılan membranların degaz koşulları: 300 °C ve 12 saat olarak uygulanmıştır.

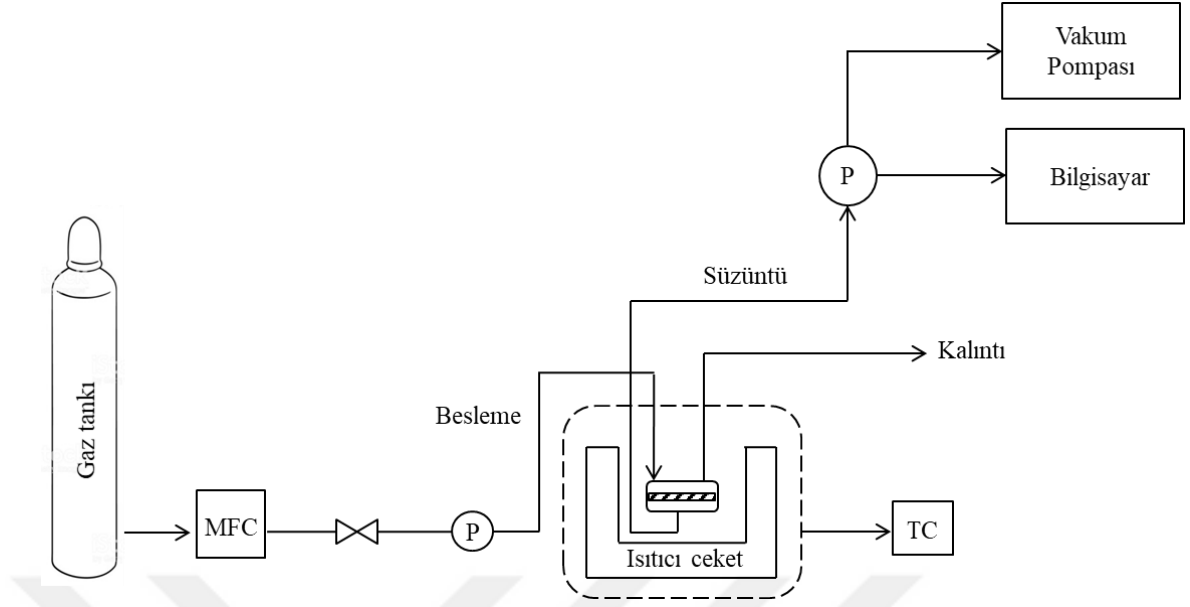
3.6.3 Destekli membranların karakterizasyonu

Destekli membranların morfoloji, yüzey ve kesit görüntülerinin elde edilmesi için yüksek çözünürlüklü SEM - Zeiss EVO 40 ve FIB (Odaklanmış iyon demeti)- QUANTA 200 FEG cihazı kullanılmıştır. Örnekler 10 nm altın-paladyum ile kaplanmıştır. FIB analizi ile membranların detaylı bölgesel analizi yapılarak örneklerin kalınlıklarının doğru olarak tespit edilmesi için uygulanmıştır. Farklı koşullarda hazırlanan membranların yüzey ve kesit görüntüleri SEM ile görüntülenerek kalınlıkları ve performansına etki eden yüzey özellikleri ile ilgili yorum yapılmıştır.

3.7 Membran Performanslarının Belirlenmesi

3.7.1 Tek gaz ölçüm sistemi

Sabit hacim-değişken basınçlı membran ölçüm sistemi ile He, H₂, N₂, CO₂, CH₄, C₃H₆, C₃H₈ geçirgenlikleri ölçülerek membran performansları 25 °C-200 °C sıcaklık aralığında belirlenmiştir. 3 fazdan oluşan membran sisteminde, membrandan geçen akım olan süzüntü kısmı vakuma alınır, besleme akımından verilen gaz (150 SCCM) ile süzüntü kısmındaki basınç değerleri takip edilirken membrandan geçemeyen akım olan kalıntı fazı ise dışarı atılır. Tek gaz geçirgenlik test sistemi şekil 3.6'da verilmiştir. Elde edilen veriler bilgisayarda bulunan DALI programı aracılığıyla excel dosyasına dönüştürülür ve böylece geçirgenlik değerleri hesaplanır. Geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin hesaplanmasında kullanılan denklemler aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.6 Tek Gaz Geçirgenlik Sistemi

MFC: Kütle Akış Kontrol Edici

TC: Sıcaklık Kontrol Edici

P: Basınç Dedektörü

Geçirgenlik değeri;

$$P_i = \frac{F_i}{A \cdot \Delta P} \quad (1)$$

burada P_i , i gazının basıncı ($\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$), F_i molar akış hızı (mol s^{-1}), A membran alanı (m^2) ve ΔP ise transmembran basıncı (Pa) dır.

İdeal seçicilik değerleri ise i ve j gazlarının geçirgenlik değerlerinin birbirine oranı olarak hesaplanır.

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

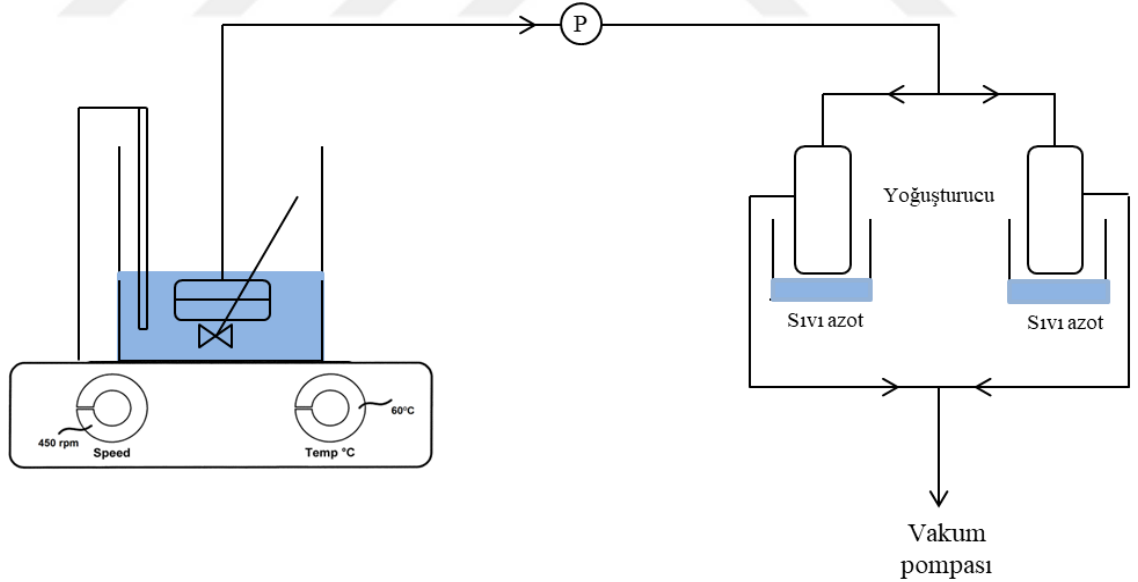
Membrandan geçen gaz aktivasyon enerjisi, aşağıda denklik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$P = P_0 \exp\left\{\frac{-E_a}{RT}\right\} \quad (3)$$

P_0 , sıcaklıktan bağımsız sabit ve T ölçüm sıcaklığıdır.

3.7.2 Pervaporasyon Test Sistemi

Membran performanslarının belirlenmesi için kullanılan pervaporasyon sisteminde (şekil 3.7) besleme akımı % 7,5/92,5 etanol-su karışımından oluşmuştur. Isıtıcıyla karıştırılan besleme akımına membran hücresi yerleştirilmiş ve 30 °C, 60 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Dewar kaplarına sıvı azot eklenmiş ve yoğuşturucu kapanlar girişleri süzüntü akımına çıkışları ise vakum pompasına bağlanmıştır. Süzüntü kısmında bulunan basınç göstergesinden (gauge) vakum basınç değeri kontrol edilmiştir. Deney süresince yoğuşturucu kapanlarında biriken miktardan membran alanı ve zaman kullanılarak akı hesabı yapılmıştır. Farklı derişimlerdeki etanol-su çözeltileri kullanılarak GC (gaz kromatografisi) sistemi yardımıyla kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır. Kalibrasyon eğrisi denklemleri kullanılarak elde edilen besleme (feed) ve süzüntü (permeate) akımlarının alanlarından % derişim hesaplanmıştır.



Şekil 3.7 Pervaporasyon test sistemi

$$\text{Seçicilik} = \frac{(y_{EtOH}/y_{su})_{\text{Süzüntü}}}{(x_{EtOH}/x_{su})_{\text{Besleme}}} \quad (4)$$

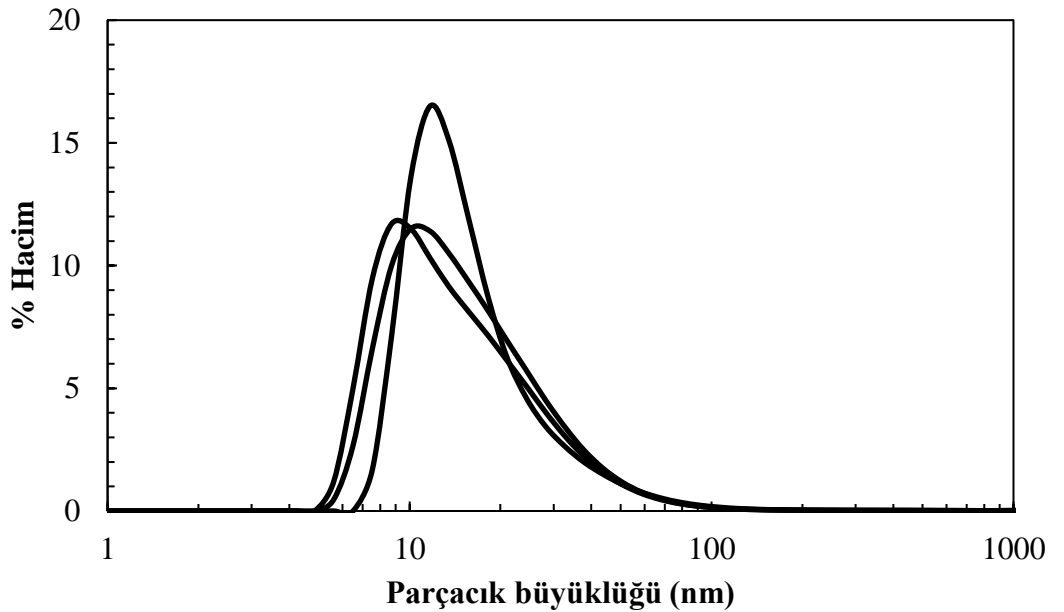
Besleme ve süzüntü akımlarının % EtOH derişimleri hesaplandıktan sonra (4) numaralı denklemde verildiği üzere seçicilik değeri elde edilmiştir. GC kalibrasyon eğrileri EK 3'de verilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI

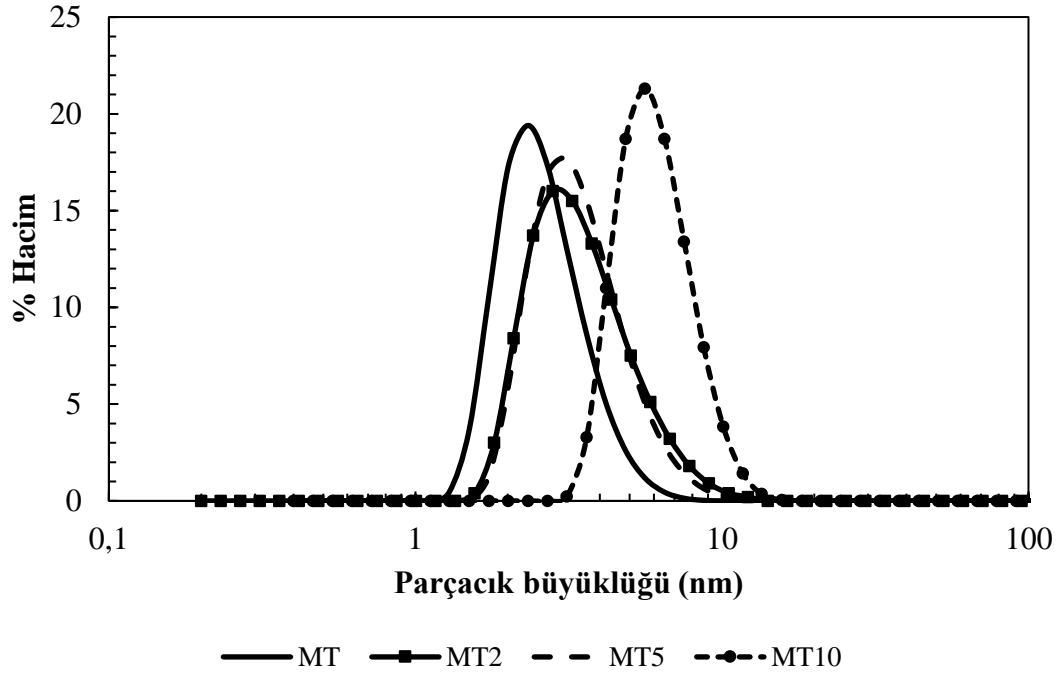
4.1 Sol Karakterizasyon Sonuçları

Sollara ait parçacık boyut dağılımı analizi, dinamik ışık saçılımı (DLS) yöntemi ile yapılmıştır. Dinamik ışık saçılımı methodu (DLS) seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanır. Saçılan ışığın şiddetindeki değişim, parçacığın hareketine buna bağlı olarak da parçacığın büyüklüğüne, ortamın vizkozitesine ve sıcaklığa bağlıdır. Dinamik ışık saçılımı yöntemi hidrodinamik çap, difüzyon katsayısı, dağılım indeksi ve parçacık büyüklüğü dağılımının elde edilmesinde kullanılır. Şekil 4.1’de γ -alümina tabakanın elde edilmesi için hazırlanan böhmit solunun, şekil 4.2’de MT ve TiO₂ katkıli metillenmiş silika sollarının DLS parçacık boyut dağılımları verilmiş olup TiO₂ katkısının parçacık boyut dağılımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. (Sonuçların % sayı cinsinden değerleri EK-1’de verilmiştir.)



Şekil 4.1 Böhmit solunun 3 ayrı ölçüm parçacık dağılımı grafiği

Şekil 4.1’de görüldüğü üzere 0,2 M böhmit solunun parçacık boyutu 3 ayrı ölçüm sonucunda yaklaşık olarak 11 nm (% hacim) bulunmuştur. 11 nm boyutundaki böhmit solunun makrogözenekli seramik destek üzerinde paketlenmesi sonucunda oluşan mezogözenekli γ -alümina ara tabaka, organosilika solların α -alümina tabakasına sızmasını önlemek için kullanılmıştır.

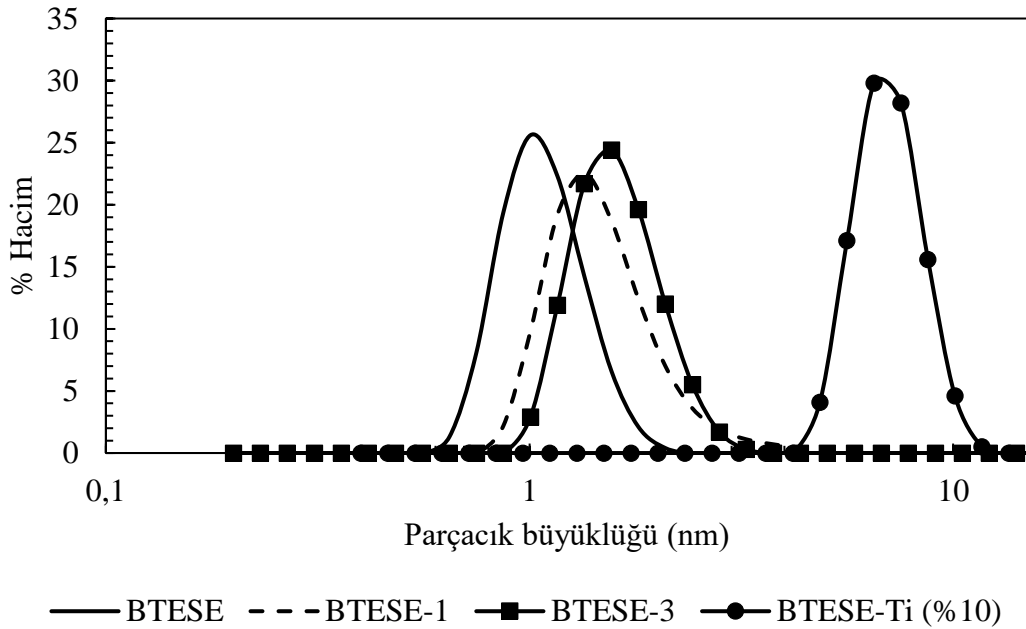


Şekil 4.2 MT ve TiO₂ katkılı metillenmiş silika sollarının DLS parçacık boyut dağılımı

MT ve titanyum katkılı metillenmiş silika sollarının DLS parçacık boyut dağılım grafiği şekil 4.2’de verilmiştir. MT, MT2, MT5 ve MT10 sollarının parçacık boyutları sırasıyla 1,8, 2,8, 3,12 ve 5,61 nm bulunmuş olup TiO₂ katkısı arttıkça parçacık boyutunun da arttığı sonucuna varılmıştır ve bu parçacık boyutlarının ince mikrogözenekli membranların elde edilmesi için yeteri kadar küçük olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte MT10 solunun parçacık boyutu 5,6 nm olup bu boyut, ince membran ve destek tabakası arasında dirençli bir ara yüze yol açan ve desteğe önemli ölçüde nüfuz etmeyi önleyen mezogözenekli ara tabaka gözenek büyüklüğünün (~3-5 nm) biraz üzerindedir. TiO₂ katkısının artması solların kararlılığını değiştirmemiştir. TiO₂ katkısı arttıkça sol parçacık boyutunun artmasının ise hidroliz ve ko-kondenzasyon reaksiyonlarını arttıran TiO₂ kaynağının (Ti(IV)izopropoksit) farklı reaktivitesine bağlı olduğu sonucuna

varılmıştır. Castricum vd. (2008, Journal of Material Chemistry) yaptıkları çalışmada yaklaşık 2,2 nm parçacık büyüklüğüne sahip olan BTESE-MTES solunun daldırma-kaplama yöntemiyle destek içerisine yoğun bir şekilde nüfuz etmesine yol açtığını bildirmişlerdir. Bu nedenle ortalama parçacık büyüklüğü 5,6 nm olan MT10 solu, sadece membran hazırlama aşamasında kullanılmıştır.

BTESE, BTESE-1, BTESE-3 ve BTESE-Ti (%10) hibrit organik-inorganik silika sollarının parçacık dağılım grafiği şekil 4.3’de verilmiştir.

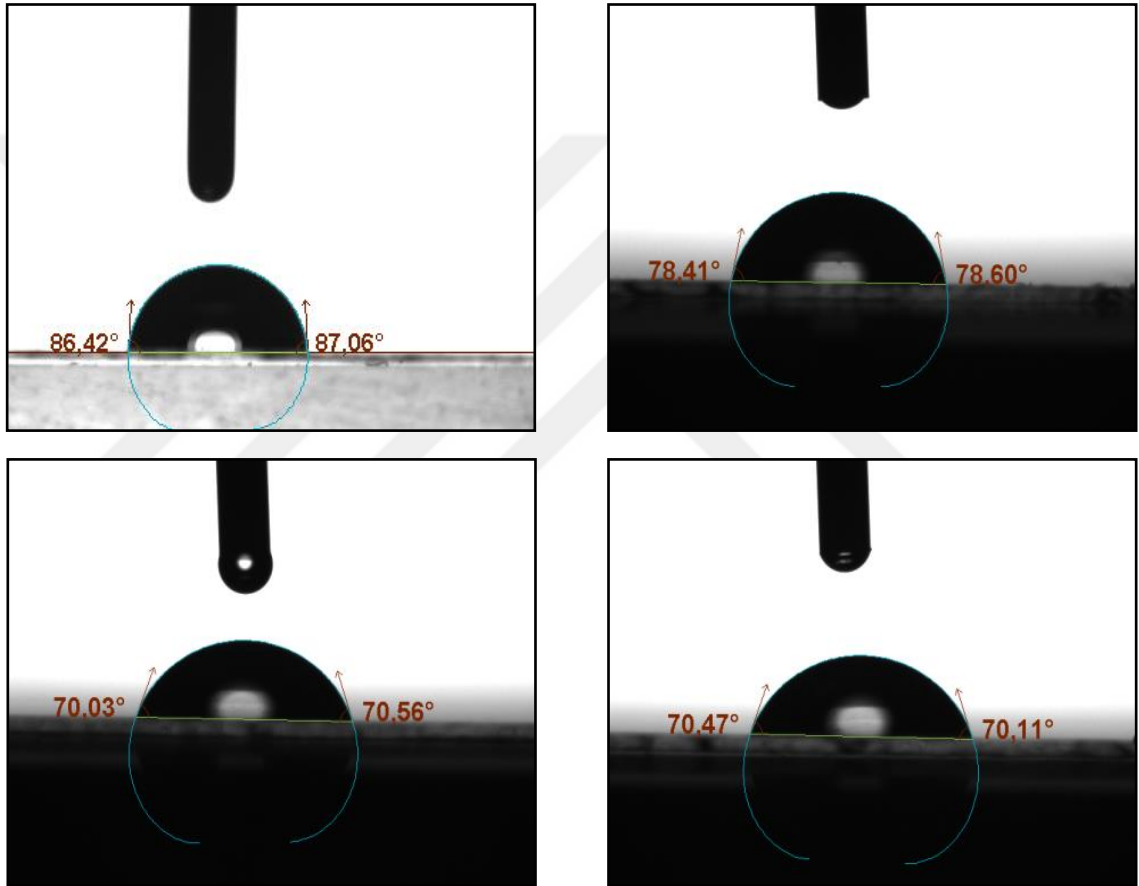


Şekil 4.3 BTESE, BTESE-1, BTESE-3 ve BTESE-Ti (%10) hibrit organik-inorganik silika sollarına ait parçacık dağılım grafiği

Aynı başlatıcı molekül ile aynı koşullarda ancak farklı molar oranlar ile hazırlanan BTESE sollarının parçacık boyutları sırasıyla BTESE, BTESE-1, BTESE-3 ve BTESE-Ti (%10) solları için 1, 1,5, 1,6 ve 6,5 nm olarak bulunmuştur. Hazırlanan hibrit solların parçacık boyutlarının mikrogözenekli membranların hazırlanması için yeteri kadar küçük ve dar aralıkta olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan literatür araştırması kapsamında Castricum vd. (2011) farklı başlatıcı molekülleri (BTESM, BTESE, BTESO, BTESB, BTESBP) kullanarak hazırladıkları hibrit solların parçacık boyutunu, başlatıcı molekülden bağımsız olarak 1-10 nm aralığında bulmuşlardır. Ayrıca Song vd.

(2016)'nin çalışmasında solların parçacık boyutları birbirine benzer ve yaklaşık 8 nm olarak bulunmuştur.

Hazırlanan TiO₂ katkılı organik-inorganik solların hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi için temas açısı deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.4'de sırasıyla MT, MT2, MT5 ve MT10 sollarının temas açısı sonuçları verilmiştir.



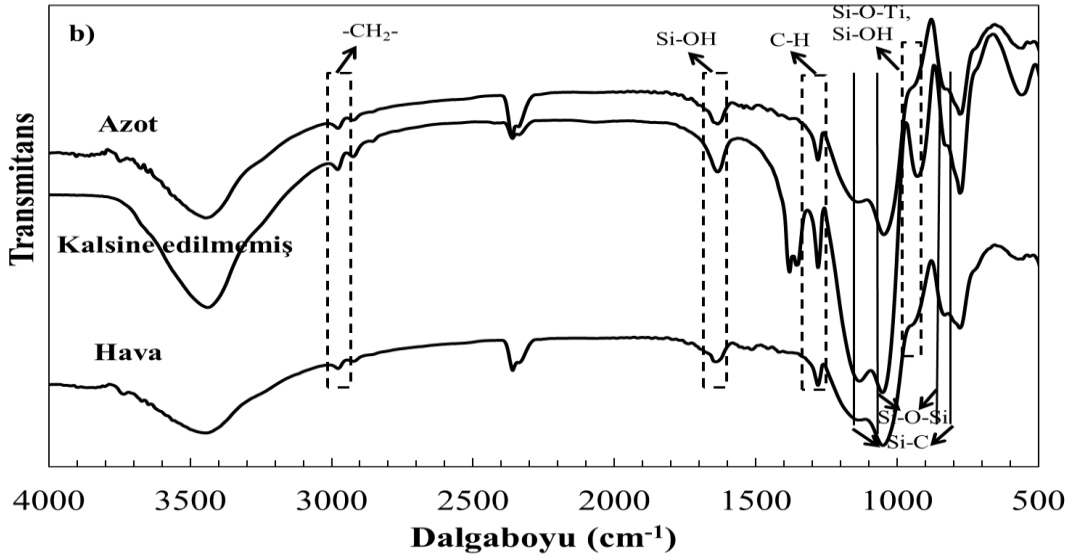
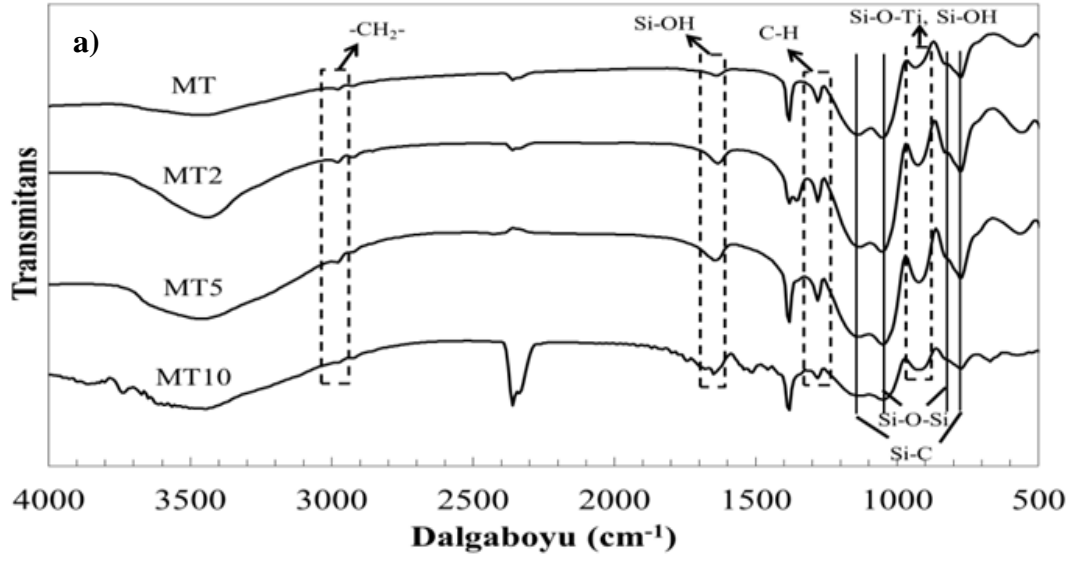
Şekil 4.4 Sırasıyla MT, MT-2, MT-5 ve MT-10 soluna ait temas açısı ölçüm sonuçları

Şekil 4.4'de bulunan temas açısı sonuçlarına bakıldığında MT soluna ait temas açısı 87 ° olarak bulunmuş, yapıya -CH₃ gruplarının eklenmesiyle membranın hidrofobik özelliği geliştirilmiştir. TEOS kaynaklı silika soluna ait temas açısının 50 °den daha küçük olduğu de Vos ve Verweij (1998)'in çalışmasında belirtilmiştir. TiO₂ katkısı arttıkça temas açısının 87 ° (MT)'den 70 ° (MT10)'e düşüşü, yapıda daha güçlü inorganik bağların

(Ti-O-Ti ve/veya Ti-O-Si), Si-CH₃ bağlarıyla yer değiştirmesiyle ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, membranların hidrotermal kararlılığını artırmak için metillenmiş silikaların hidrofobik özelliklerine aslen gözenek ağlarıyla ilişkili olan yüksek oranda kararlı Ti-O bağları eşlik edebilir. CH₃ grupları su etkileşimini önleyen gelişmiş bir hidrofobiklik sağlarken yapıya giren Ti-O bağları ise termal ve hidrotermal koşullar üzerinde daha kararlı, sağlam bir mikroyapıya yol açabilir. Song vd. (2016) yaptıkları çalışmada, hibrit organik-inorganik solun zirkonyum katkısı arttıkça temas açısının 77,3 °'den 69,7 °'ye azaldığını tespit etmişler ve bunun nedeninin organik grupların inorganik gruplarla (Zr-O-Zr) yer değiştirmesi olduğunu belirtmişlerdir.

4.2 Desteksiz Organik-İnorganik Silika Membranların Karakterizasyon Sonuçları

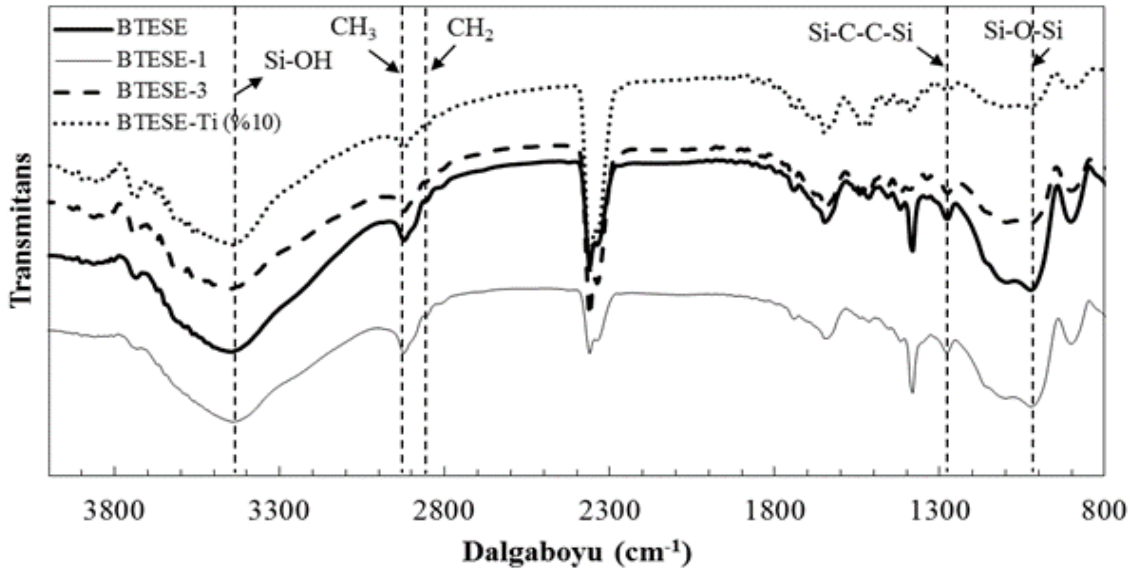
Hazırlanan solların 1 gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmasıyla elde edilen desteksiz membranların yapısındaki karakteristik bağlar, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ile analiz edilmiştir. Şekil 4.5'de MT ve TiO₂ katkılı MT sollarının, şekil 4.6'da ise farklı molar oranlara sahip BTESE desteksiz hibrit organik-inorganik silika membranlarının FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.5.a. MT ve %2, %5, %10 TiO₂ katkılı desteksiz metillenmiş silika membranların FTIR spektrumları, b. Kalsine edilmemiş, hava ve azot atmosferinde kalsine edilmiş MT2 desteksiz membranının FTIR spektrumları

MT ve TiO₂ katkılı metillenmiş silika tozlarının FTIR spektrumları şekil 4.5'de verilmiştir. 400 °C sıcaklıkta ısıtılma işlemi uygulanmış MT2 desteksiz membranının ısıtılma işlemi ile yapıdaki organik grupların termal kararlılığı ise şekil 4.5.b'de verilen pikler ile gösterilmiştir.

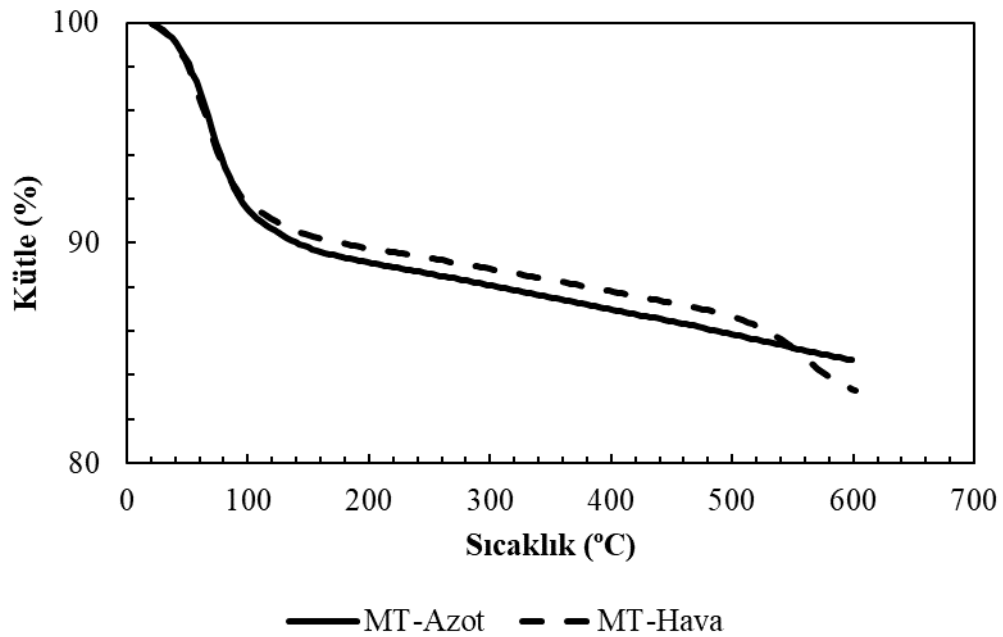
Yapıya metil gruplarının dahil olması, sırasıyla yüksek ve düşük frekans aralığında 2980 cm^{-1} ve 1276 cm^{-1} 'de bulunan iki karakteristik pikle doğrulanmıştır. C-H bağlarının simetrik ve asimetrik olarak gerilmesi, yüksek frekans aralığında tanımlanabilirken, 1276 cm^{-1} 'de bulunan düşük frekans aralığı bandı, CH_3 gruplarının asimetrik titreşim moduna atfedilmiştir (Pang vd. 2006). 1125 cm^{-1} ve 780 cm^{-1} dalga boylarındaki karakteristik pikler ise, Si-C bağ titreşiminden kaynaklanmıştır. 1050 cm^{-1} dalga boyundaki kuvvetli pik siloksan (Si-O-Si) bağlarına karşılık gelmekte olup (Han vd. 2007), yaklaşık 1600 cm^{-1} ve ~900-950 cm^{-1} karakteristik pikleri ise silanol bağlarını işaret etmektedir (Wang vd. 2012). Yaklaşık 930 cm^{-1} dalga boyunda Ti-O-Si piki görülmekte olup bu durum Ti^{+4} iyonlarının silika ağ yapısına nüfuz ettiğini göstermektedir. Aynı zamanda bu pik, metal katkısı olmayan (MT) metillenmiş silika tozlarında da görülmüş olup silanol bağına da karşılık gelmektedir (Ren vd. 2008). MT2 desteksiz membranının ısıtılma işlemi uygulanmamış, hava ve azot atmosferinde ısıtılma işlemi uygulanmış halinin FTIR spektrumları incelendiğinde aynı piklerin aynı dalga boyu aralıklarında olduğu görülmüştür. Boffa vd. (2008) yaptıkları çalışmada hem silika hem de niyobyum katkılı silika için 948 cm^{-1} dalga boyunda benzer pik gözlemlenmiştir. Ti-O-Ti bağlarını simgeleyen 650 cm^{-1} dalga boyunda bir pik gözlenmemesi yapıda titanyum kristallerinin olmadığını göstermiştir.



Şekil 4.6 BTESE desteksiz hibrit silika membranlarına ait FTIR spektrumları

BTESE türevli silika ağları, etoksit gruplarının ($\equiv\text{SiOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \equiv\text{SiOH}$) hidrolizi ve silanol gruplarının siloksan (SiOSi) oluşturmak üzere yoğunlaşması ile oluşurlar (Moriyama vd. 2018). Yaklaşık 1070 cm^{-1} dalga boyundaki Si-O-Si bağı oksijen atomlarının asimetrik geriliminden kaynaklanmıştır (Gao vd. 1997). 4 desteksiz hibrit membranda da görülen 2924 cm^{-1} ve 2890 cm^{-1} dalgaboyları sırasıyla, etoksit gruplarından gelen $-\text{CH}_3-$ gruplarını ve $\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}$ bağlarından gelen $-\text{CH}_2-$ gruplarını göstermiştir (İbrahim vd 2017). 3450 cm^{-1} dalga boyu ise silanol gruplarında (Si-OH) bulunan hidroksil gruplarının gerilim titreşimine atfedilmiştir. 1270 cm^{-1} dalga boyundaki karakteristik pik, Si-C bağı aynı zamanda BTESE ana zincirine ait Si-C-C-Si bağı göstermiştir (Liang ve Anwender 2004, Wahab vd. 2004).

Şekil 4.7’de MT hibrit silika desteksiz membranın azot ve hava ortamındaki termogravimetrik analiz sonuçları verilmiştir.

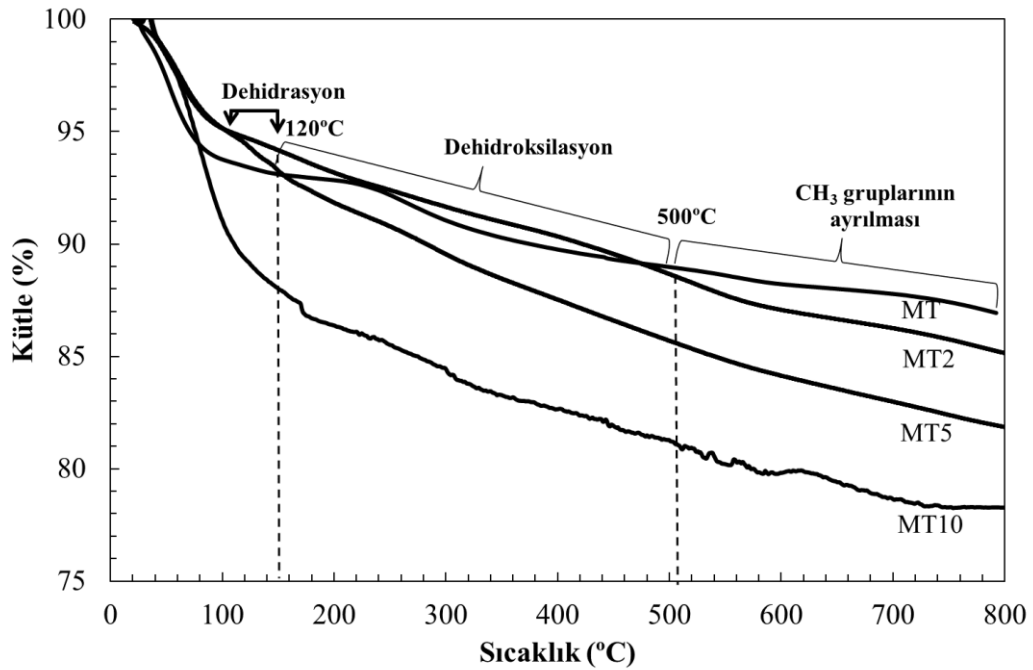


Şekil 4.7 MT organik-inorganik desteksiz membranının azot ve hava ortamlarında gerçekleştirilen TGA sonuçları

MT desteksiz hibrit silika membranının azot ve hava ortamlarındaki TGA sonuçları incelendiğinde, kütle kayıplarının hemen hemen birbirine çok benzer olduğu saptanmıştır. Sıcaklığa karşı gelen kütle kayıplarına bakıldığında $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan kaybın % 8 civarında olduğu ancak $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan kaybın ise daha az olduğu

sonucuna varılmıştır. Oda sıcaklığından ~100 °C'ye kadar olan kütle kayıpları, serbest çözücü moleküllerinin kaybına ek olarak silika ağ yapısına hapsolmuş, fiziksel olarak soğurulmuş su moleküllerine de atfedilmiştir (Giessler vd. 2001, Diniz da Costa vd. 2001). Hem azot ve hem de hava atmosferinde, 100 °C-250 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybın sebebi olarak azotlu gazların ortamdaki uzaklaşması olduğu verilmiştir. 250 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kondenzasyon reaksiyonları (silika ağ yapısından su ve etanolün uzaklaşması), daha fazla kütle kayıplarına yol açmıştır (Raman ve Brinker 1995).

Şekil 4.8'de MT ve TiO₂ katkıli desteksiz organosilika membranların TGA eğrileri verilmiştir.

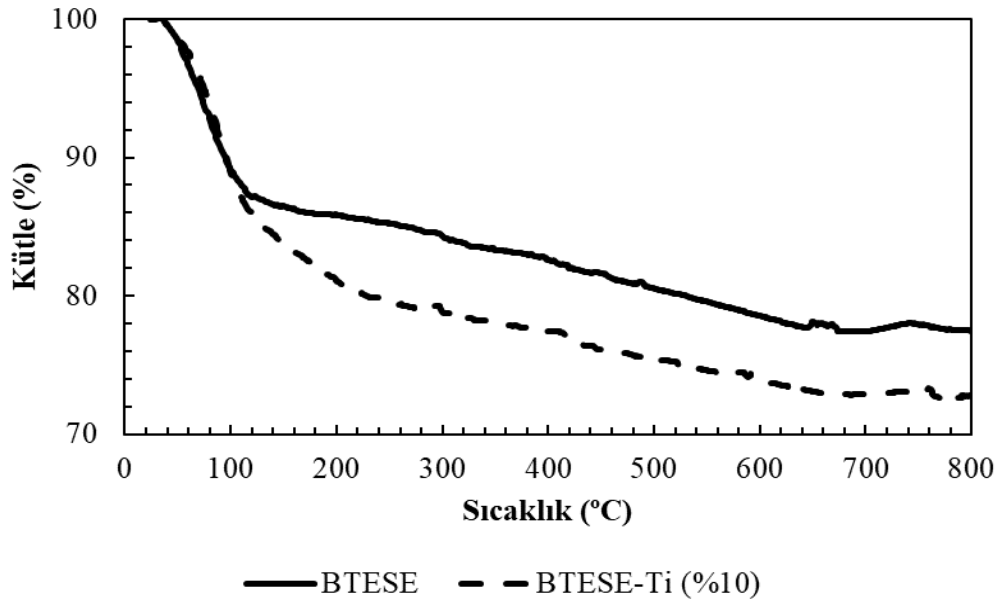


Şekil 4.8 MT ve TiO₂ katkıli metillenmiş silika desteksiz membranların azot ortamında TGA sonuçları

MT ve TiO₂ katkıli desteksiz membranların TGA eğrileri incelendiğinde azot atmosferinde 800 °C'ye kadar olan ısıl işlemden metillenmiş silika için kütle kaybının % 13 iken MT10 için ise % 22 olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.8'de verildiği üzere TiO₂ katkısı arttıkça kütle kaybı da artmıştır. 120 °C'ye kadar devam eden kütle kaybı ile suyun

buharlaştığı aynı zamanda katalizör olarak kullanılan HNO_3 'ten gelen NO_x ve etanolden gelen etoksi gruplarının da serbest bırakıldığı sonucuna varılmıştır. Bu sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı en çok MT10 desteksiz membranı için belirgin şekilde gözlenmiştir. 120 °C ve 500 °C aralığındaki kütle kaybının nedeninin ise –OH gruplarının ayrılması (dehidroksilasyon) ve silika ağının polimerizasyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Hidroksil gruplarının serbest bırakılmasına (dehidroksilasyon) rağmen, organik kalıntıların bozulması 470 °C'den sonra gerçekleşmiştir. Metillenmiş silikanın azot atmosferinde en fazla 500 °C'ye kadar kararlı olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda yapıdan metil gruplarının ayrıldığı belirtilmiştir (de Vos vd. 1999). 500 °C ve 800 °C sıcaklık aralığında tüm örnekler için yaklaşık aynı kütle kaybı gözlenmiştir (%4) bu da kalsinasyon sırasında CH_3 gruplarının ısıl kondenzasyonunun, teorik olarak hesaplanan değerden daha düşük bir kütle kaybına yol açtığını ortaya koymuştur (de Vos vd. 1999). TiO_2 katkısıyla beraber gerçekleşen kütle kaybının artmasının ise hidrolize uğramamış TiO_2 alkoksitlerinin yapıda kalmış olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

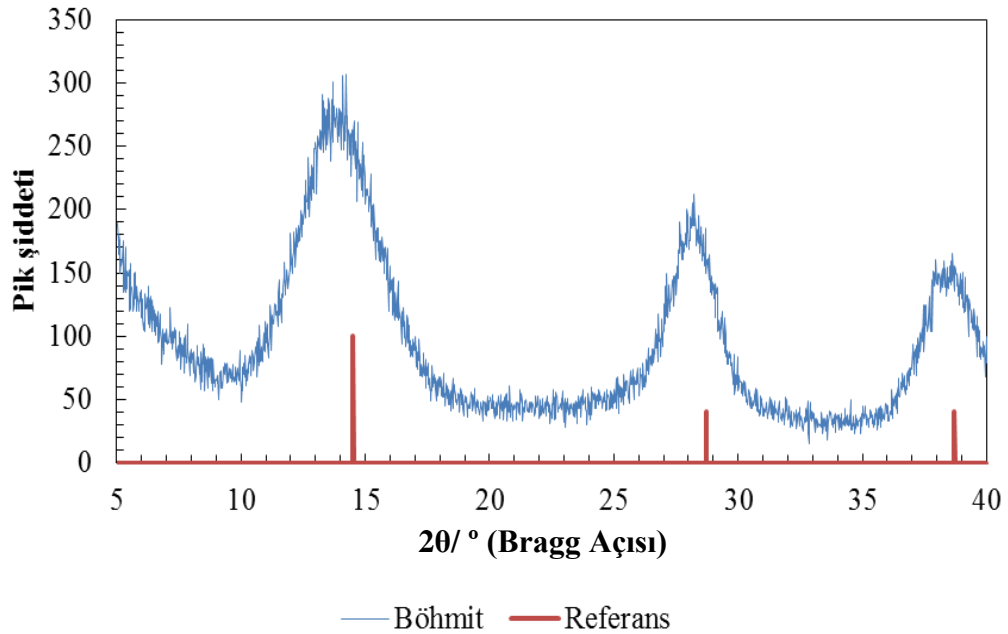
Şekil 4.9'da BTESE ve BTESE-Ti (%10) desteksiz hibrit organik-inorganik silika membranların azot atmosferi altındaki termogravimetrik analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.9 BTESE ve BTESE-Ti (%10) desteksiz membranlarına ait azot ortamında gerçekleştirilmiş termogravimetrik analiz sonuçları

BTESE ve BTESE-Ti (%10) desteksiz hibrit silika membranlarının şekil 4.9’da verilen azot ortamındaki TGA sonuçları incelendiğinde oda sıcaklığı ve 120 °C’ye kadar yaklaşık % 13’lük hızlı bir kütle kaybı görülmektedir. TiO₂ katkılı BTESE ve katkisiz BTESE destesiz hibrit membranlarının kütle kayıpları karşılaştırıldığında, TiO₂ katkılı membranın kütle kaybının daha fazla olduğu saptanmıştır. Her iki membrandaki bu hızlı kaybın başlıca nedeninin silika matrisindeki su moleküllerinin ortamdan uzaklaşması (dehidrasyon) olduğu düşünülmüştür. 120 °C ve 250 °C sıcaklık aralığında ise katalizör olan HNO₃’ün NO_x gruplarının serbest bırakılması ve çözücü uzaklaşmasının neden olduğu kütle kaybı gerçekleşmiştir. 200 °C -400 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı, silanol gruplarının dehidroksilasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Metan ve hidrojenin 500 °C’de açığa çıkması, dekompozisyonun (ayrılma) başladığını göstermiştir. Çıkan gazlar arasında metanın yer alması, C-C bağlarının ayrılması ile etil-köprüsünün bozulduğunu ortaya çıkarmıştır (Kappert vd. 2014).

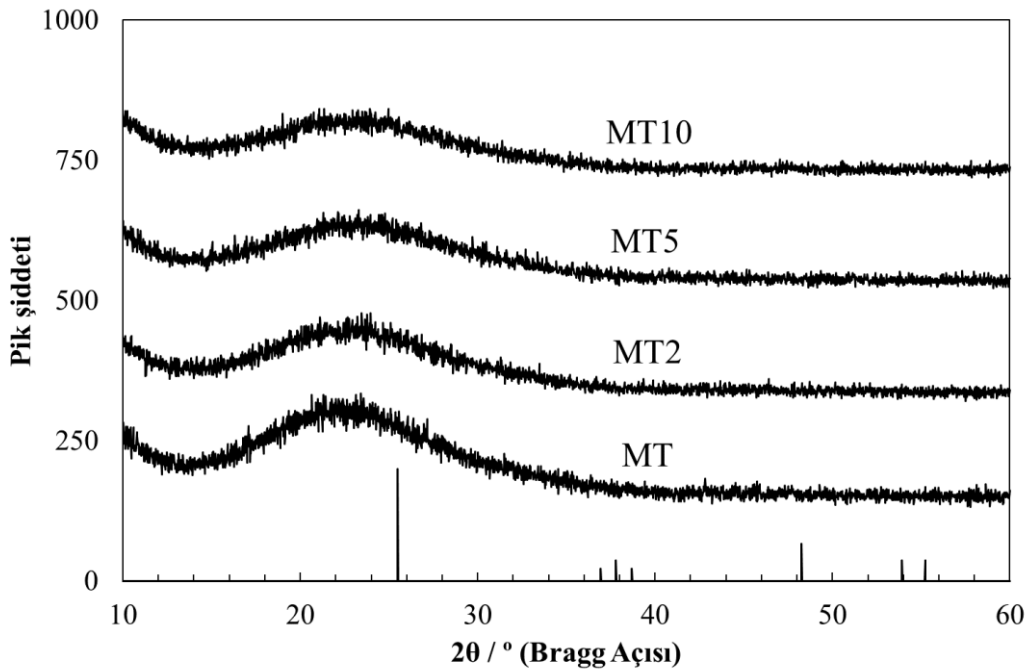
Pik şiddetine karşı 2θ tarama aralığı (Bragg açısı) cinsinden çizilen desteksiz böhmit örneğinin XRD deseni şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10 Böhmit örneğinin XRD deseni

XRD deneyleri öncesinde, mezogözenekli γ -alümina ara tabakanın hazırlanmasında kullanılan böhmite solü, santrifüj edildikten sonra 120 °C’de kurutulmuştur. Böhmite örneğinin analizi, 5-40 ° tarama aralığında ve 0,02 °/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Böhmite ait XRD piklerinin referans (Frost ve Yang 2008) piklerle uyumlu olduğu ve istenilen kristalitede böhmite fazının saf bir şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır.

400 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış olan MT ve TiO₂ katkılı desteksiz membranların şekil 4.11’de XRD desenleri verilmiştir.

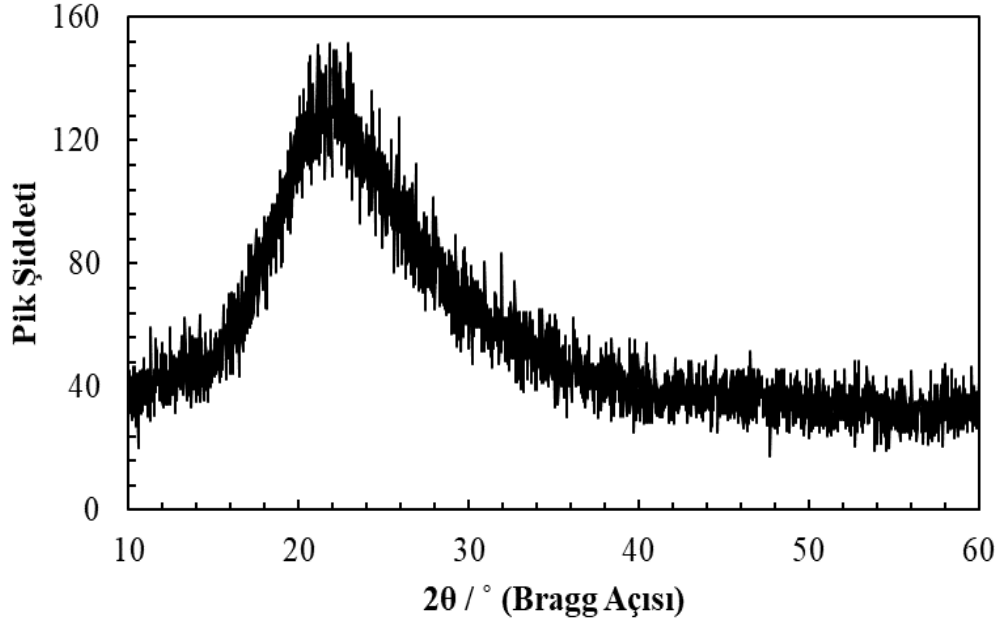


Şekil 4.11 TiO₂ eklenmiş MT hibrit organik-inorganik silika desteksiz membranın XRD desenleri

23-24° 2 teta aralığındaki geniş pikler, tipik amorf malzemelerde görülmektedir. Sol-jel ile türetilmiş amorf titanya fazı, 350 °C gibi düşük kalsinasyon sıcaklığında rutil faza dönüşür (Boffa vd. 2016). XRD tarafından saptanabilen büyüklükte bir pike rastlanmamış olması, Ti⁴⁺ iyonlarının silika ağ yapısının içine homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Titanyum içeriğindeki artış, geniş tepe derecesinde küçük bir kaymaya yol açarak silika ağ yapısının bir miktar bozulmasına neden olmuştur. Si⁴⁺ ve Ti⁴⁺’ün yarıçapları sırasıyla 0,0039 nm ve 0,0064 nm’dir (Stakheev vd. 1993). Ren vd. (2008)

çalışmalarında, bu 2 teta değerindeki kaymanın, SiO₂-TiO₂ ağındaki Si⁺⁴'ün daha büyük Ti⁺⁴ iyonlarıyla yer değiştirmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

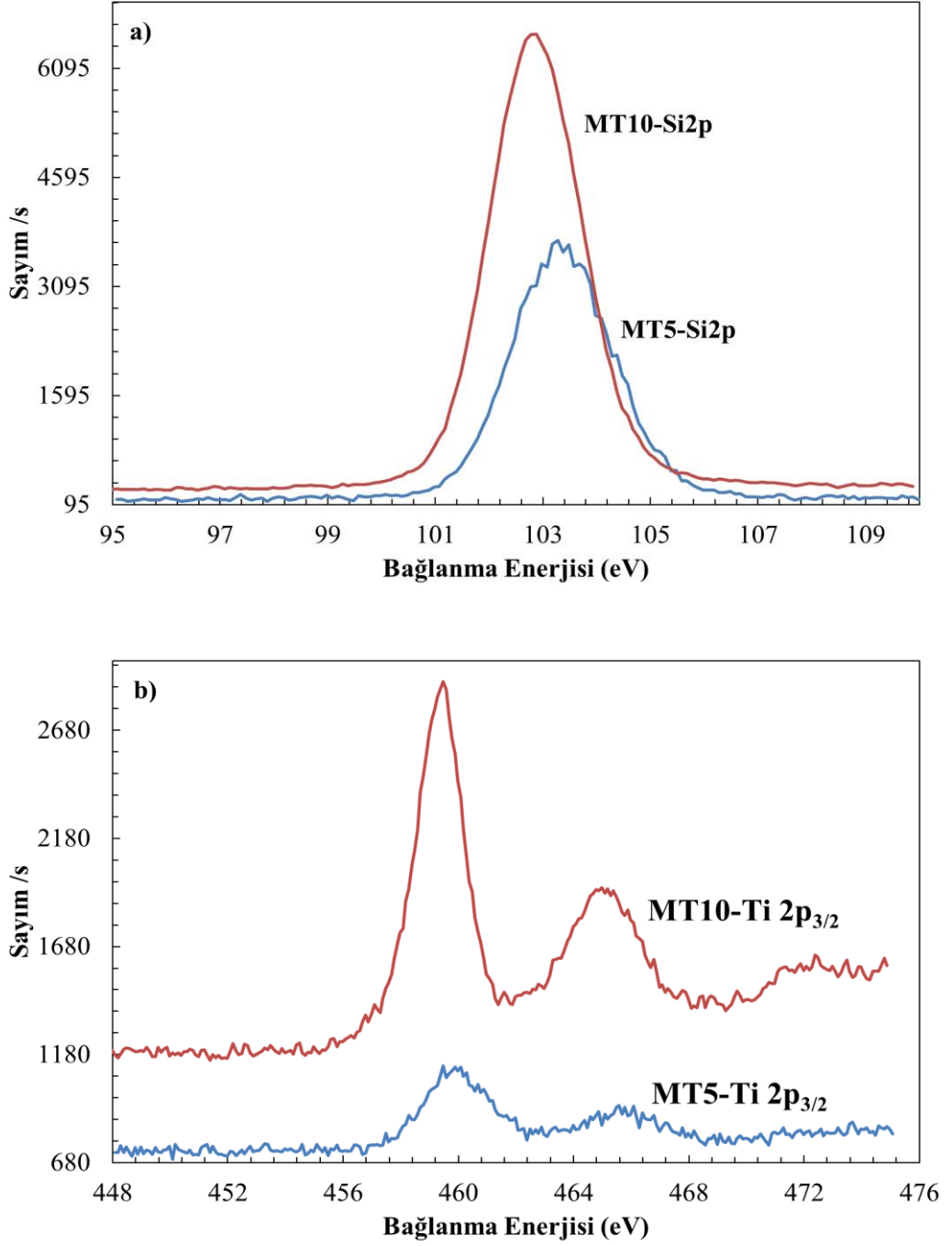
%10 TiO₂ eklenmiş BTESE desteksiz hibrit silika membranına ait XRD deseni şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12 BTESE-Ti (%10) desteksiz membranının XRD deseni

%10 TiO₂ katkılı BTESE-Ti desteksiz organik-inorganik hibrit silika membranının XRD deseni incelendiğinde katkısız hibrit silika membranının sahip olduğu piklere benzediği gözlenmiş ve saptanabilen bir pike rastlanmamış olması TiO₂'nin silika ağı yapısına homojen bir şekilde nüfuz ettiğini göstermiştir. Ten Hove vd. (2015)'nin yaptığı çalışmada 400 °C'de ısıl işlem görmüş BTESE, 400 °C ve 600 °C'de kalsine edilen zirkonyum katkılı BTESE desteksiz membranlarının XRD desenleri incelenmiş ve bu desteksiz membranların XRD desenlerinin birbirine çok benzer olduğu anlaşılmıştır. Zirkonyum metalinin hibrit silika ağı yapısının içerisine dağıldığı ve böylece XRD ile saptanabilen bir pike rastlanmadığı belirtilmiştir.

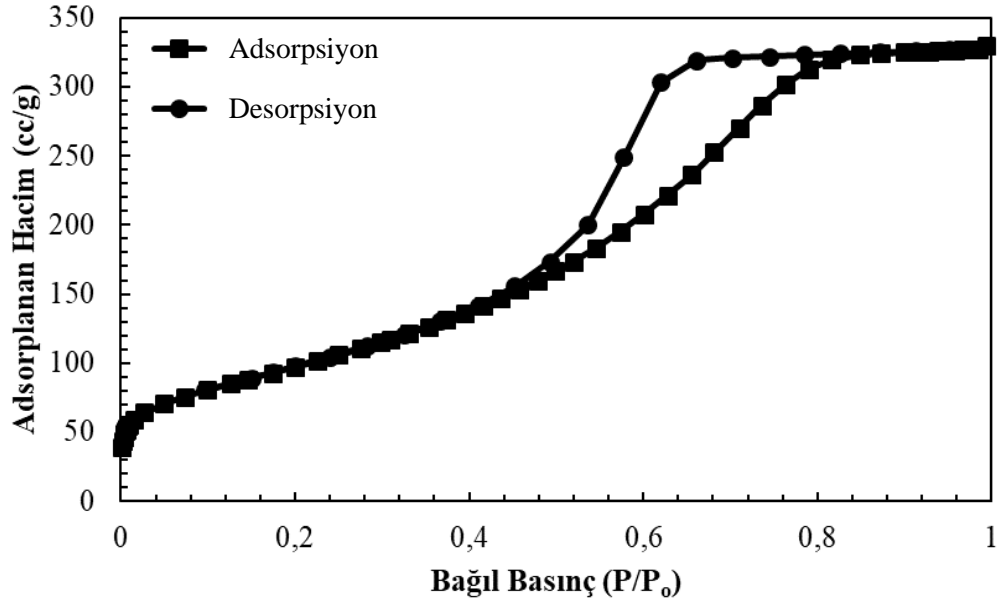
Si^{+4} 'ün Ti^{+4} iyonu ile yer değiştirmesine ilişkin ve mikroyapının kimyasal yapısıyla ilgili daha fazla fikir edinmek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13, 400 °C'de kalsine edilmiş MT5 ve MT10 desteksiz membranlarının Ti $2p_{3/2}$ ve Si 2p fotoelektron bۆlgeleri için XPS spektrumlarını gۆstermektedir.



Şekil 4.13.a. MT5 ve MT10 metillenmiş desteksiz silika membranlarına ait Si 2p, b. Ti $2p_{3/2}$ fotoelektron bۆlgesini gۆsteren XPS spektrumu

MT5 ve MT10 desteksiz membranlarının Ti 2p_{3/2} bağlanma enerjileri sırasıyla 459,5 eV ve 459,3 eV'dir ve bu bağlanma enerjileri ise Si-O-Ti bağ oluşumunu doğrulayan saf titanyanınkinden (458,5 eV) daha yüksektir. Bağlanma enerjisindeki bu yukarı doğru kayma, saf titanya ile karşılaştırıldığında, Ti⁺⁴ iyonlarının silika ağının tetrahedral bölgelerine katıldığı Ti atomlarının koordinasyon sayısındaki artışın sonucu olabilir. Si 2p bağlanma enerjisi değeri, aynı zamanda Si-O-Ti bağlarının oluşumunu gösteren saf silika ile karşılaştırıldığında, MT5 için 103,15 eV'ye ve MT10 için 102,6'ya doğru kaymıştır. Bu sonuçlar literatürde bildirilen saf SiO₂-TiO₂ karma sistemlerin sonuçları ile tutarlıdır (Stackheev vd. 1993, Ren vd. 2008, Gao ve Wachs 1999). Si-O-Ti bağlantılarının varlığı, ayrılmış TiO₂ alanları olmadan atomik düzeyde dağılmış homojen mikro yapının göstergesi olabilir.

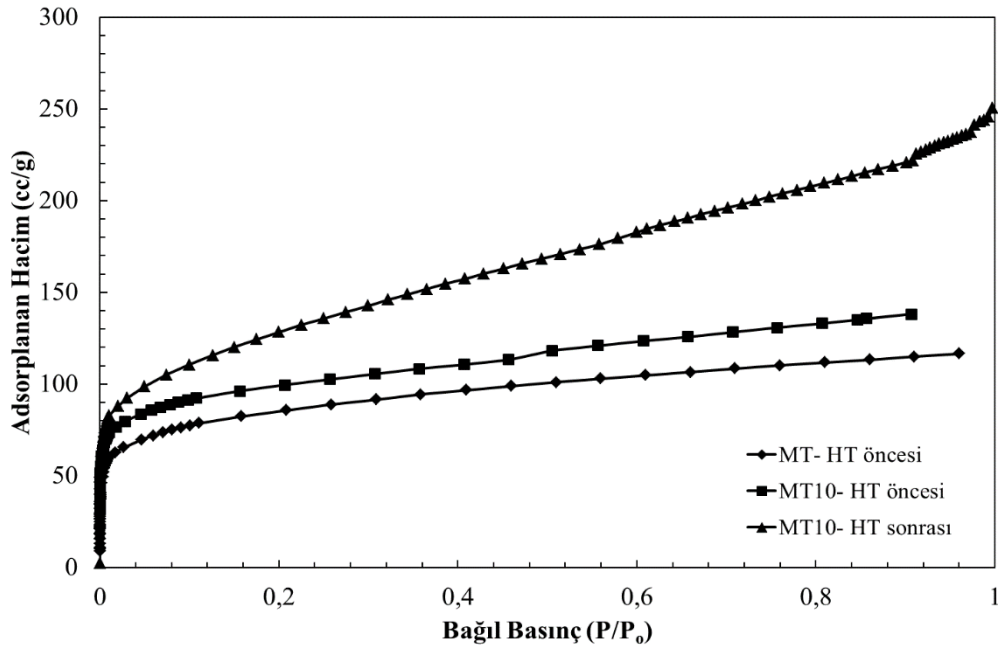
Desteksiz membranların yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları, azot adsorpsiyon yöntemi ile elde edilmiştir. Hidrotermal işlem gören desteksiz membranların yüzey alanı ve gözenek boyutundaki değişim azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.14'de γ -alümina desteksiz membranına ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri verilmiştir.



Şekil 4.14 γ -alümina desteksiz membranının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

500 °C’de ısıtılarak uygulanan desteksiz γ -alümina örneğinin yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleriyle belirlenmiştir. H-2 histerisisine sahip olan Tip IV izotermi, mezogözenekli γ -alümina membranların karakteristik özelliğidir. Tipik bir H-2 histerisis, farklı boyutlarda ve şekillerde birbirine bağlı gözenek ağlarına sahip mezogözenekli malzemelerde gözlenmektedir. γ -alümina desteksiz membranın BET ve Langmuir yüzey alanları sırasıyla 366,6 m²/g ve 256 m²/g, BJH adsorpsiyon ve desorpsiyon gözenek boyutları ise sırasıyla 5 nm ve 4,6 nm olarak hesaplanmıştır.

MT ve %10 TiO₂ katkılı MT desteksiz hibrit membranlarının azot adsorpsiyon izotermi şekil 4.15’de, farklı sıcaklıklarda ısıtılarak uygulanan desteksiz BTESE membranlarının azot adsorpsiyon eğrileri ise şekil 4.16’da verilmiştir.



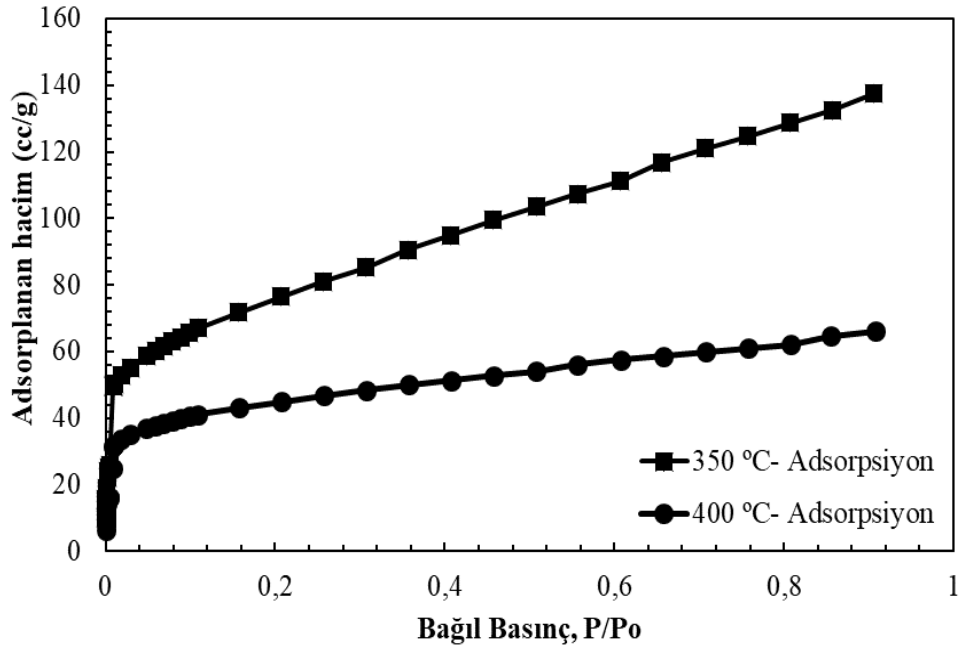
Şekil 4.15 MT (hidrotermal öncesi) ve % 10 TiO₂ katkılı MT (hidrotermal öncesi ve sonrası) hibrit desteksiz membranlarına ait hidrotermal öncesi adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.15’de verilen Tip I izotermi, yapının mikrogözenekli olduğunu göstermiştir. MT desteksiz membranının BET yüzey alanı 309,3 m²/g, t-plot gözenek hacmi 0,071 cc/g ve HK gözenek hacmi ise 0,13 cc/g olarak hesaplanmıştır. Ardından 120 °C ve 24 saat

boyunca teflon otoklavda hidrotermal işlem uygulanmıştır. Hidrotermal işlem sonrası yapılan analizde mikrogözenekliliğin görülmediği ve yapının tamamen bozulduğu sonucuna varılmıştır. Bu yüzden yapılan azot adsorpsiyonu deneyinde adsorplama olmamış ve bir izoterm eğrisi elde edilememiştir.

400 °C'de 3 saat 0,5 °C/dk programında azot atmosferi altında kalsine edilen MT10 desteksiz membranının hidrotermal öncesinde ve N₂ adsorpsiyon izotermi tipik mikrogözenek yapısını gösteren Tip I olarak bulunmuştur. BET yüzey alanı 364,6 m²/g, t-plot gözenek hacmi 0,09 cc/g ve HK gözenek hacmi ise 0,15 cc/g olarak bulunmuştur. 120 °C'de 24 saat boyunca teflon kaplı otoklavda hidrotermal işlem uygulanmıştır.

MT10 desteksiz organosilika membranının 120 °C'de 24 saat boyunca hidrotermal işlem sonrasındaki azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi şekil 4.15'de verilmiştir. Hidrotermal işlem sonrasında BET yüzey alanı 459,85 m²/g ve t-plot gözenek hacmi 0,065 cc/g olarak bulunmuştur. Bağıl basıncın 0,02 ve 0,04 aralığında hidrotermal öncesi ve sonrası adsorpsiyon izotermi karşılaştırıldığında büyük mikrogözeneklerin küçüldüğü ve mikrogözenekliliğin arttığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca TiO₂ kaynağı eklendiğinde, MT10 izotermi (hidrotermal işlem öncesi ve sonrası) karşılaştırıldığında ise gözenek hacminin azaldığı, gözeneklerin yoğunlaştığı ve mikrogözenekliliğin artarak yüzey alanının da arttığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.16 350 °C ve 400 °C’de ısıtılmış destekli BTESE hibrit organik-inorganik silika membranına ait azot adsorpsiyon izotermi

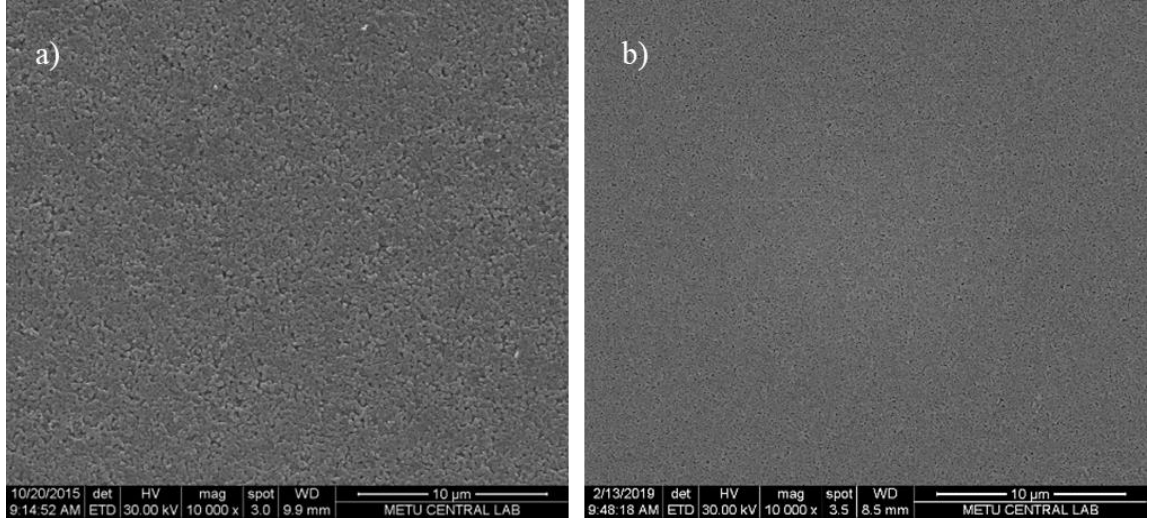
Desteksiz BTESE organik-inorganik silika membranının farklı kalsinasyon sıcaklıklarına karşı davranışının anlaşılması için 350 °C ve 400 °C’de ısıtılmış ve ardından yüzey gözenek boyut ve dağılım analizleri yapılmıştır. 350 °C’de kalsine edilen BTESE membranının yüzey alanı 265 m²/g, t-plot gözenek hacmi 0,023 cc/g ve HK gözenek hacmi ise 0,11 cc/g olarak bulunurken 400 °C’de kalsine edildiğinde ise BET yüzey alanı 161,9 m²/g, t-plot gözenek hacmi 0,034 cc/g ve HK gözenek hacmi ise 0,066 cc/g olarak bulunmuştur. 400 °C’de kalsine edilen membranın adsorplanan N₂ miktarının 350 °C’de kalsine edilene göre daha az olması yapının yoğunlaşarak N₂ moleküllerinin gözenek içerisine kolayca girememesiyle ilişkilendirilebilir. Castricum vd. (2011) yaptıkları çalışmada, 250 °C sıcaklıkta azot atmosferinde ısıtılmış BTESE destekli hibrit organik-inorganik silika membranın yüzey alanını N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucunda 120 m²/g olarak bulurken, 0 °C’de CO₂ adsorpsiyonu yüzey alanını 367 m²/g olarak bulmuşlardır. Hazırlanan destekli membranların özellikleri ve gözenek yapısı sonuçları çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 Hazırlanan destekli membranların yüzey ve gözenek karakterizasyonu sonuçları

Hidrotermal Öncesi					Hidrotermal Sonrası			
Membran	BET yüzey alanı (m ² /g)	Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	t-plot gözenek hacmi (cc/g)	HK gözenek hacmi (cc/g)	BET yüzey alanı (m ² /g)	Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	t-plot gözenek hacmi (cc/g)	HK gözenek hacmi (cc/g)
MT	309,3	-	0,071	0,13	-	-	-	-
MT10	364,6	370,5	0,09	0,15	459,85	425,4	0,065	-
BTESE (350°C)	265	285,6	0,023	0,11	-	-	-	-
BTESE (400°C)	161,9	177,3	0,034	0,066	-	-	-	-

4.3 Destekli Organosilika Membranların Karakterizasyon Sonuçları

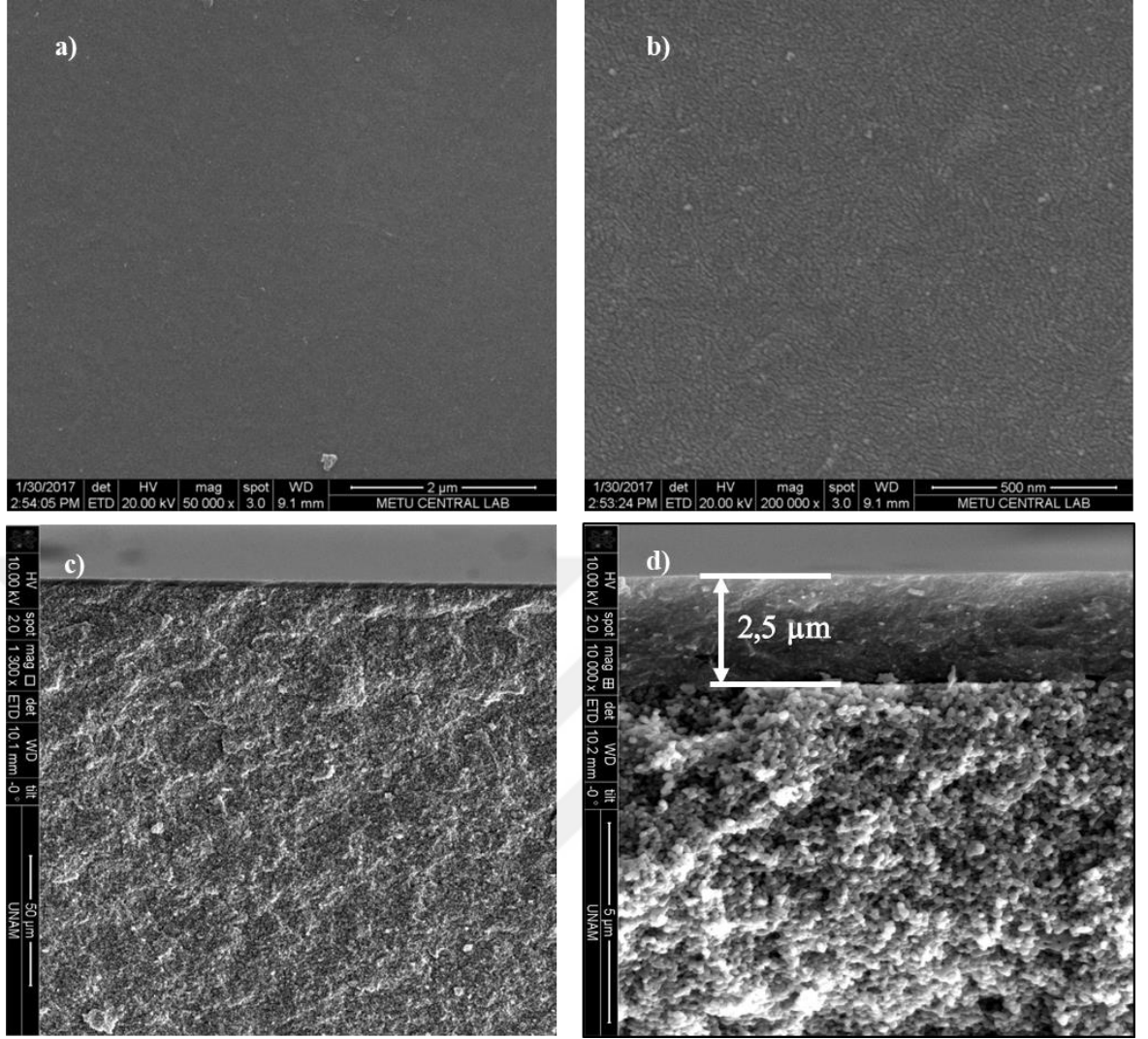
Sol-jel yöntemi ile farklı alkoksitler kullanılarak hazırlanan sollar, gama-alümina membran üzerine 4s süre ile kaplanmış ve ardından bir gün oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ardından belirlenen sıcaklıkta ve azot atmosferi altında ısı işlem uygulanıp membran haline getirilmiştir. Destek (α -alümina), ara tabaka (γ -alümina) ve seçici hibrit organik-inorganik silika katmanlarının (MT, BTESE, TiO₂ katkılı MT ve BTESE) yüzey ve kesit karakterizasyonları SEM ve FIB-SEM cihazları ile yapılmıştır. Şekil 4.17’de farklı parçacık boyutlarına sahip makrogözenekli seramik desteklerin yüzey morfolojileri verilmiştir.



Şekil 4.17 Makrogözenekli a. CR-6 (Baikowski), b. AKP-50 (Sumitomo) α -alümina seramik desteklere ait yüzey SEM görüntüleri

Şekil 4.17.a’da büyük parçacık boyutuna sahip (400 nm) CR-6 seramik destek yapısının, şekil 4.17.b’de ise daha küçük parçacık boyutuna sahip (200 nm) AKP-50 α -alümina desteğin yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Her iki seramik destek için iyi paketlenmiş parçacıklarla birlikte düşük yüzey pürüzlülüğü elde edilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda büyük parçacık boyutuna sahip olan CR-6 destekle karşılaştırıldığında daha küçük parçacık boyutuna sahip olan AKP-50 α -alümina desteğin yüzey morfolojisinin daha pürüzsüz ve daha sıkı paketlenmiş olduğu saptanmıştır. Yüzeyin homojen ve pürüzsüz olmasının, solüsyonda bulunan parçacıkların koloidal kararlılıklarından kaynaklanabileceği düşünülmüştür (Topuz vd. 2018).

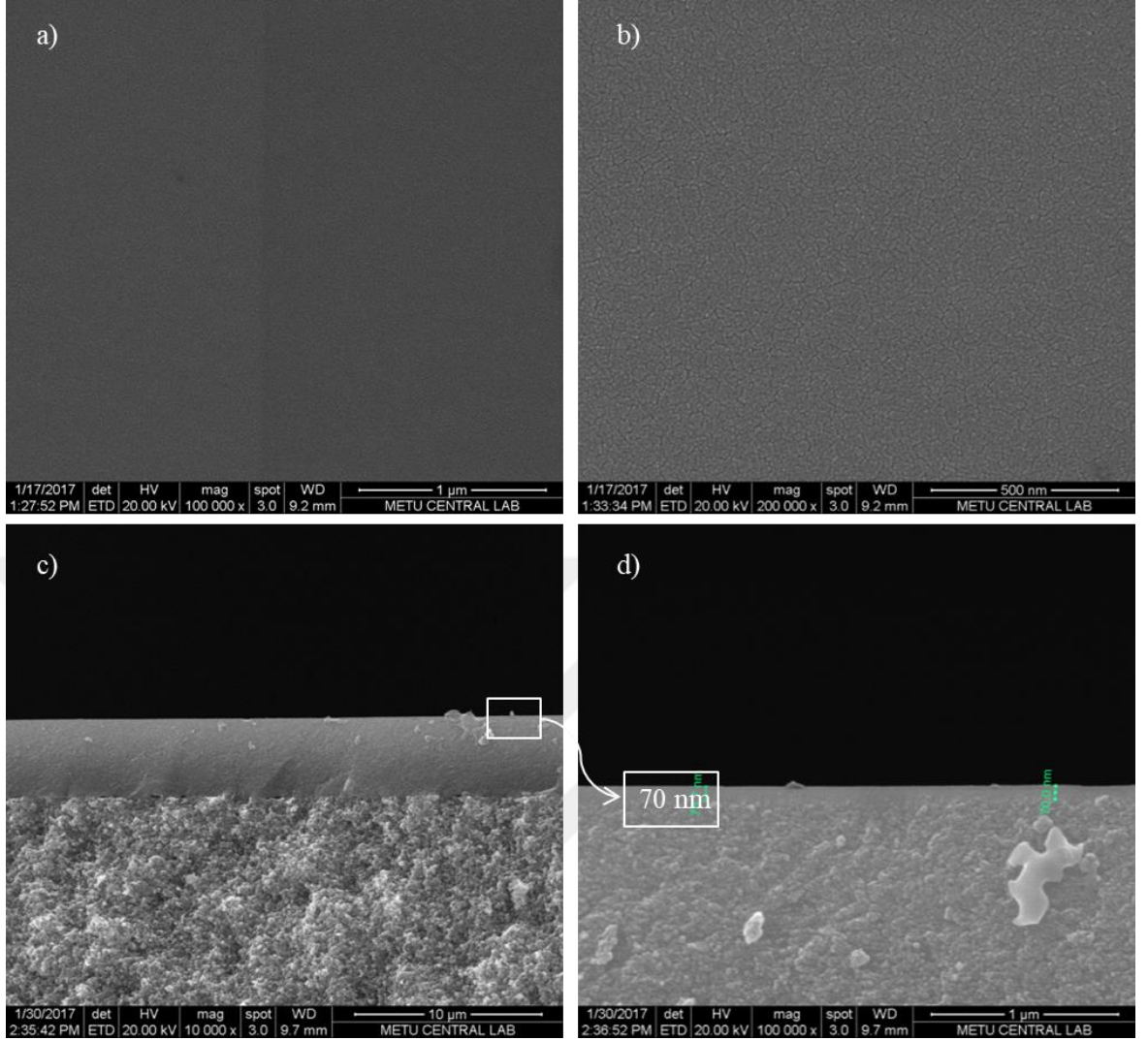
Makrogözenekli destek üzerine 10 s boyunca kaplanan mezogözenekli γ -alümina ara tabakasına ait yüzey ve kesit görüntüleri şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18 Mezogözenekli γ -alümina membranına ait a. 50000x, b. 200000x büyütmelerdeki yüzey ve c. 1300x, d) 10000x büyütmelerindeki kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.18.a, b'de görüldüğü üzere membran yüzeyi tamamen ve homojen bir şekilde kaplanmıştır. Membranın tüm yüzeyi tarandığında membran yüzeyinde herhangi bir bölgesel hataya rastlanmamıştır. Şekil 4.18.c, d'de verilen kesit görüntülerinden γ -alümina membranının kalınlığının $2,5 \mu\text{m}$ olduğu, sürekli bir şekilde ve makrogözenekli seramik destek içerisine sızmadan kaplandığı sonucuna varılmıştır.

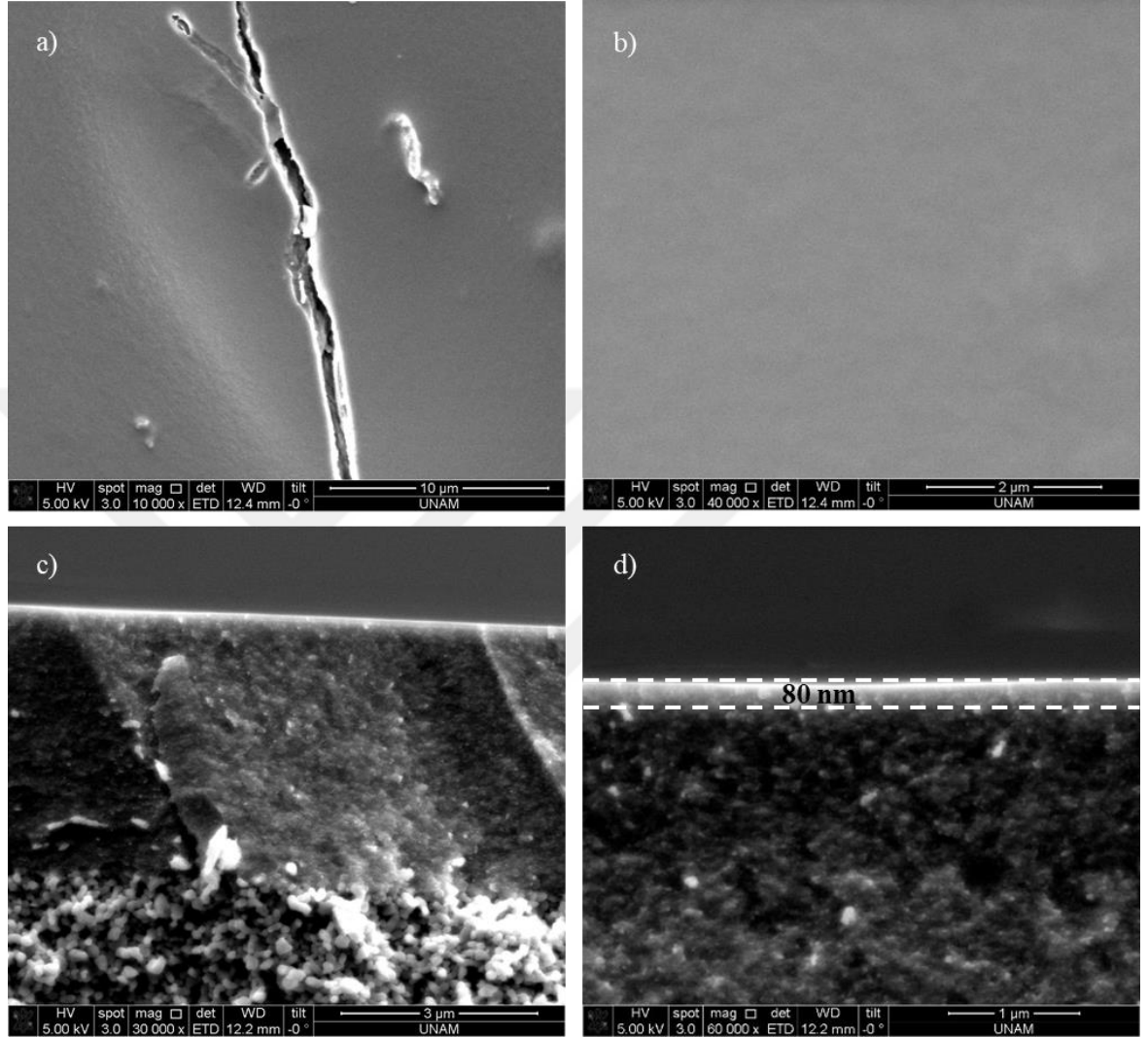
2 kat kaplanmış MT membranına ait yüzey ve kesit görüntüleri şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19 2 kat kaplanan T13 MT hibrit organik-inorganik destekli silika membranına ait a. 100000x, b. 200000x büyütmelerindeki yüzey ve c. 10000x, d) 100000x büyütmelerindeki kesit SEM görüntüleri

2 kat kaplı MT membranının şekil 4.19.a ve şekil 4.19.b’de verilen SEM görüntülerinde yüzeyin homojen ve tamamen kaplandığı görülmektedir. Membran yüzeyinde herhangi bir hataya rastlanmamıştır. de Vos vd. (1999), SEM görüntülerinde iki SiO₂ hibrit silika katmanının toplamda 60 nm kalınlığa sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Şekil 4.19.c’de verilen kesit görüntüsüne daha detaylı bakıldığında 70 nm kalınlığındaki ultra-ince filmin, gama-alümina ara tabaka üzerine hatasız olarak kaplandığı sonucuna varılmıştır (Şekil 5.19.d).

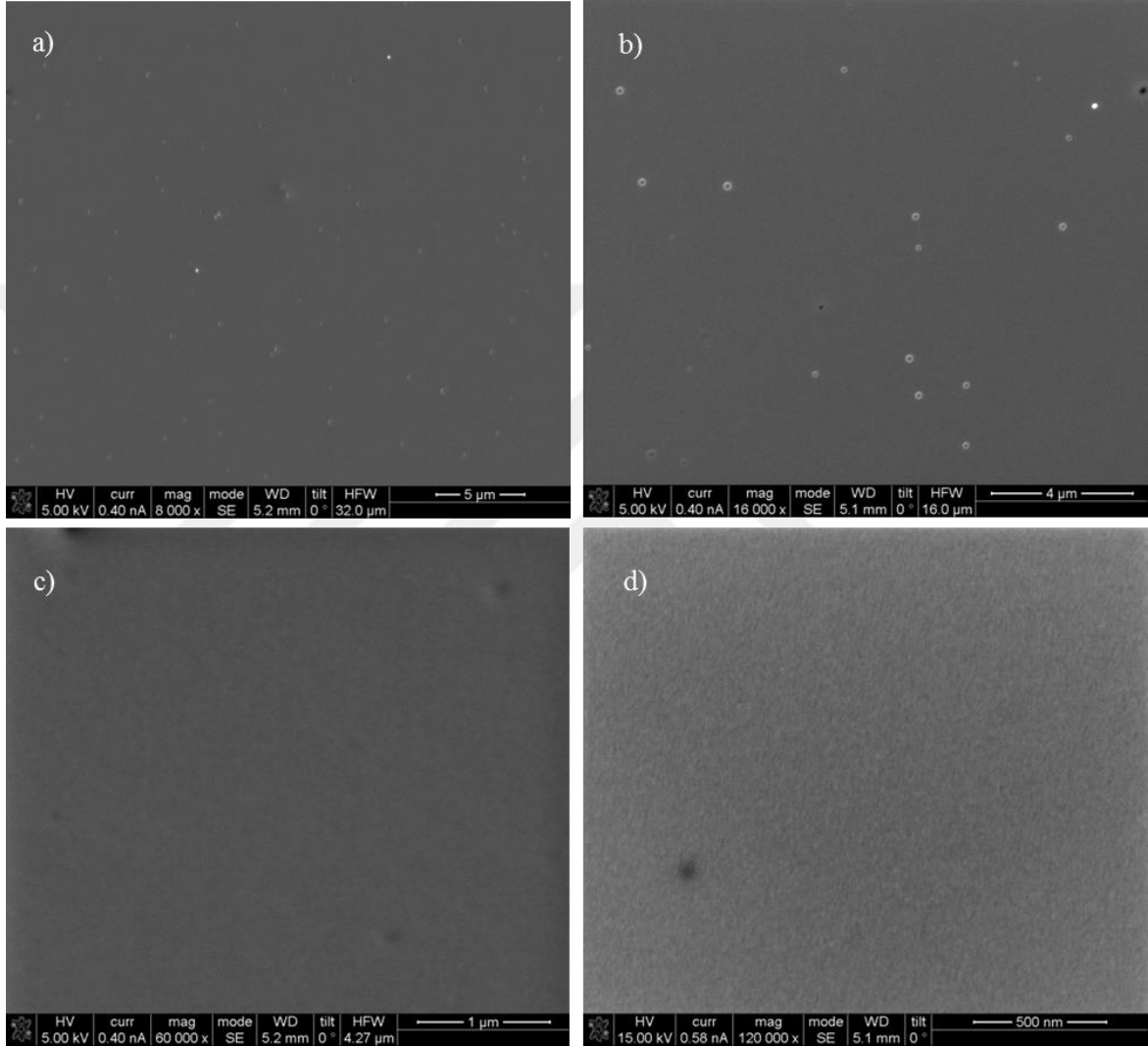
1 kat kaplı % 10 TiO₂ MT organosilika membranına ait yüzey ve kesit SEM görüntüleri şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20 1 kat kaplı T76 MT10 membranına ait a. 10000x, b. 40000x büyütmelerinde yüzey ve c. 30000x, d. 60000x büyütmelerinde kesit SEM görüntüleri

Şekil 4.20.a’da verilen yüzey SEM görüntüsünde membran yüzeyinin tamamen kaplandığı ancak şekil 4.20.b’de verildiği gibi membran yüzeyinde çatlakların olduğu görülmektedir. Bu hataların sebebinin ise organik kirlilikler olduğu düşünülmüş ve bu kirliliklerin en az indirilmesi için membran hazırlama ortamı kirlilikler yönünden kontrol edilmiştir. Bu hataların giderilmesi amacıyla kaplama, kurutma, ısıl işlem sayısı artırılarak 4 katlı MT10 membranı hazırlanmıştır. Şekil 4.20.c’de verilen kesit görüntüsüne detaylı bakıldığında ise MT10 solunun mezogözenekli ara tabaka üzerine

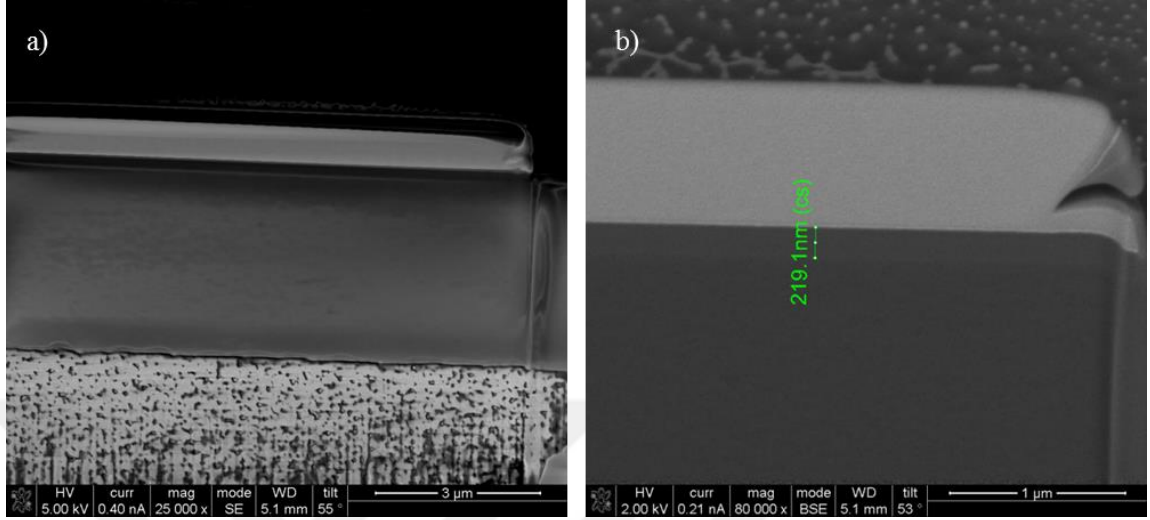
hatasız bir şekilde kaplandığı ve kalınlığının 80 nm olduğu görülmüştür (Şekil 4.20.d). MT10 membranı aynı koşullar altında tekrar hazırlanmış, yüzey ve kesit görüntüleri FIB-SEM cihazı ile analiz edilmiştir. MT10 membranının yüzey ve kesit FIB-SEM görüntüleri şekil 4.21 ve şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.21 4 kat kaplı T57 MT10A membranına ait a. 8000x, b. 16000x, c. 60000x, d. 120000x yüzey FIB-SEM görüntüleri

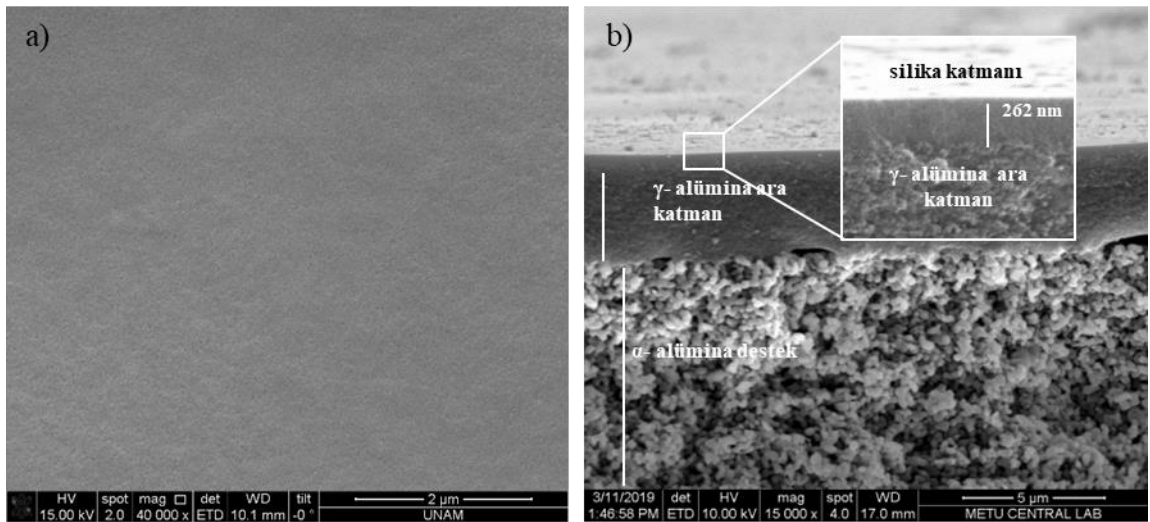
Şekil 4.21’de MT10A membranının farklı büyütmelelerde yüzey görüntüleri yer almaktadır. Şekil 4.21.a ve şekil 4.21.b’de verilen yüzey FIB-SEM görüntülerinde, membran yüzeyinin tamamen hatasız olarak ve homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Şekil 4.21.b’de verilen yüzey görüntüsünde bulunan baloncuk şekillerinin ise solun sonikasyon işleminden sonra bekletilmeden kaplandığından dolayı oluştuğu

düşünülmüştür. Şekil 4.22’de ise 4 kat kaplı MT10A membranının kesit FIB-SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.22 4 kat kaplı T57 MT10A membranına ait a. 25000x, b. 80000x kesit FIB-SEM görüntüleri

Şekil 4.22.a’da kesit görüntüsü verilen 4 kat kaplı MT10 membranı daha detaylı incelendiğinde organosilika sol, ara tabaka üzerine sürekli ve hatasız bir şekilde kaplanmış olup kalınlığı 219 nm olarak bulunmuştur (Şekil 4.22.b). 3 kat kaplı MT10C membranına ait yüzey ve kesit SEM görüntüleri şekil 4.23’de verilmiştir.

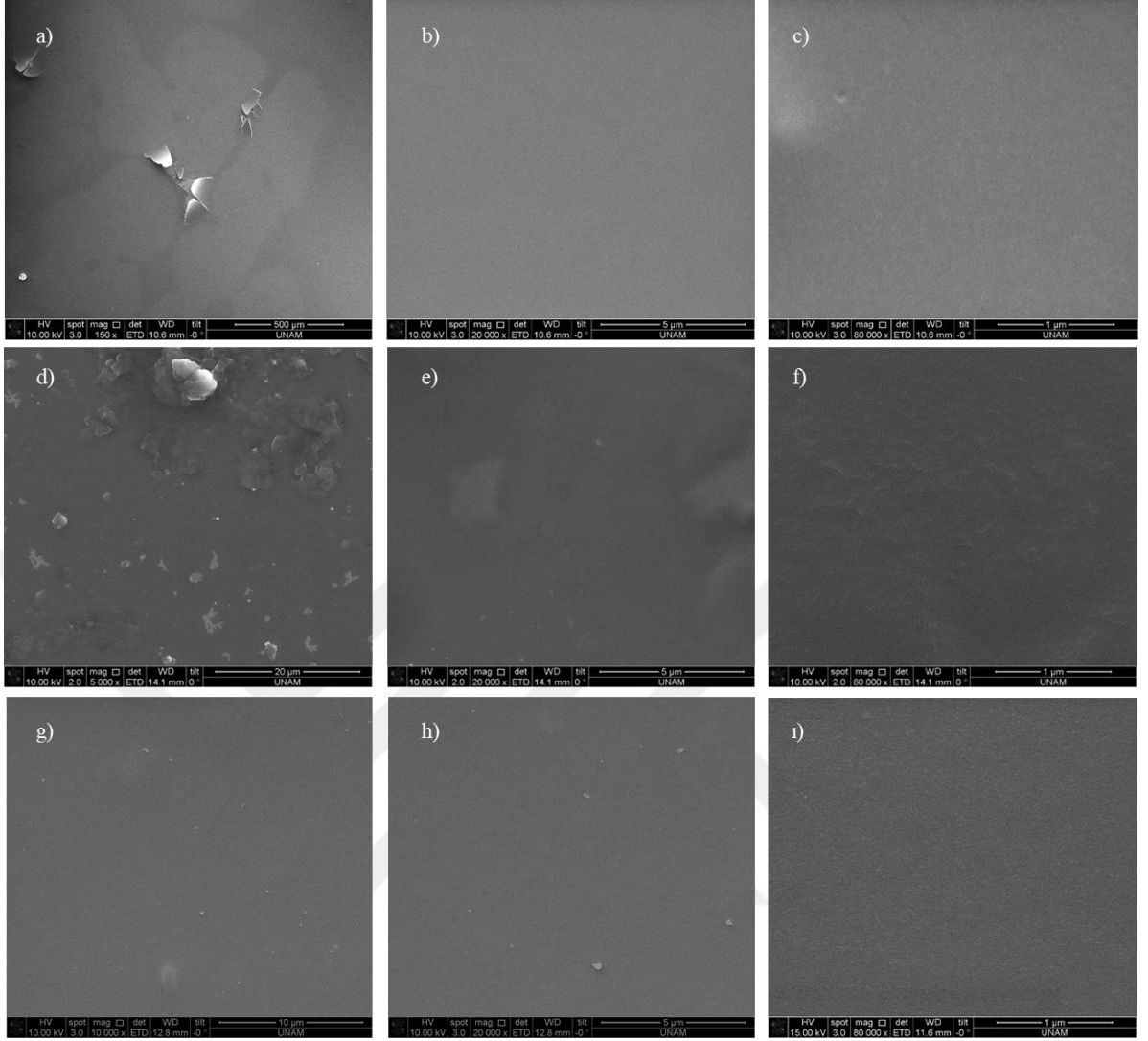


Şekil 4.23 3 kat kaplı T79 nolu MT10C membranının a. 40000x (yüzey) ve b. 15000x (kesit) büyütmelerindeki SEM görüntüleri

CR-6 destek üzerine hazırlanan T79 nolu MT10C membranının şekil 4.23.a’da verilen SEM yüzey görüntüsü incelendiğinde yüzeyin homojen bir şekilde kaplandığı ve yüzey üzerinde herhangi bir hata olmadığı anlaşılmıştır. Şekil 4.23.b’de verilen kesit SEM görüntüsünde ise makrogözenekli seramik destek yapısı, mezogözenekli ara tabaka ve silika katmanı belirgin bir şekilde görülmektedir. Yapılan incelemeler sonunda, 262 nm kalınlığa sahip silika katmanının ara tabaka üzerine sürekli bir şekilde kaplandığı anlaşılmıştır.

Hazırlanan diğer MT ve TiO₂ katkılı organik-inorganik silika membranların SEM görüntüleri EK-4’de verilmiştir.

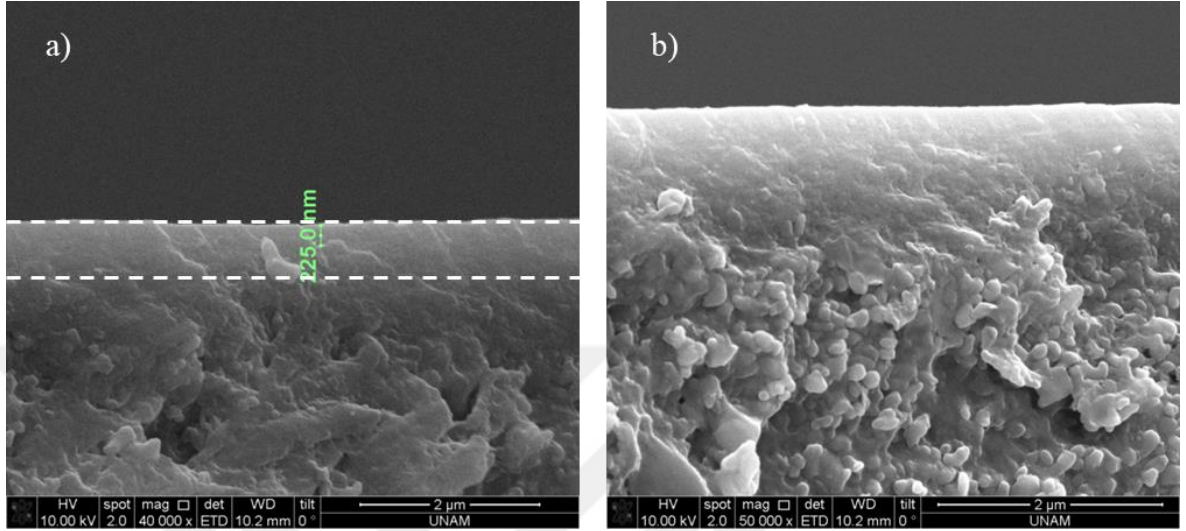
Şekil 4.24’de BTESE, BTESE-1 ve BTESE-3 destekli hibrit organik-inorganik silika membranlarına ait farklı büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.24 Sırasıyla BTESE (a, b, c), BTESE-1 (d, e, f) ve BTESE-3 (g, h, i) hibrit silika membranlarına ait farklı büyütmelelerdeki yüzey SEM görüntüleri

Şekil 4.24.b, c’de yüzey SEM görüntüleri verilen T106 nolu BTESE membranının, gama-alümina ara tabaka üzerine tamamen kaplandığı görülmektedir. Ancak şekil 4.24.a’da verilen SEM yüzey görüntülerinde ise membran performansının düşmesine neden olan yüzeysel hataların yer aldığı görülmektedir. Bu yüzeysel hataların ise kaplama sırasındaki ortam koşullarından kaynaklandığı düşünülmüştür. T159 nolu BTESE-1 destekli membranının yüzey SEM görüntüleri şekil 4.24.d, e, f’de verilmiştir. Şekil 4.24.d’ye bakıldığında yüzey üzerinde yer yer hataların olduğu görülmüştür. Bu hataların kaplama sırasındaki koşullardan kaynaklandığı düşünülmüştür. Şekil 4.24.e ve şekil 4.24.f incelendiğinde ise membranın yüzeyine yaklaşıldığında kaplamanın bazı bölgelerde hatasız yapıldığı gözlenmiştir. T206 nolu BTESE-3 membranının yüzey SEM

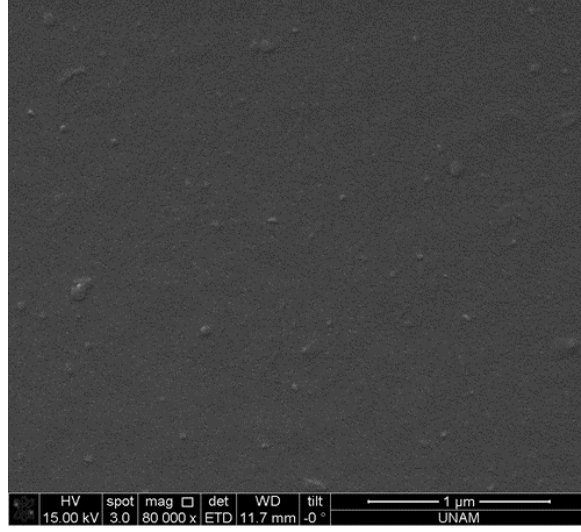
görüntülerinin verildiği şekil 4.24.g-h-ı'nda görüldüğü üzere yüzeyde membran performansını etkileyecek bir yüzeysel hataya rastlanmamıştır. T159 nolu BTESE-1 membranına ait kesit SEM görüntüleri şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.25 T159 nolu BTESE-1 membranının a. 40000x ve b. 50000x kesit SEM görüntüleri

Kesit görüntüleri incelendiğinde 225 nm kalınlığındaki mikrogözenekli BTESE-1 hibrit silika katmanının gama alümina ara tabakasının üzerinde ayırt edilebilir bir şekilde kaplandığı görülmüştür. Kreiter vd. (2011)'nin çalışmalarında hibrit silika membranların kalınlıkları 200 nm-600 nm aralığında belirtilmiş, Paradis vd. (2013)'nin yaptıkları çalışmada ise hatasız ve 200 nm-550 nm kalınlıklarında hibrit silika membranlar elde edilmiştir. BTESE-1 membranının kalınlığının 225 nm olması, literatür ile karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir.

0,05 M T203 BTESE-Ti (%10) destekli hibrit silika membranına ait SEM görüntüleri şekil 4.26'da verilmiştir.



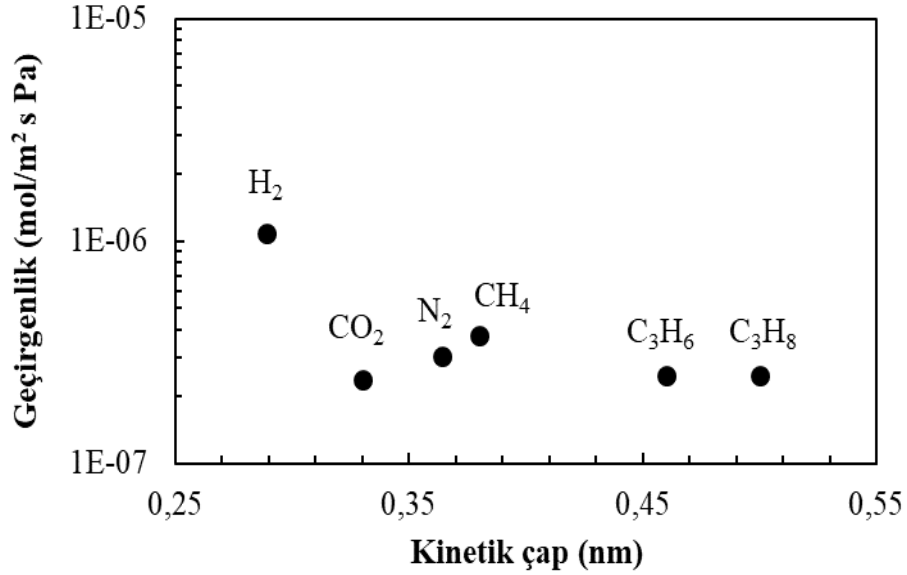
Şekil 4.26 T203 BTESE-Ti (%10) membranına ait yüzey SEM görüntüleri

0,05 M derişime sahip 2 kat kaplı BTESE-Ti (%10) membranın şekil 4.26’da verilen yüzey morfolojisine bakıldığında membranın gama alümina tabaka üzerine düzgün bir şekilde kaplandığı anlaşılmıştır. Yüzey üzerinde yer yer çevresel koşullardan kaynaklanan ufak kalkmalarla karşılaşmıştır. Bu kalkmaları yok etmek için çevresel koşullar kontrol edilerek destekli organik-inorganik silika membranlar hazırlanmıştır.

4.4 Membran Performanslarının Belirlenmesi

He, H₂, N₂, CO₂, CH₄, C₃H₆ ve C₃H₈ gazlarının geçirgenlik değerleri, oda sıcaklığı ve 200 °C sıcaklık aralığında ölçülmüş, membran gaz seçicilik performansı belirlenmiştir. Kinetik çap, bir gazdaki bir molekülün başka bir moleküle çarpışması olasılığını ifade eden atomlara ve moleküllere uygulanan bir ölçüdür. Genellikle atomun elektron kabuğunun büyüklüğü cinsinden tanımlanan atomik çapla aynı değildir. Daha ziyade, saçılma olayına yol açabilecek etki alanının boyutudur. Kinetik çap, bir gazdaki moleküllerin ortalama serbest yolu ile ilişkilidir (W Breck 2019). Ortalama serbest yol, bir parçacığın çarpışma olmadan yol alabileceği ortalama mesafedir. Tek gaz ölçüm sisteminde geçirgenlik değerleri belirlenen He, H₂, N₂, CO₂, CH₄, C₃H₆ ve C₃H₈ gazlarının kinetik çapları sırasıyla 0,26, 0,289, 0,364, 0,33, 0,38, 0,46 ve 0,5 nm dir.

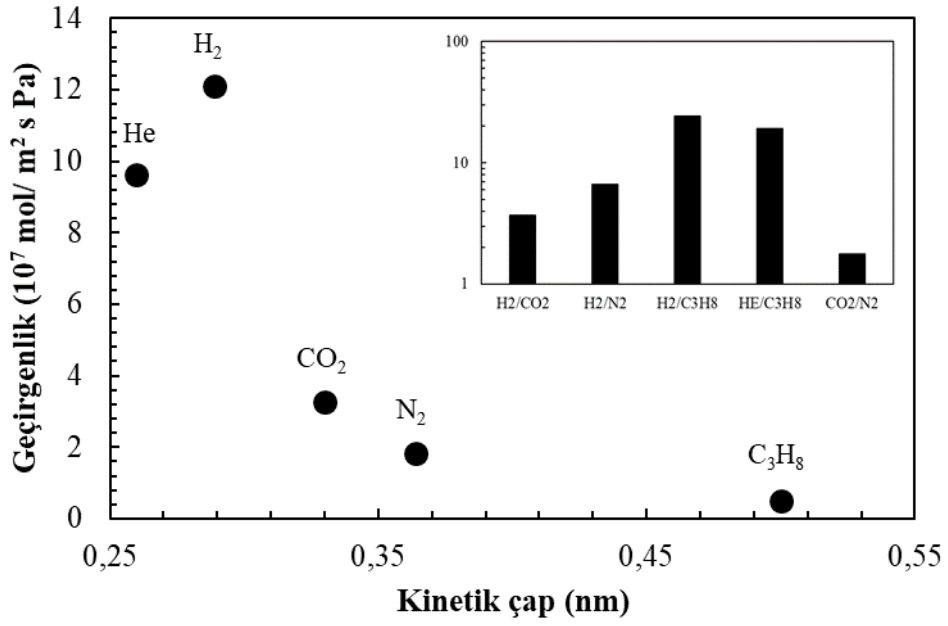
Şekil 4.27’de 1 katlı destekli gama alümina membranına ait oda sıcaklığında ölçülmüş geçirgenlik değerlerinin kinetik çapla değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 4.27 1 katlı destekli gama alümina membranına ait oda sıcaklığında ölçülmüş geçirgenlik değerlerinin kinetik çapla değişim grafiği

2,5 µm kalınlığa sahip (Şekil 4.18) destekli gama alümina membranın geçirgenlik değerleri incelendiğinde H₂, N₂, CO₂, CH₄, C₃H₆, C₃H₈ geçirgenlikleri sırasıyla 1,08x10⁻⁶, 3,06x10⁻⁷, 2,39x10⁻⁷, 3,8x10⁻⁷, 2,51x10⁻⁷ ve 2,49x10⁻⁷ mol/m² s Pa, H₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/CH₄, H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri ise sırasıyla 3,53 (3,7) , 4,52 (4,7), 2,85 (2,82) ve 4,34 (4,7) olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda bu değerlerin parantez içinde verilen Knudsen değerlerine çok yakın olduğu anlaşılmış ve membran boyunca gerçekleşen taşınımın Knudsen difüzyonu olduğu sonucuna varılmıştır.

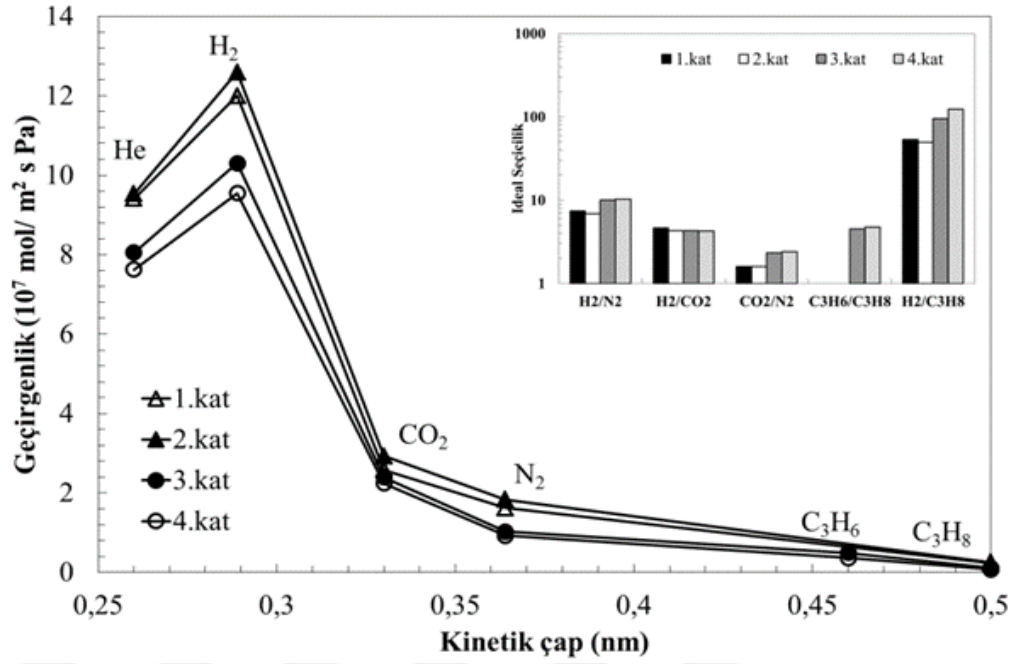
150 °C’de ölçümü yapılan T1 MT membranına ait kinetik çap cinsinden geçirgenlik ve seçicilik değerleri şekil 4.28’de verilmiştir.



Şekil 4.28 2 kat kaplı T1 membranına ait 150 °C'de ölçülmüş gaz geçirgenlik ve seçicilik sonuçları

Metiltrioksisilan (MTES) ve Tetraetilortosilikat (TEOS) başlatıcı moleküllerinin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarıyla sol-jel yöntemiyle hazırlanan MT solu, gama alümina ara tabaka üzerine kaplanmış ve MT metillenmiş silika membranı olarak elde edilmiştir. 70 nm kalınlığa (Şekil 4.19) sahip olan MT membranının gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri incelendiğinde H₂ geçirgenliği $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ ve H₂/C₃H₈ gaz seçicilik değeri ise 24 olarak bulunmuştur. %10 TiO₂ katkısı ile beraber MT metillenmiş silika membranının gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerindeki değişim Şekil 4.29'da verilmiştir.

Şekil 4.29'da 4 kat kaplanan MT10A membranına ait 150 °C sıcaklıkta ölçülen gaz geçirgenlik değerleri verilmiştir.

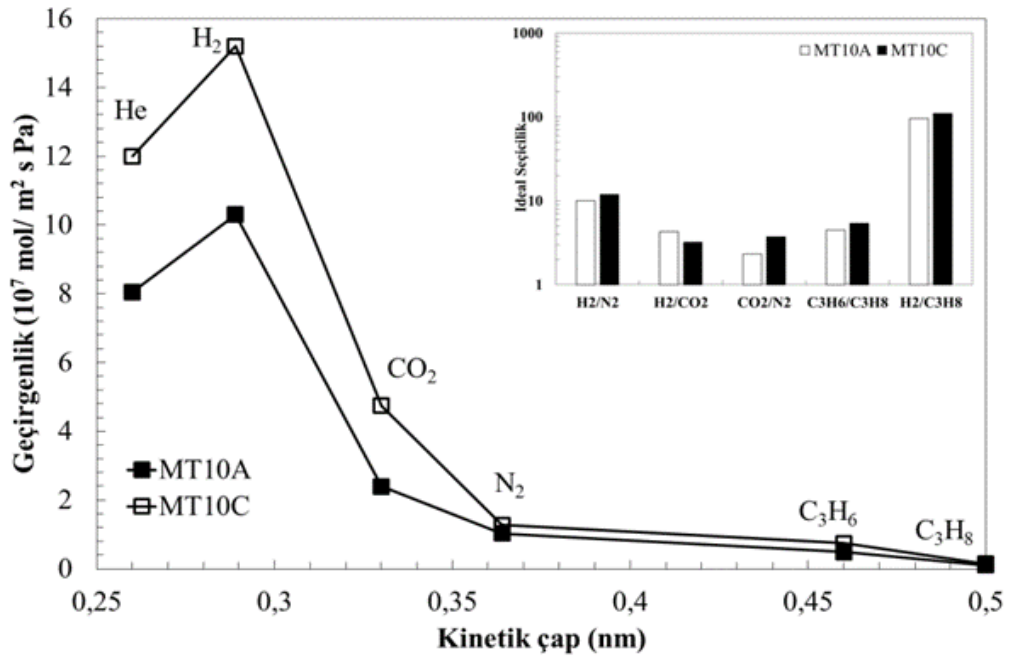


Şekil 4.29 150 °C’de ölçümü yapılan MT10A membranının kinetik çapa karşı farklı kaplama sayılarındaki geçirgenlik değerleri ve seçicilik değerleri

Küçük gazlar için kinetik çap değerleri kullanılırken C₃H₆ ve C₃H₈ için van der Waals çap değerleri kullanılmıştır (Zhang vd. 2012). H₂ ve CO₂ gazları arasında membranın moleküler elek özelliğini gösteren belirgin bir değişim vardır. Kinetik çap ve kaplama sayısı arttıkça geçirgenlik değerleri düşmektedir. 80 nm kalınlığındaki 1 katlı MT10 membranının H₂ değeri $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ iken 4.katta kalınlığının 220 nm olması nedeniyle bu değer, $9,55 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ ’a düşmüştür. C₃H₈ gazı ise, 1.katta $2,24 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ değerinden 4.katta $7,70 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ ’a düşmüştür. 150 °C’de ölçümü yapılan 4 katlı MT10 membranının H₂/N₂, H₂/C₃H₆ ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri sırasıyla 10,3 (3,7), 26 (4,6), 124 (4,7) olup bu değerler parantez içerisinde verilen Knudsen değerlerinden oldukça fazladır. Katman sayısının artması ile H₂/CO₂ seçicilik değerleri hemen hemen aynı kalmış ve bu da moleküler geçişin CO₂’in boyutundan daha büyük olduğunu göstermiştir. Seçicilik değerleri literatürde verilmiş metillenmiş silika membranlar (Moon ve Lee 2007, Ma vd. 2013, Yang ve Chen 2013) için olan değerlerle karşılaştırılabilir olmasına rağmen H₂ geçirgenlik değerleri, de Vos vd. (1999) yaptıkları çalışmadaki değerlerin yaklaşık yarısı kadardır. Ağ yapısındaki Si⁺⁴’ün daha büyük Ti⁺⁴ iyonlarıyla yer değiştirmesi, membran kalınlığından bağımsız olarak küçük gazların difüzyonu için daha sıkı paketlenmiş bir yapının oluşmasına neden olmuş olabilir. 150

°C’de MT10 membranının C₃H₆/C₃H₈ seçicilik değerleri de belirlenmiştir. C₃H₆-C₃H₈ karışımdan propilen ayırımı, her iki molekülün kaynama noktalarının birbirine yakın olması nedeniyle yüksek enerji gerektiren bir işlemdir. Bu nedenle enerji tasarruflu membranların kullanılmasına oldukça ihtiyaç vardır. Her ne kadar mikrogözenekli silika membranların gözenek ağı oldukça önemli seviyede H₂/hidrokarbon ayırma performansı sergilese de, C₃H₆/C₃H₈ gibi benzer molekül boyutuna sahip moleküllerin ayrılması oldukça sınırlıdır (de Vos ve Verweij 1998). Nair vd. (1996)’da yaptıkları çalışma ile sol-jel türevli mikrogözenekli alümina-silika membranın 50 °C’de C₃H₆ geçirgenlik değerini 2,5x10⁻⁷ mol/m² s Pa bulurken C₃H₆/C₃H₈ ayırma faktörünü ise 1,8 bulmuşlardır. Stoitsas vd. (2005) çalışmalarında C₃H₆ geçirgenliği 5x10⁻¹¹ mol/m² s Pa ve C₃H₆/C₃H₈ ayırım faktörü 7,7 olan 0,5 mm kalınlığında Ag⁺ katkılı mikrogözenekli desteksiz silika membran elde etmişlerdir. Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan MT10 membranının C₃H₆ geçirgenliği 6x10⁻⁸ mol/m² s Pa ve C₃H₆/C₃H₈ seçicilik değeri ise yaklaşık 5 olarak bulunmuştur. Bu sonuç ise TiO₂ ilavesinin MT10’un gözenek ağını yoğunlaştırarak C₃H₆/C₃H₈ ayırımı için moleküler elek yeteneğini arttırdığını göstermektedir.

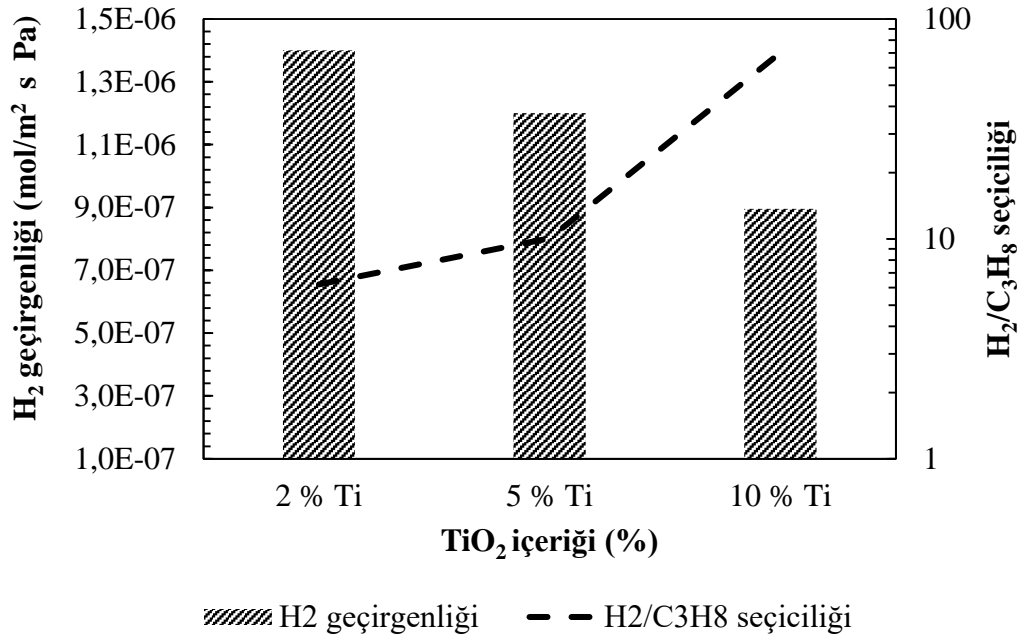
Şekil 4.30’da 3 kat kaplanmış ve 150 °C’de ölçülmüş MT10A ve MT10C membranlarının gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri verilmiştir.



Şekil 4.30 3 katlı ve 150 °C'de ölçümü yapılan MT10A ve MT10C membranlarının kinetik çapa karşı geçirgenlik değerleri

MT10A membranının geçirgenliğinin artırılması amacıyla membran, daha büyük gözenek yapısına sahip alümina destekler (CR-6) üzerinde aynı koşullarda hazırlanmıştır (MT10C). MT10C membranının özellikle He, H₂ ve N₂ geçirgenlikleri, daha küçük ve sıkı gözenek yapısına sahip destek üzerinde hazırlanan MT10A membranına kıyasla daha yüksektir. H₂ geçirgenlik değeri $1 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ 'dan $1,6 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ 'a yükselmiştir, bunun nedeni ise AKP-50 alümina desteğin CR-6 alümina desteğe kıyasla daha yüksek gaz taşınım direncinin olmasıdır. Ayrıca MT10A ve MT10C membranlarının ideal seçicilik değerleri birbirine yakındır, öyle ki H₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/C₃H₆ ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri sırasıyla yaklaşık 12, 3,2, 20 ve 110 olarak bulunmuştur. MT10C membranı ayrıca 150 °C ölçüm sıcaklığında $5,5 \text{ C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ seçicilik değeri ve $7,5 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ geçirgenlik değeri göstermiştir.

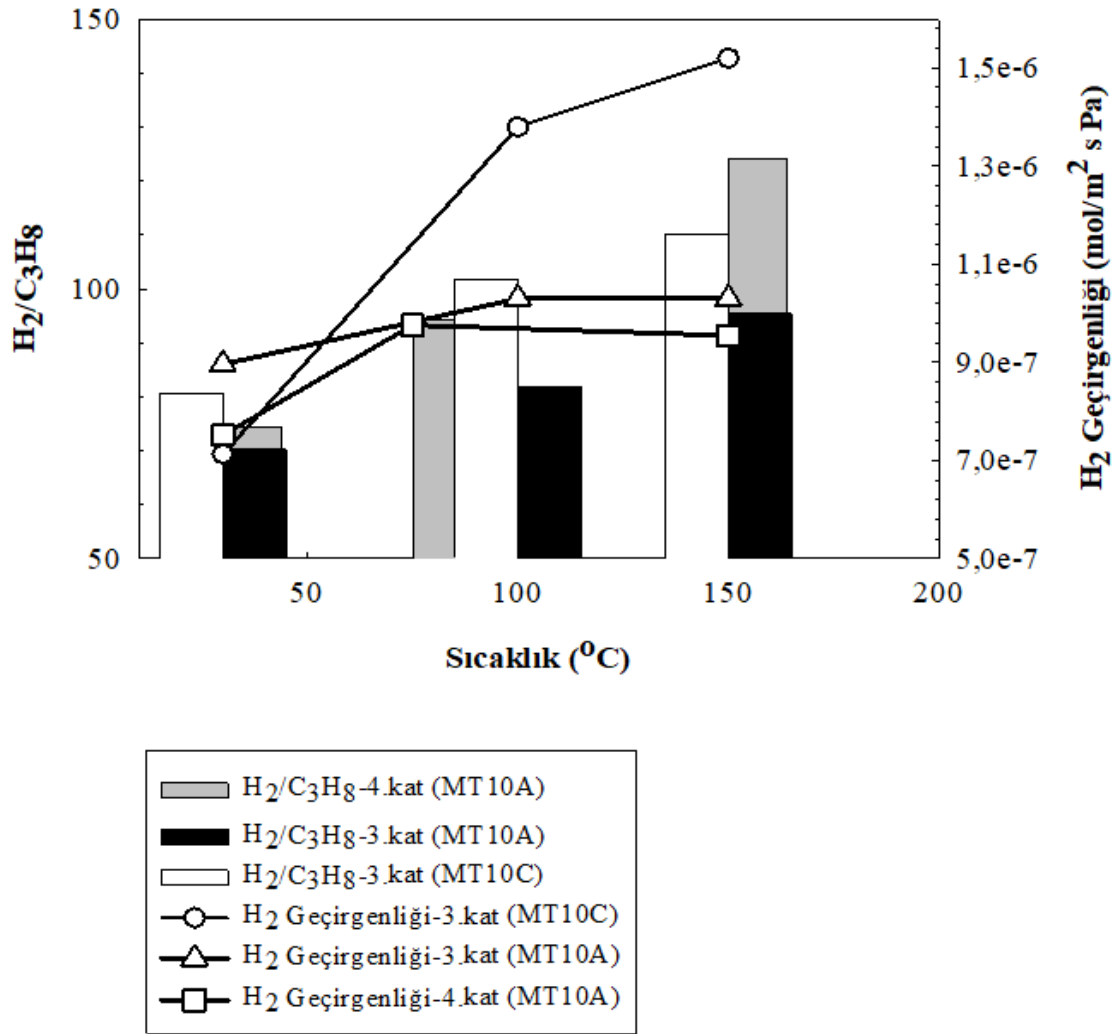
Şekil 4.31'de farklı TiO₂ katkılarına sahip MT metillenmiş silika membranlarının oda sıcaklığında H₂ geçirgenlik ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri verilmiştir.



Şekil 4.31 Farklı TiO₂ katkılarındaki ve 3 kat kaplanmış metillenmiş silika membranının oda sıcaklığındaki H₂ geçirgenlik ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri

Oda sıcaklığında ölçümü yapılan farklı titanya katkıları olan metillenmiş silika membranının H₂ ve H₂/C₃H₈ değerleri şekil 4.31’de verilmiştir. 3 kat kaplanmış farklı TiO₂ katkısı olan MT membranlarının H₂ geçirgenliği % 2 katkıda 1,4x10⁻⁶ mol/m² s Pa iken % 10 katkı ile beraber bu değer, 8,96x10⁻⁷ mol/m² s Pa’a düşmüştür. H₂/C₃H₈ seçiciliği ise TiO₂ katkısı arttıkça oda sıcaklığında 6,2’den 70,2’ye yükselmiştir.

Sıcaklığın 3 ve 4 katlı MT10A-MT10C membranlarının H₂ geçirgenlik ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerlerine olan etkisi şekil 4.32’de verilmiştir.

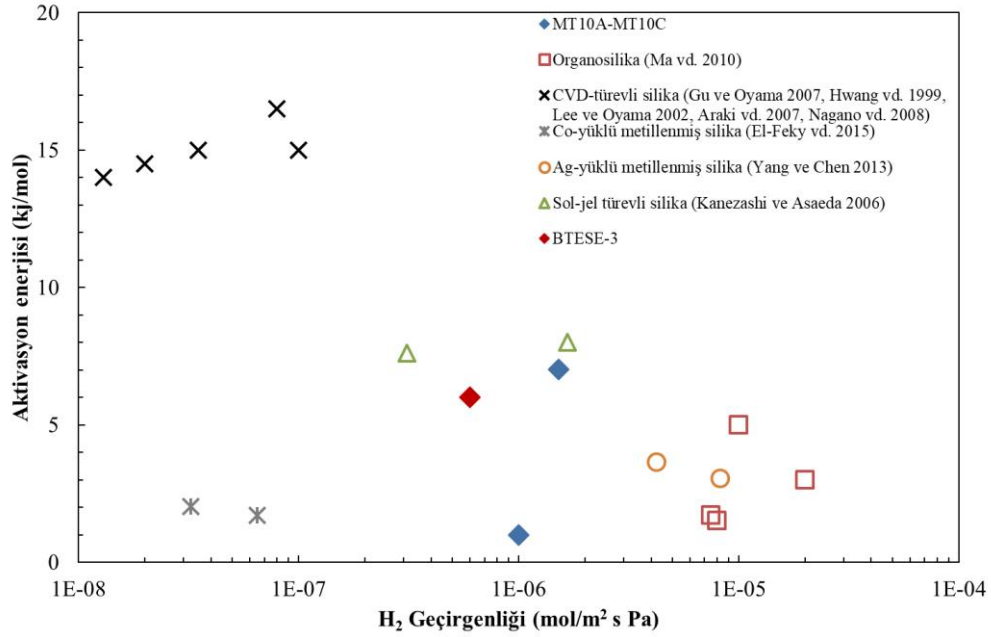


Şekil 4.32 3 ve 4 katlı MT10A ve MT10C membranlarının sıcaklığa karşı H₂ geçirgenlik ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri

Makrogözenekli destek yapısı değiştirilmesine rağmen gazların ideal seçicilik değerleri yaklaşık olarak birbirine yakındır ancak MT10C membranının H₂ geçirgenlik değeri sıcaklık arttıkça önemli miktarda artmıştır. Bunun nedeninin ise desteğin düşük gaz taşınım direncinden kaynaklandığı düşünülmüştür. MT10A membranının H₂ geçirgenlik değeri, MT10C membranına kıyasla 100 °C'ye kadar artmış ancak daha sonra 150 °C'ye kadar hemen hemen sabit kalmıştır. Artan sıcaklıkla geçirgenlik değerlerindeki artış, membranda aktif taşınım mekanizmasının bir göstergesi olan pozitif aktivasyon enerjisine neden olur (Igi vd. 2008, Kanezashi vd. 2014). Bu sonuçlar, destek tabakası boyunca geçen Knudsen akışının, MT10A membranı için sıcaklıktan bağımsız olarak

geçirgenliklerine önemli bir katkısı olduğunu göstermiş ancak membran seçiciliklerinin ise çatlak olmayan seçici ince tabaka tarafından kontrol edildiği anlaşılmıştır.

Şekil 4.33'de aktivasyon enerjisine karşı H₂ geçirgenliğinin literatürle karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.33 TiO₂ katkılı metillenmiş silika (bu çalışma), organosilika, CVD-türevli silika, Co-yüklü metillenmiş silika, Ag-yüklü metillenmiş silika ve sol-jel türevli silika için H₂ geçirgenliğine karşı H₂ geçirgenliğinin aktivasyon enerjisi grafiği

TiO₂ katkılı metil grubu eklenmiş silika, organosilika, CVD-türevli silika, Co-yüklü metil grubu eklenmiş silika, Ag⁺-yüklü metil grubu eklenmiş silika ve sol-jel türevli silika membranları için H₂ geçirgenliklerine karşı H₂ geçirgenliğinin aktivasyon enerjileri grafiği şekil 4.33'de verilmiştir. H₂ geçirgenliğinin aktivasyon enerjisi, H₂ moleküllerinin nüfuz edebileceği gözenek boyutlarının tespiti için iyi bir gösterge olabilir. Membran aktivasyon enerjisi, membran gözenek boyutunun küçülmesiyle artış gösterir. Farklı silika başlatıcı molekülleri (TEOS, TMOS, BTESE, MTES) ve farklı membran hazırlama yöntemleri (CVD, sol-jel) nedeniyle dağınık bir H₂ geçirgenliği-aktivasyon enerjisi grafiği elde edilmiştir. CVD-türevli silika membranları için H₂ geçirgenliği ve aktivasyon enerjisi, silika başlatıcı moleküllerinden (TMOS, TEOS) bağımsızdır. BTESE-türevli

silika (organosilika) membranların aktivasyon enerjisi, TEOS-türevli silika membranların aktivasyon enerjisinden daha düşüktür ve bu durum organosilika membranların daha serbest bir ağ yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Silika membranların gözenek boyutundaki azalmadan dolayı, artan aktivasyon enerjisiyle birlikte organosilika membranların yüksek H₂ geçirgenliği giderek azalmıştır (Ma vd. 2010). TEOS başlatıcısı kullanılarak hazırlanan silika membranları metillenmiş silika membranlarına göre daha yoğundur ve daha küçük gözeneklere sahiplerdir. Ancak aktivasyon enerjileri arasındaki fark çok fazla değildir (Yang ve Chen 2013). Ag⁺ iyonu eklenince H₂ geçirgenliği aktivasyon enerjisinde düşüş görülmüştür. Görünürdeki aktivasyon enerjisindeki bu azalış, H₂ geçirgenlik hızında artışa neden olmuştur. Membran desteği, tüm taşıma mekanizmalarının üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışma kapsamında hazırlanan TiO₂ katkılı MT10A ve MT10C membranlarının H₂ geçirgenlik değerleri birbirine oldukça yakın ancak aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında destek türü farkından dolayı farklılık gözlenmiştir.

BTESE, BTESE-1 (300 °C), BTESE-1 (400 °C) ve BTESE-3 membranlarının oda sıcaklığındaki ve 1.katındaki H₂ ve C₃H₈ geçirgenlik değerleri çizelge 4.2’de verilmiştir.

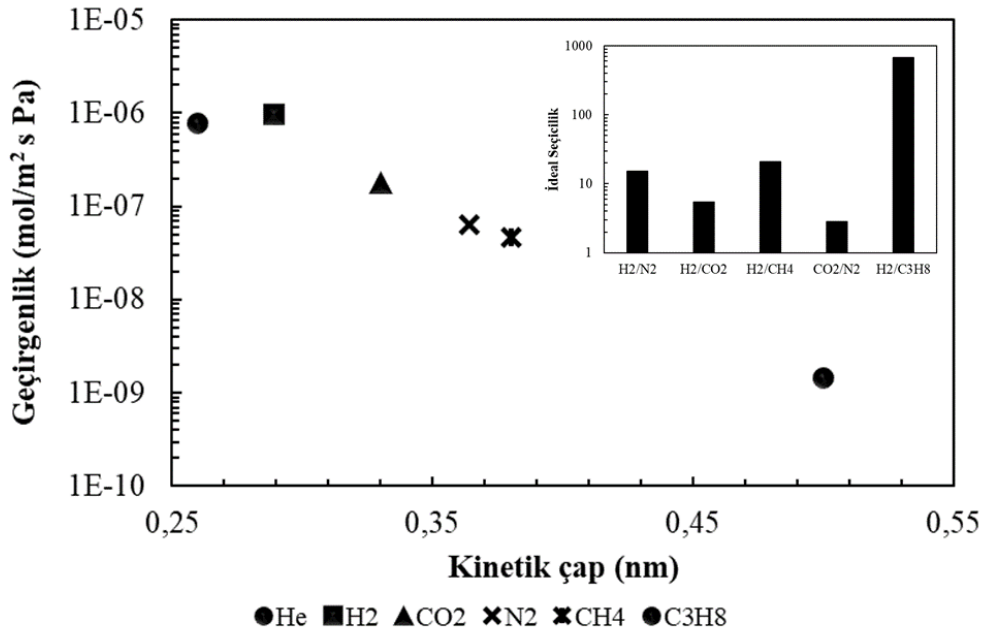
Çizelge 4.2 BTESE, BTESE-1 (300 °C ve 400 °C) ve BTESE-3 membranlarının 1.kat ve oda sıcaklığında ölçülmüş H₂ ve C₃H₈ geçirgenlikleri

Membran	H ₂ geçirgenliği (mol/m ² s Pa)	C ₃ H ₈ geçirgenliği (mol/m ² s Pa)	H ₂ /C ₃ H ₈ seçiciliği
BTESE	1,65x10 ⁻⁶	8,24x10 ⁻⁸	20,12
BTESE-1 (300°C)	6,3x10 ⁻⁷	5,08x10 ⁻⁸	12,41
BTESE-1 (400°C)	1,08x10 ⁻⁶	8,59x10 ⁻⁸	12,67
BTESE-3	5,7x10 ⁻⁷	1,41x10 ⁻⁸	40,39

Çizelge 4.2’de H₂ ve C₃H₈ geçirgenlikleri verilen membranların seçicilik değerleri incelendiğinde en düşük seçicilik değerlerinin BTESE-1 membranlarına ait olduğu görülmüştür. 300 °C ve 400 °C’de kalsine edilen BTESE-1 membranlarının seçicilik

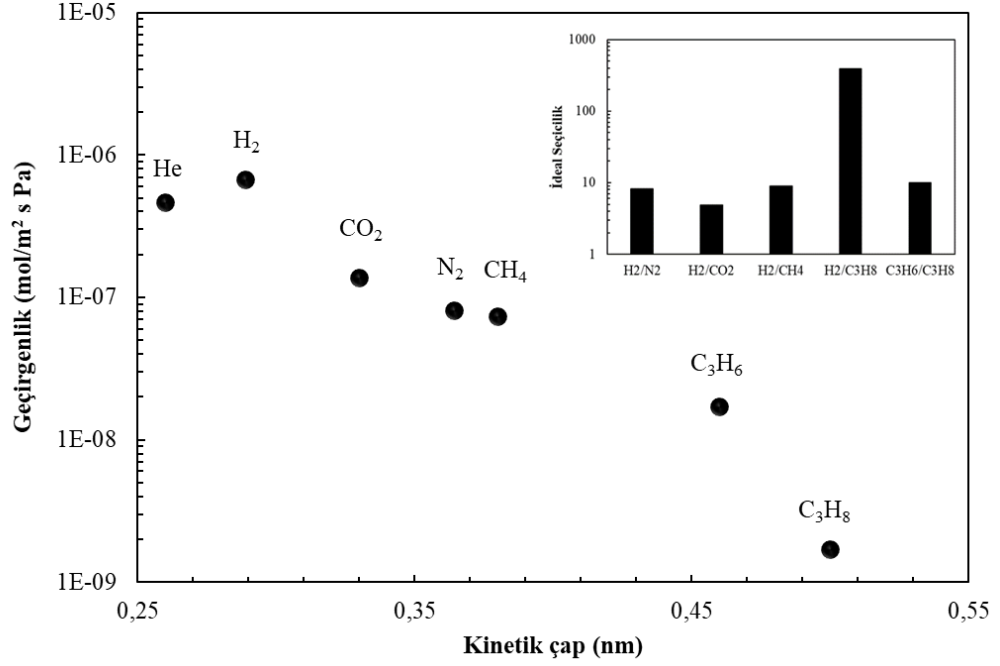
değerlerinin aynı olduğu anlaşılmıştır. Bu durumda BTESE-1 solu ile hazırlanan membranların seçiciliklerinin kalsinasyon sıcaklığı ile etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca BTESE-2 solu jelleştiğinden dolayı membran yapılamamıştır. Oda sıcaklığında 1.katında en yüksek seçicilik değeri BTESE-3 membranına ait olup ölçüm sıcaklığı 200 °C'ye çıkarılmış ve elde edilen sonuçlar şekil 4.34'de verilmiştir.

1 katlı BTESE-3 hibrit organik-inorganik silika membranına ait 200 °C'de ölçülen geçirgenlik değerleri şekil 4.34'de verilmiştir.



Şekil 4.34 T207 BTESE-3 membranına ait 200 °C sıcaklıkta ölçülmüş geçirgenlik değerleri

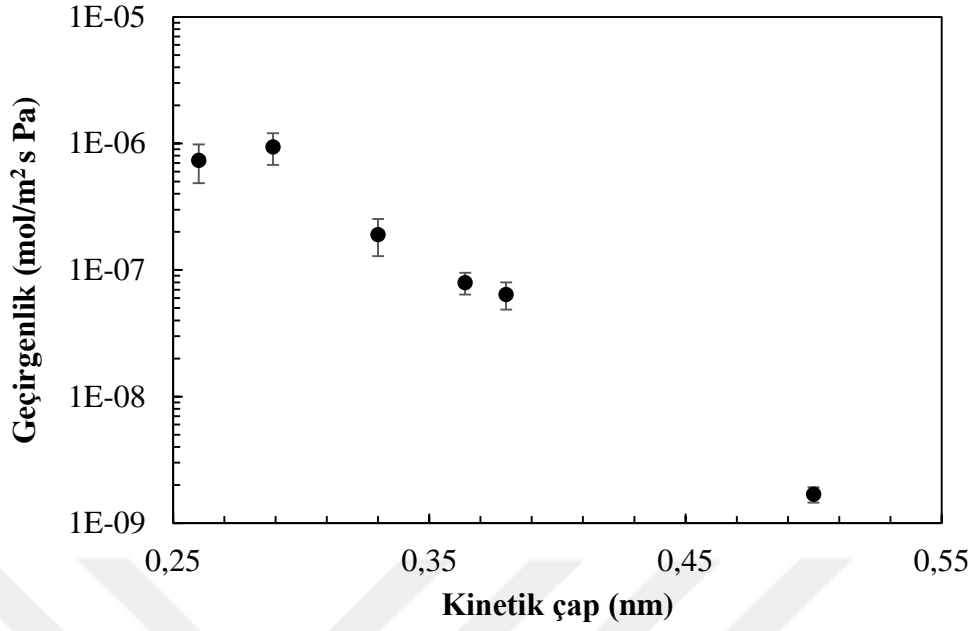
BTESE-3 membranının geçirgenlik değerlerinin molekül kinetik çapla değişimi verilen şekil 4.34'de, He, H₂, CO₂, N₂, CH₄, C₃H₈ geçirgenlik değerleri sırasıyla 7,84x10⁻⁷, 9,67x10⁻⁷, 1,77x10⁻⁷, 6,3x10⁻⁸, 4,62x10⁻⁸ ve ise 1,44x10⁻⁹ mol/m² s Pa olarak ölçülmüştür. Bu geçirgenlik değerlerinin oranlanmasıyla elde edilen seçicilik değerleri ise H₂/N₂ 15,34, H₂/CO₂ 5,44 ve H₂/C₃H₈ değeri ise 672 bulunmuştur. Bulunan seçicilik değerleri incelendiğinde 1 kat kaplamanın yeterli olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı koşullarda hazırlanmış 400 °C ve ardından 450 °C'de kalsine edilmiş BTESE-3 membranına ait geçirgenlik değerleri şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.35 1 kat kaplı T216 nolu BTESE-3 membranına ait 200 °C’de ölçülmüş kinetik çapa karşı geçirgenlik değerleri

400 °C’de kalsine edilen bu membranın 200 °C ölçüm sıcaklığında H₂ geçirgenliği $6,65 \times 10^{-7}$ mol/m² s Pa olup H₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/CH₄, C₃H₆/C₃H₈ ve H₂/C₃H₈ seçicilikleri sırasıyla 8,19, 4,85, 9,05, 10 ve 390 olarak bulunmuştur. Membran kalsinasyon sıcaklığı, aynı katman için 450 °C olarak uygulandığında H₂ geçirgenliği 7×10^{-7} mol/m² s Pa ve H₂/C₃H₈ seçiciliği ise 111 olarak saptanmıştır. H₂ geçirgenliğinde büyük bir değişiklik gözlenmezken seçicilik değerinde ise azalmanın olduğu anlaşılmıştır. TGA analizi sonucuna bakıldığında 400 °C ve 450 °C sıcaklıkları arasında belirgin bir kütle kaybı görülmemiş olup bu performans düşüklüğünün sebebinin kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla yapıda oluşan mikro çatlaklar olduğu düşünülmüştür.

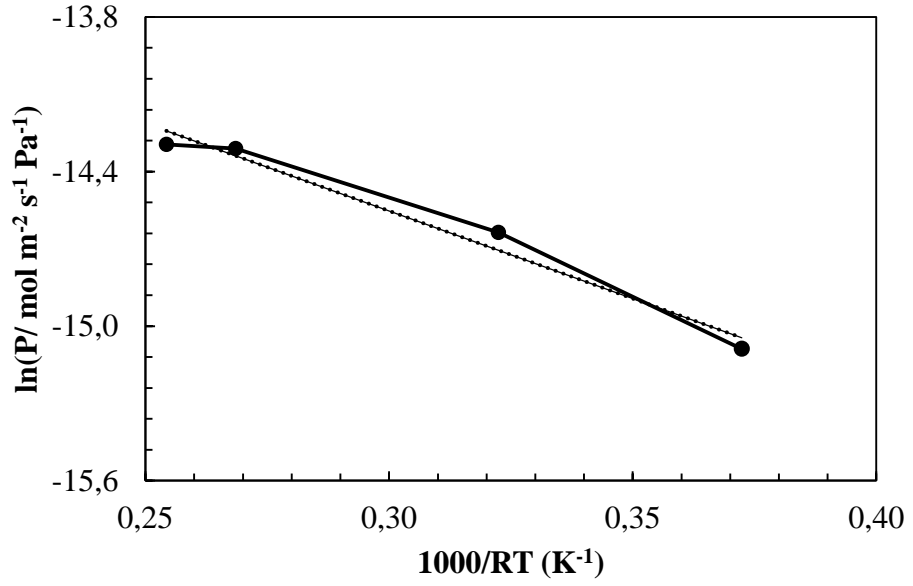
Aynı koşullarda hazırlanan 3 ayrı BTESE-3 membranının kinetik çap-geçirgenlik değişimi hata çizgileri grafiği şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.36 1 kat kaplanmış ve 200 °C’de ölçümü yapılan paralel 3 adet BTESE-3 membranlarına ait kinetik çapa karşı geçirgenlik grafiği (hata çizgileri cinsinden)

200°C’de ölçülen ve 1 kat kaplanmış aynı şekilde hazırlanan paralel 3 ayrı BTESE-3 membranlarına ait kinetik çapa karşı geçirgenlik grafiği şekil 4.36’da verilmiş olup He, H₂, CO₂, N₂, CH₄ ve C₃H₈ gaz geçirgenlikleri ölçülen bu 3 membranın sonuçlarının aritmetik ortalamaları ve standart sapmaları alınmıştır. Şekil 4.36 incelendiğinde membran geçirgenlikleri arasında özellikle küçük kinetik çaplı gazlar için büyük sapmalar gözlenmemiştir. Böylece membran performanslarının birbirine yakın olduğu ve membranların tekrarlanabilir şekilde üretilebildiği sonucuna varılmıştır.

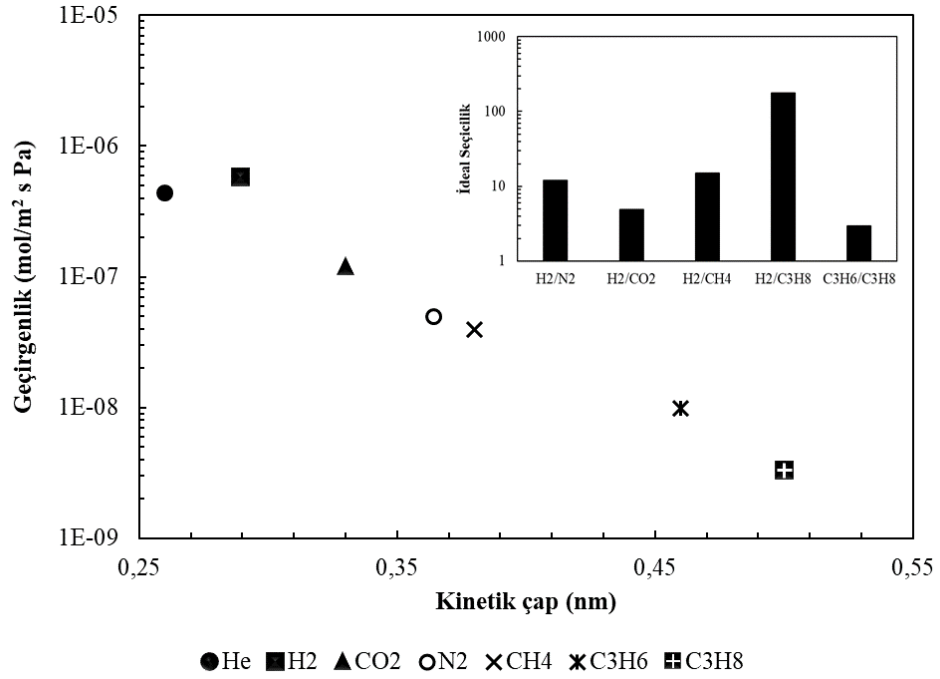
T207 BTESE-3 hibrit organik-inorganik silika membranının H₂ gazı aktivasyon enerjisi-H₂ geçirgenliği grafiği şekil 4.37’de verilmiştir.



Şekil 4.37 T207 BTESE-3 hibrit organik-inorganik silika membranının H₂ gazı aktivasyon enerjisi- H₂ geçirgenliği grafiği

Geçirgenliğin aktivasyon enerjisi, gözeneklerden geçen difüzyon enerjisiyle ilişkili olduğundan gözenek büyüklüğü için iyi bir ölçüdür. Daha yoğun ve sıkı paketlenmiş gözenek yapısına sahip olan membranların aktivasyon enerjisi, daha geniş gözenek yapısına sahip olanlardan daha fazladır. BTESE-3 membranı için H₂ aktivasyon enerjisinin pozitif olmasının, H₂ moleküllerinin membrandan aktif taşınım ile geçtiğinin göstergesi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4.33'de verilen MT10A membranının H₂ aktivasyon enerjisiyle (1 kJ/mol) karşılaştırıldığında ise BTESE-3 membranının aktivasyon enerjisinin (6,8 kJ/mol) daha fazla olduğu saptanmış ($R^2 > 0,98$) ve bu durum, BTESE-3 membranının MT10A membranına kıyasla daha yoğun bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.

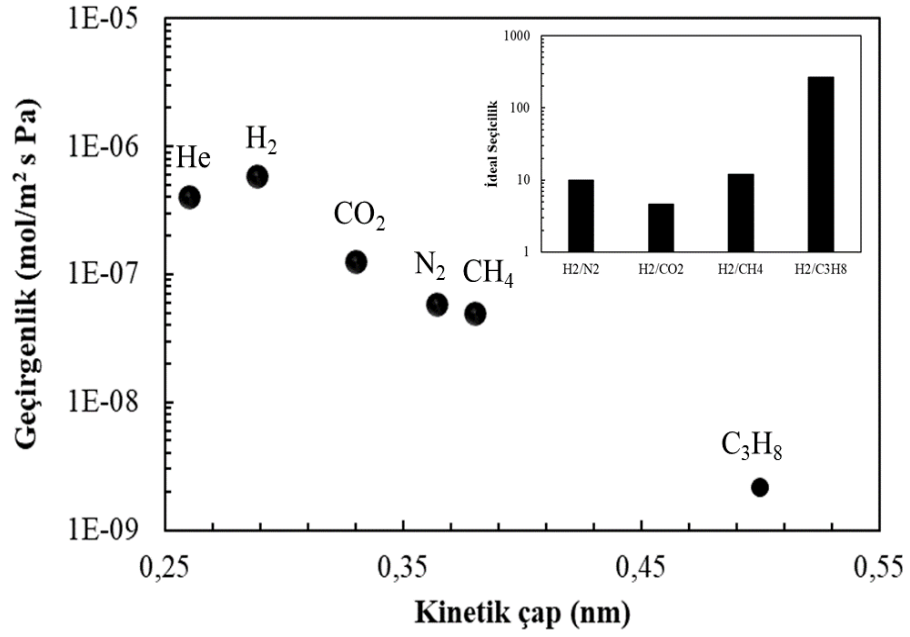
BTESE-3 membranına %10 TiO₂ katkısıyla geçirgenlik değerlerinde meydana gelen değişim şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38 Tek kat kaplı ve 200 °C'de ölçülmüş BTESE-Ti (%10) membranının kinetik çapa karşı geçirgenlik sonuçları

%10 TiO₂ katkılı BTESE-3 membranına ait geçirgenlik değerlerinin kinetik çapla değişimi şekil 4.38'de verilmiştir. Yapılan ölçüm sonucunda H₂ geçirgenliği 4,38x10⁻⁷ mol/m² s Pa, H₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/CH₄, C₃H₆/C₃H₈ ve H₂/C₃H₈ ise 12, 4,85, 15, 2,95 ve 176 olarak bulunmuştur. 1 kat kaplı BTESE-3 membranına %10 TiO₂ katkısıyla beraber H₂ geçirgenliği, % 50 ve H₂/C₃H₈ seçicilik değeri ise % 74 azalmıştır. Şekil 4.3'de verilen DLS sonuçları incelendiğinde BTESE-3 solunun parçacık boyutu 1 nm iken %10 TiO₂ katkısı ile beraber bu değer 6 nm'ye yükselmiştir. Bu durumda yapının sıkılaşma özelliği, parçacık boyutunun artmasıyla ilişkilendirilememiştir. Kalınlığın artmış olabilmesi, sadece küçük gözeneklerin sıkılaşmış olabilmesi yapılan tahminler arasındadır.

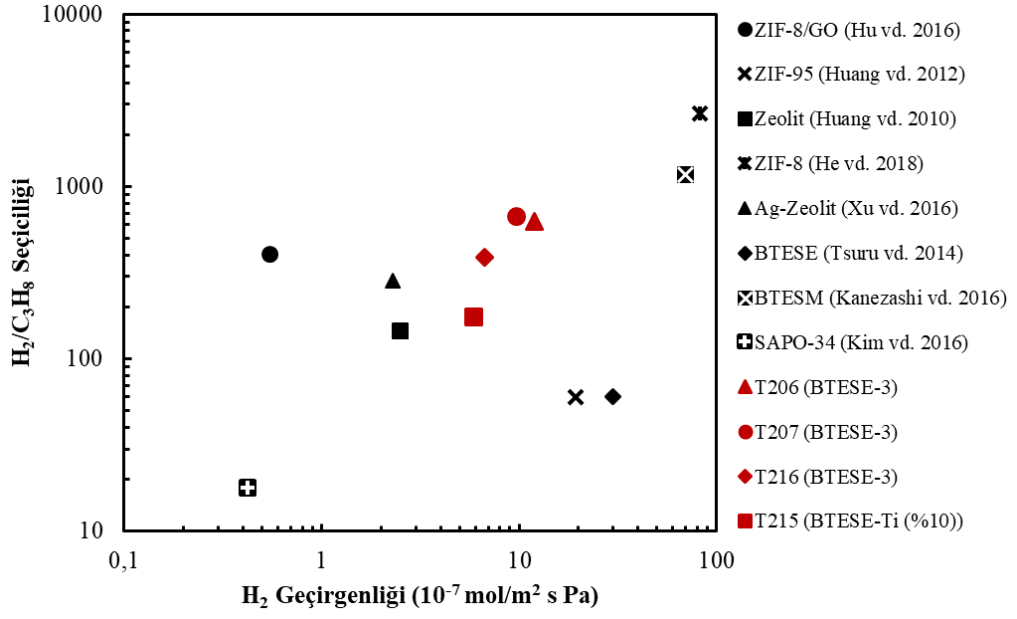
2 kat kaplanmış ve 200 °C ölçüm sıcaklığında ölçülen %10 TiO₂ katkılı BTESE-3 membranının geçirgenlik değerleri şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4.39 2 kat kaplı ve 200 °C'de ölçülmüş BTESE-Ti (%10) membranının geçirgenlik sonuçları

400 °C'de kalsine edilmiş ve 200 °C ölçüm sıcaklığında ölçülmüş 2 katlı BTESE-Ti (%10) membranının geçirgenlik değerleri şekil 4.39'da gösterilmiş olup H₂ geçirgenliği 4x10⁻⁷ mol/m²sPa, H₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/CH₄ ve H₂/C₃H₈ değerleri 10, 4,65, 12 ve 266,5 olarak bulunmuştur. 1 kat ve 2 kat kaplanmış membranın geçirgenlik ve seçicilik değerleri karşılaştırıldığında H₂ geçirgenliğinde, H₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/CH₄ seçiciliklerinde kayda değer bir değişiklik gözlenmezken C₃H₈ geçirgenliğinde azalma ve H₂/C₃H₈ seçiciliğinde önemli bir artış saptanmıştır. Bu durum, H₂/C₃H₈ ayırımı için uygun bir gözenek boyut ayarlamasının yapıldığını göstermiştir.

Aynı koşullarda hazırlanan BTESE-3 membranlarının H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri, literatürde üretilmiş membranların H₂/C₃H₈ seçicilik değerleriyle karşılaştırılmış ve şekil 4.40'da verilmiştir.

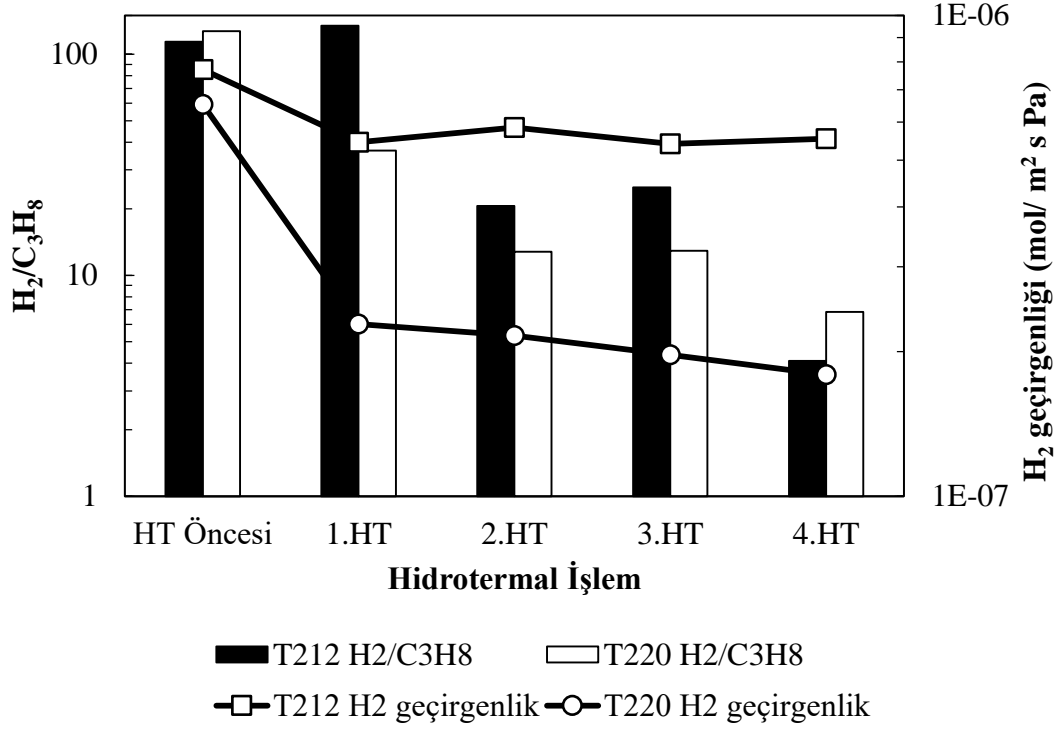


Şekil 4.40 BTESE-3 membranlarının H₂/C₃H₈ seçicilik değerlerinin literatürde üretilmiş membranların H₂/C₃H₈ seçicilik değerleriyle karşılaştırılması

Hidrojen/hidrokarbon (örn: H₂/C₃H₈) ayırımına olan ihtiyaç, özellikle petrol, kimya ve petrokimya endüstrilerinde giderek artmaktadır. Çeşitli gaz karışımlarından H₂'nin ayrılması için H₂-seçici membranların geliştirilmesine yönelik çabalar sürmektedir. H₂-seçici inorganik membranların, alkan dehidrojenasyonu ile olefin ve H₂ (yan ürün) eldesi (propan dehidrojenasyonu ile propilen eldesi) önemli uygulamalarındandır. Küçük gözenek yapısına sahip, ısıl kararlı ve H₂ geçirgenliği (2-6)x10⁻⁷ mol/m² s Pa olan inorganik membranlara olan ihtiyaç, membran reaktörlerde propan dehidrojenasyonu dönüşümünü önemli ölçüde artırmak için gereklidir. H₂-seçici membranlara genel olarak polimerik, metal, zeolitik, silika ve metal organik kafes (MOF) membranları örnek olarak verilebilir. Yapılan literatür araştırması sonunda üretilen farklı membran tiplerinin H₂ geçirgenliği ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri Şekil 4.40'da verilmiştir. Tez kapsamında elde edilen birbirine paralel 3 ayrı BTESE-3 membranlarının H₂ geçirgenlik ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri literatür sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Literatürde yüksek performanslı ve H₂/C₃H₈ ayırımında kullanılan farklı tip membranlar (Zeolit, ZIF-8, ZIF-95, Ag-Zeolit, BTESE) ile karşılaştırılabilir değerlere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Membran hidrotermal kararlılığının belirlenmesi amacıyla 1 kat kaplanmış ve 400 °C'de azot atmosferinde kalsine edilmiş olan BTESE-3 ve BTESE-Ti (%10) membranlarına

hidrotermal işlem uygulanmış ve H₂ geçirgenlik, H₂/C₃H₈ seçicilik değerleri şekil 4.41'deki grafikte verilmiştir.



Şekil 4.41 BTESE-3 ve BTESE-Ti (%10) membranlarının hidrotermal işlem öncesi sonrasındaki H₂ geçirgenlik ve H₂/C₃H₈ seçicilik değerlerindeki değişim grafiği

BTESE-3 ve %10 TiO₂ katkılı BTESE-3 membranına 105 °C'de 8 saat süreyle hidrotermal işlem uygulanmış ve bu işlem 4 defa tekrarlanmıştır. Hidrotermal işlem öncesinde membranların seçicilik değerleri karşılaştırıldığında TiO₂ katkısı ile beraber %11 artış gözlenmiştir. Bu durum TiO₂ katkısı ile beraber membran gözenek ağının yoğunlaştığını göstermiştir. T212 nolu BTESE-3 membranının ve T220 nolu BTESE-Ti (%10) membranının H₂ geçirgenlik değerlerinde hidrotermal işlem boyunca özellikle T220 nolu membran için düşüş görülmüştür. T212 nolu membrana ilk hidrotermal işlem uygulandığında H₂/C₃H₈ seçiciliği % 16 artarken, H₂ geçirgenliği ise % 30 azalmıştır. Hidrotermal işlem sayısı 1'den 3'e arttıkça BTESE-3 membranının H₂/C₃H₈ seçicilik değerinin % 81, TiO₂ katkılı BTESE-3 membranının seçiciliğinin ise % 65 azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, ağ yapısındaki bağların bozulduğunu, özellikle 4 hidrotermal

işlem sonunda membranların seçiciliklerinin Knudsen değerlerine ulaştığını ve seçici membran olma özelliklerini kaybettiklerini açıklar.

Membranların etanol-su seçicilikleri pervaporasyon sisteminde (Şekil 3.6) belirlenmiş olup 30 °C ve 60 °C’de test edilen etil alkol – su alanları (GC ile) belirlenen BTESE-1 (300°C) membranının sonuçları çizelge 4.3’de verilmiştir. Seçicilik değerleri aynı olan BTESE-1 membranlarının ölçüm sıcaklığının seçicilik değerleri üzerinde bir etki yaratmadığı anlaşılmıştır. Membran etanol/su seçicilik değerlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca pervaporasyon sistemi için gerekli olan ve farklı derişimlerdeki etanol/su karışımlarının GC (gaz kromatografisi) sistemine enjekte edilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrileri EK-3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 BTESE-1 membranına ait pervaporasyon sonuçları

Membran	Besleme Pik Alanı	%Besleme	Süzüntü Pik Alanı	%Süzüntü	Akı (kg/m².sa)	Seçicilik
BTESE-1 (30°C)	1616,92	7,62	2906,22	10,66	14,9	1,39
BTESE-1 (60°C)	1568,72	7,5	2783,9	10,38	25	1,38

5. DEĞERLENDİRME

- Makrogözenekli seramik destekler üzerine böhmit sol aracılığıyla mezogözenekli yapıda γ -alümina ara tabaka hazırlanmış ve farklı alkoksitler kullanılarak hazırlanan hibrit silika sollar ile daldırma-kaplama yöntemiyle mikrogözenekli yapıda ince ve seçici hibrit organik-inorganik silika membranlar elde edilmiş ve gaz ayırma performansları incelenmiştir.
- Dinamik Işık Saçılımı (DLS) sonuçları incelendiğinde, parçacık boyutu 1-10 nm aralığında olan kararlı, berrak hibrit silika solları hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının sol-jel parametrelerinin kontrolü ile hazırlanmıştır. MT sollarının parçacık boyutları incelendiğinde 1-6 nm arasında değiştiği ve TiO_2 katkısıyla beraber parçacık boyutlarının arttığı sonucuna varılmıştır. BTESE sollarının parçacık boyutlarının yaklaşık 2 nm olduğu ve TiO_2 katkısıyla parçacık boyutu artmıştır. TiO_2 katkısı arttıkça sol parçacık boyutunun artmasının ise hidroliz ve ko-kondenzasyon reaksiyonlarını arttıran TiO_2 kaynağının (Ti(IV)izopropoksit) farklı reaktivitesine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.
- Temas açısı ölçümleri ile hibrit silika solların hidrofobik özellikleri belirlenmiştir. Temas açısı sonuçları incelendiğinde en yüksek temas açısının 87°C ile MT soluna ait olduğu ve böylece hidrofobikliğin diğer solları nazaran daha fazla olduğu anlaşılmıştır. TiO_2 katkısı arttıkça temas açısı 87° (MT)'den 70° (MT10)'e düşmüştür ve bunun nedenin ise daha güçlü inorganik grupların (Ti-O-Ti ve/veya Ti-O-Si), $-\text{CH}_3$ gruplarıyla yer değiştirmesi olduğu düşünülmüştür.
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) grafikleri incelendiğinde ise organik-inorganik hibrit silika membranların karakteristik piklerinin görüldüğü ve yapıya metil gruplarının dahil olmasının, sırasıyla yüksek ve düşük frekans aralığında 2980 cm^{-1} ve 1276 cm^{-1} 'de bulunan iki karakteristik pikle doğrulanabildiği anlaşılmıştır. 2924 cm^{-1} ve 2890 cm^{-1} dalgaboyları sırasıyla, etoksit gruplarından gelen $-\text{CH}_3-$ gruplarını ve $\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}$ bağlarından gelen $-\text{CH}_2-$ gruplarını göstermiştir. 1270 cm^{-1} dalga boyundaki karakteristik pik, Si-C bağı aynı zamanda

BTESE ana zincirine ait Si-C-C-Si bağı göstermiştir. Yaklaşık 930 cm^{-1} dalga boyunda Ti-O-Si piki görülmekte olup bu durum Ti^{+4} iyonlarının silika ağı yapısına nüfuz ettiğini göstermektedir. Aynı zamanda bu pik, metal katkısı olmayan (MT) metillenmiş silika tozlarında da görülmüş olup silanol bağına da karşılık gelmektedir. MT2 desteksiz membranının ısı işlem uygulanmamış, hava ve azot atmosferinde ısı işlem uygulanmış halinin FTIR spektrumları incelendiğinde aynı piklerin görüldüğü ancak kalsine edilmemiş halinde piklerin daha belirgin olduğu anlaşılmıştır.

- Termogravimetrik analiz (TGA) deneyi yapılan örneklerin sonuçlarına bakıldığında hem metillenmiş silikalar hem de organik-inorganik hibrit silika membranları için $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar önemli derecede bir kütle kaybı olmadığı anlaşılmış bu kütle kaybının nedeninin su ve çözücü moleküllerinin ortamdan uzaklaşması olduğu anlaşılmıştır. Katkısız metillenmiş silika membranlarının hem azot hem de hava atmosferinde TGA eğrilerinin birbirine çok benzer olduğu anlaşılmıştır. $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığındaki kütle kaybının nedeninin HNO_3 'ün NO_x gruplarının serbest bırakılması, daha yüksek sıcaklıklarda ise bozunmaya (dekompozisyon) bağlı kütle kaybı gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca TiO_2 katkısı arttıkça kütle kaybı da artmıştır. Metillenmiş silikanın azot atmosferinde en fazla $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kararlı olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda yapıdan metil gruplarının ayrıldığı belirtilmiştir. Organik-inorganik desteksiz hibrit silika membranlarının ise $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve daha yüksek sıcaklıklarda C-C bağlarının ayrılması ile etil-köprüsünün bozulduğu sonucuna varılmıştır.
- X-Işını Difraktometresi (XRD) karakterizasyonu desteksiz gama alümina membranına ve metillenmiş silika membranlarına uygulanmıştır. Analiz, gama alümina membranı için $5\text{-}40\text{ }^{\circ}$, metillenmiş silika örnekleri için ise $10\text{-}60\text{ }^{\circ}$ tarama aralığında yapılmıştır. Böhmit tozları için elde edilen verilerin referans piklerle uyumlu olduğu ve istenilen kristalitede böhmit fazının saf bir şekilde elde edildiği saptanmıştır. Metillenmiş silika desteksiz membranlarında Ti^{+4} iyonları silika ağı yapısının içine homojen bir şekilde nüfuz ettiği için XRD tarafından saptanabilen büyüklükte bir pike rastlanmadığı sonucuna ulaşılmıştır. TiO_2 katkılı BTESE hibrit silika desteksiz membranının XRD sonuçları incelendiğinde piklerin literatürde

verilmiş katkısız BTESE membranıyla uyumlu olduğu ve Ti^{+4} iyonlarının hibrit silika ağ yapısına içerisine dağıldığı anlaşılmıştır.

- Si^{+4} 'ün Ti^{+4} iyonu ile yer değiştirmesine ilişkin ve mikroyapının kimyasal yapısıyla ilgili daha fazla fikir edinmek için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi gerçekleştirilmiştir. XPS sonuçları, literatürde bildirilen saf SiO_2 - TiO_2 karma sistemlerin sonuçları ile tutarlı olarak bulunmuştur.
- Desteksiz gama alümina ve hibrit organik-inorganik silika desteksiz membranların yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacimleri azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleriyle belirlenmiştir. Desteksiz gama alümina membranının izoterm eğrileri incelendiğinde mezogözenekli malzemelerde görülen H-2 histerisisine sahip tip IV izotermi olduğu saptanmıştır. Desteksiz hibrit silika membranların (MT) sahip olduğu izotermeler incelendiğinde tip I izotermine sahip oldukları anlaşılmış ve hidrotermal sonrası işlemde mikrogözenekliliğin görülmediği ve yapının tamamen bozulduğu sonucuna varılmıştır. TiO_2 ilavesi ile birlikte hidrotermal işlem öncesi ve sonrasında yüzey ve gözenek karakterizasyon sonuçları incelendiğinde genel olarak gözenek hacminin azaldığı, gözeneklerin yoğunlaştığı ve mikrogözenekliliğin artarak yüzey alanının da arttığı sonucuna ulaşılmıştır.
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Odaklanmış İyon Demeti Taramalı Elektron Mikroskobu (FIB-SEM) görüntülerine bakıldığında γ -alümina membranının kalınlığının 2,5 μm olduğu, sürekli bir şekilde ve makrogözenekli seramik destek içerisine sızmadan kaplandığı sonucuna varılmıştır. MT10 membranının ilk katının kalınlığı 80 nm iken mikroçatlakların kapatılması için 4 kat kaplama sonrasında bu kalınlık değerinin 219 nm'ye yükseldiği görülmüştür. BTESE hibrit silika membranının kalınlığının 225 nm olduğu ve bu değer literatürle karşılaştırılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.
- Membranların tek gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri oda sıcaklığı-200 °C aralığında tek gaz geçirgenlik sistemi ile test edilmiş, BTESE membranlarının ve metillenmiş silika membranlarının gaz geçirgenlik ve seçicilik performansları

belirlenmiştir. TiO_2 katkısı olan MT membranlarının H_2 geçirgenliği %2 katkıda $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ iken %10 katkı ile beraber bu değer, $8,96 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ 'a düşmüştür. $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ seçiciliği ise TiO_2 katkısı arttıkça oda sıcaklığında 6,21'den 70,22'ye yükselmiştir. 80 nm kalınlığındaki 1 katlı MT10 membranının H_2 değeri $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ iken 4.katta kalınlığının 220 nm olması nedeniyle bu değer, $9,55 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ 'a düşmüştür ve $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ değeri 124'e yükselmiştir. Daha yoğun ve sıkı paketlenmiş gözenek yapısına sahip destek (AKP-50) üzerine kaplanan MT membranının geçirgenliğinin artırılması için daha büyük gözenek yapısına sahip destek (CR-6) üzerinde aynı koşullarda hazırlanmıştır. MT10A ve MT10C membranlarının gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri incelendiğinde MT10C membranının özellikle He, H_2 ve N_2 geçirgenliklerinin, daha ince yapıya sahip olan MT10A membranına kıyasla daha yüksek olduğu, H_2 geçirgenlik değerinin $1 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ 'dan $1,6 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ 'a yükseldiği, bunun nedeninin ise AKP-50 alümina desteğin CR-6 alümina desteğe kıyasla daha yüksek gaz taşınım direncinin olduğu sonucuna varılmıştır. Birbirine paralel ve aynı koşullarda hazırlanan 3 ayrı BTESE-3 membranın kinetik çap-geçirgenlik değerleri incelenmiş ve özellikle kinetik çapı küçük olan gazlar için büyük sapmalara rastlanmamıştır. Böylece membranların performanslarının birbirine benzer olduğu ve membranların tekrarlanabilir şekilde elde edildiği anlaşılmıştır. H_2 aktivasyon enerjisi değerlerine bakıldığında BTESE-3 membranının aktivasyon enerjisinin MT10A membranına göre daha yüksek olduğu ve bu durum, BTESE-3 membranının daha yoğun bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca H_2 aktivasyon enerjilerinin değerlerinin pozitif olması, H_2 moleküllerinin membrandan aktif taşıma ile geçtiğinin göstergesidir. H_2 geçirgenlik ve $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ seçicilik değerleri literatürde yüksek performanslı $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ ayırımında kullanılan farklı türlerdeki membranlar ile kıyaslandığında karşılaştırılabilir değerlere sahip oldukları sonucuna varılmıştır. Destekli hibrit organik-inorganik silika membranlara hidrotermal işlem uygulanmış ve H_2 geçirgenlik değerlerinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Hidrotermal sayısı 1'den 3'e arttığında BTESE-3 membranının $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ seçicilik değeri % 81 azalırken, TiO_2 katkılı BTESE-3 hibrit silika membranının $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ değeri ise % 65 azalmıştır. Bu durum, ağ yapısındaki bağların bozulduğunu, 4 hidrotermal işlem sonunda seçicilik değerlerinin Knudsen değerlerine ulaştığını ve seçici membran

olma özelliklerini kaybettiklerini göstermiştir. Kalsinasyon sıcaklığı farkının membran performansı üzerindeki etkisinin incelenmesi için BTESE-1 membranı 300 °C ve 400 °C’de kalsine edilmiş ve membranlarının seçicilik değerlerinin aynı olduğu anlaşılmıştır. Bu durumda BTESE-1 solu ile hazırlanan membranların seçiciliklerinin kalsinasyon sıcaklığı ile etkilenmediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca BTESE-2 solu jelleştiğinden dolayı membran haline getirilememiştir.

- Hibrit organik-inorganik silika membranlar ve TiO₂ katkılı hibrit silika membranlar, H₂/C₃H₈ ayırım performanslarının literatürdeki hem farklı türde hem de aynı türdeki yüksek performanslı membranlar ile karşılaştırıldığında iyi bir gaz ayırım performansı göstermiştir. Bu membranların yüksek gaz ayırım performanslarının yanı sıra iyi bir alkol-su ayırımı göstermesi ve hidrotermal kararlılıklarının artırılması için gelecekte çalışmaların sürdürülmesi bu tez kapsamında yapılan çalışmaların geliştirilmesine fayda sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Araki, S., Mohri, N., Yoshimitsu, Y., Miyake, Y. 2007. Synthesis, characterization and gas permeation properties of a silica membrane prepared by high-pressure chemical vapor deposition, *J. Membr. Sci.*, 290, 138.
- Baker, R.W., Low, B.T. 2015. Membrane Separation. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
- Baker, R.W. 2004. Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons, Ltd, 2nd ed, Chichester.
- Bazzarelli, F., Giorno, L., Piacentini, E. 2015. Dense Membranes, *Encyclopedia of Membranes*, 1-3.
- Boddeker, K.W., Bengston, G. 1991. Pervaporation membranes separation processes, Ed. By R.Y M. Hang. ,Elsevier, Amsterdam, 437 – 460.
- Boffa, V., Blank, D.H.A., ten Elshof, J.E. 2008. Hydrothermal stability of microporous silica and niobia–silica membranes. 319, 256-263.
- Boffa, V., Parmeggiani, L., Nielsen, A.H., Magnacca, G. 2016. Hydrophilicity and surface heterogeneity of TiO₂-doped silica materials for membrane applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 221, 81-90.
- Boffa, V., ten Elshof, J.E., Petukhov, A.V., Blank, D.H.A. 2008. Microporous Niobia–Silica Membrane with Very Low CO₂ Permeability. *ChemSusChem*, 1, 437–443.
- Bonekamp, B.C. 1996. Preparation of Asymmetric Ceramic Membrane Supports by Dip-Coating, in: A.J. Burggraaf and L. Cot (Eds.). *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam.
- Bowen, T.C., Noble, R.D., Falconer, J.L. 2004. Fundamental and application of pervaporation through zeolite membranes. *J. Membr. Sci.* 245, 1-33.
- Bruschke, H. 1995. Industrial application of membrane separation processes. *Pure &App/. Chem.*, 67, 6, 993-1002.
- Burggraaf, A.J. and Cot, L. 1996. *Fundamentals of inorganic membranes science and technology*. Amsterdam.
- Castricum, H.L., Kreiter, R., van Veen, H.M., Blank, D.H.A., Vente, J.F., ten Elshof, J. E. 2008. High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability. *Journal of Membrane Science*, 324, 111-118.
- Castricum, H.L., Paradis, G.G., Mittelmeijer-Hazeleger, M.C., Kreiter, R., Vente, J.F., ten Elshof, J. E. 2011. Tailoring the separation behavior of hybrid organosilica membranes by adjusting the structure of the organic bridging group. *Advanced Functional Materials*, 21, 2319-2329.
- Castricum, H.L., Sah, A., Kreiter, R., Blank, D.H.A., Vente, J.F., ten Elshof, J. E. 2008. Hybrid ceramic nanosieves: stabilizing nanopores with organic links. *Chemical Communication*, 1103-1105.

- Castricum, H.L., Sah, A., Kreiter, R., Blank, D.H.A., Vente, J.F., ten Elshof, J. E. 2008. Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica. *Journal of Material Chemistry*, 18, 2150-2158.
- Cesarano III, J., Aksay, I. A. 1988. Processing of Highly Concentrated Aqueous α -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*, 71, 1062-1067.
- Davis, R. J., Liu, Z. 1997. Titania–Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System. *Chemistry of Materials*, 9 (11), 2311–2324.
- De Meis, Domenico. 2017. Liquid filtration through ceramic membranes.
- de Vos, R.M., Maier, W.F., Verweij, H. 1999. Hydrophobic silica membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 158, 277-288.
- de Vos, R.M., Verweij, H. 1998. High-Selectivity, High-Flux Silica Membranes for Gas Separation. *Science*, 1710-1711, Netherlands.
- Diniz da Costa, J.C., Lu, G.Q., Rudolph, V. 2001. Characterisation of templated xerogels for molecular sieve application. *Colloids Surf, A.*, 179(2–3), 243-51.
- Dral, A.P., Tempelman, K., Kappert, E.J., Winnubst, L., Benes, N.E., ten Elshof, J.E. 2017. Long-term flexibility-based structural evolution and condensation in microporous organosilica membranes for gas separation. *J. Mater. Chem. A*, 5, 1268-1281.
- Dral, A.P., van Eck, E. R.H., Winnubst, L., ten Elshof, J. E. 2018. Micropore structure stabilization in organosilica membranes by gaseous catalyst post-treatment. *Journal of Membrane Science*, 548, 157-164.
- El-Feky, H. H., Briceno, K., Szalata, K., Hevia, M. A. G., Gumi, T. 2015. Characterization of Metal-Doped Methylated Microporous Silica for Molecular Separations. *International Journal of Membrane Science and Technology*, 2, 85-100.
- Fotou, G.P., Lin, Y.S., Pratsinis, S.E. 1995. Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes. *J. Mater. Sci.*, 30, 2803–2808.
- Frost, R.L., Yang, J. 2008. Synthesis and Characterization of Boehmite Nanofibers. *Research Letters in Inorganic Chemistry*.
- Gao B., Tang Y., Zhu C., Zhang Z. 1997. Synthesis and hydrolysis of hybridized silicon alkoxide: $\text{Si}(\text{OEt})_x(\text{OBut})_{4-x}$. Part I: synthesis and Identification of the $\text{Si}(\text{OEt})_x(\text{OBut})_{4-x}$. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10:247–253.
- Gao, X., Wachs, I.E. 1999. Titania–silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catalysis Today*, 51(2), 233-254.
- Ghasemzadeh, K., Basile, A., Iulianelli, A. 2019. Progress in Modeling of Silica-Based Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Production and Purification. *ChemEngineering*, 3, 2.
- Giessler, S., Diniz da Costa, J.C., Lu, G.Q. 2001. Hydrophobicity of templated silica xerogels for molecular sieving applications. *J Nanosci Nanotechnol.*, 1(3), 331-6.

- Gu, Y., Oyama, S.T. 2007. High molecular permeance in a poreless ceramic membrane, *Adv. Mater.*, 19, 1636.
- Han, Y.H, Taylor, A., Mantle, M. D., Knowles, K. M. 2007. Sol–gel-derived organic–inorganic hybrid materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 313–320.
- He, G., Dakhchoune, M., Zhao, J., Huang, S., Agrawal, K. V. 2018. Electrophoretic nuclei assembly for crystallization of high performance membranes on unmodified supports. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 1707427.
- Hu, Y., Wei, J., Liang, Y., Zhang, H., Zhang, X., Shen, W., Wang, H. 2016. Zeolitic imidazolate framework/graphene oxide hybrid nanosheets as seeds for the growth of ultrathin molecular sieving membranes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 2048–2052.
- Huang, A., Chen, Y., Wang, N., Hu, Z., Jiang, J., Caro, J. 2012. *Chem. Commun.*, A highly permeable and selective zeolitic imidazolate framework ZIF-95 membrane for H₂/CO₂ separation. 48, 10981.
- Huang, A., Liang, F., Steinbach, F., Gesing, T. M. 2010. Neutral and Cation-Free LTA-Type Aluminophosphate (AIPO₄) Molecular Sieve Membrane with High Hydrogen Permselectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 2140–2141.
- Hwang, G.-J., Onuki, K., Shimizu, S., Ohya, H. 1999. Hydrogen separation in H₂–H₂O–HI gaseous mixture using the silica membrane prepared by chemical vapor deposition. *J. Membr. Sci.* 162, 83.
- Ibrahim, S.M., Nagasawa, H., Kanezashi, M., Tsuru, T. 2017. Organosilica bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) membranes for gas permeation (GS) and reverse osmosis (RO): The effect of preparation conditions on structure, and the correlation between gas and liquid permeation properties. *Journal of Membrane Science*, 526, 242–251.
- Igi, R., Yoshioka, T., Ikuhara, Y.H., Iwamoto, Y., Tsuru, T. 2008. Characterization of Co-Doped Silica for Improved Hydrothermal Stability and Application to Hydrogen Separation Membranes at High Temperatures. *J Am Ceram Soc*, 91, 2975-2981.
- Kanezashi, M., Asaeda, M. 2006. Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature. *J. Membr. Sci.*, 271, 86.
- Kanezashi, M., Miyauchi, S., Hayakawa, S., Nagasawa, H., Yoshioka, T., Tsuru, T. 2016. Propylene/propane permeation properties of metal-doped organosilica membranes with controlled network sizes and adsorptive properties. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 59, (4), 140-148.
- Kanezashi, M., Miyauchi, S., Nagasawa, H., Yoshioka, T., Tsuru, T. 2014. Gas permeation properties through Al-doped organosilica membranes with controlled network size. *J Membr Sci*, 466, 246-252.
- Kanezashi, M., Yada, K., Yoshioka, T., Tsuru, T. 2009. Design of Silica Networks for Development of Highly Permeable Hydrogen Separation Membranes with Hydrothermal Stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 414.

- Kanezashi, M., Yada, K., Yoshioka, T., Tsuru, T. 2010. Organic–inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size: Preparation and gas permeation characteristics. *Journal of Membrane Science*, 348, 310–318.
- Kappert, E.J., Bouwmeester, H.J.M., Benes, N.E., Nijmeijer, A. 2014. Kinetic Analysis of the Thermal Processing of Silica and Organosilica. *J. Phys. Chem. B*, 118 (19), 5270–5277.
- Kim, S. J., Liu, Y., Moore, J. S., Dixit, R. S., Pendergast, J. G., Sholl, D., Jones, C. W., Nair, S. 2016. Thin Hydrogen-Selective SAPO-34 Zeolite Membranes for Enhanced Conversion and Selectivity in Propane Dehydrogenation Membrane Reactors. *Chem. Mater.*, 28, 4397–4402.
- Kreiter, R., Rietkerk, M. D. A., Castricum, H. L., Van Veen, H. M., Ten Elshof, J. E., Vente, J. F. 2009. Stable Hybrid Silica Nanosieve Membranes for the Dehydration of Lower Alcohols. *ChemSusChem*, 2, 158.
- Kreiter, R., Rietkerk, M. D. A., Castricum, H. L., van Veen, H. M., ten Elshof, J. E., Vente, J. F. 2011. Evaluation of hybrid silica sols for stable microporous membranes using high-throughput screening. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 57, 245–252.
- Leboda, R., Mendyk, E. 1991. Hydrothermal modification of porous structure of silica adsorbents. *Materials Chemistry and Physics*, 27(2), 189–212.
- Lee, D., Oyama, S.T. 2002. Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane, *J. Membr. Sci.*, 210, 291.
- Liang Y., Anwender R. 2004. Synthesis of pore-enlarged mesoporous organosilicas under basic conditions. *Microporous Mesoporous Mater.*, 72:153–165.
- Livage, J., Henry, M., Sanchez, C. 1988. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in solid state chemistry*, 18 (4), 259.
- Lu, G. Q., Diniz da Costa, J. C., Duke, M., Giessler, S., Socolow, R., Williams, R. H., Kreutz, T. 2007. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *J. Colloid Interf. Sci.*, 314, 589.
- Ma, Y., Kanezashi, M., Tsuru, T. 2010. Preparation of organic/inorganic hybrid silica using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane as co-precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 53, 93–99.
- Ma, Y., Lee, H. R., Okahana, K., Kanezashi, M., Yoshioka, T., Tsuru, T. 2013. Preparation and characterization of methyl-modified hybrid silica membranes for gas separation. *Desalination and Water Treatment*, 1-6.
- McIntyre, N. S., Zetaruk, D. G. 1977. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron Oxides. *Analytical Chemistry*, 49, 11, 1521–1529.
- Moon, J. H., Lee, C. H. 2007. Hydrogen Separation of Methyltriethoxysilane Templating Silica Membrane. *AIChE Journal*, 53, 3125–3136.
- Moriyama, N., Nagasawa, H., Kanezashi, M., Ito, K., Tsuru, T. 2018. Bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)-derived silica membranes: pore formation mechanism and gas permeation properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 86, 63–72.

- Mulder, M. 1997. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, Second edition, Dordrecht.
- Nagano, T., Fujisaki, S., Sato, K., Hataya, K., Iwamoto, Y., Nomura, M., Nakao, S.I. 2008. Relationship between the mesoporous intermediate layer structure and the gas permeation property of an amorphous silica membrane synthesized by counter diffusion chemical vapor deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 71.
- Nagasawa H., Niimi T., Kanezashi M., Yoshioka T., Tsuru T. 2014. Modified Gas-Translation Model for Prediction of Gas Permeation Through Microporous Organosilica Membranes. *AIChE Journal*, 60, 12, 4199-4210.
- Nair, B.N., Keizer, K., Elferink, W.J., Gilde, M.J., Verweij, H., Burggraaf, A.J. 1996. Synthesis, characterisation and gas permeation studies on microporous silica and alumina-silica membranes for separation of propane and propylene. *Journal of Membrane Science*, 116, 161 – 169.
- Nũnes, S.P., Peinemann, K.V. 2001. *Membrane technology in the chemical industry*. WileyVCH, Weinheim.
- Ockwig, N.W., Nenoff, T.M. 2007. Membranes for Hydrogen Separation. *Chem. Rev.*, 107 (10), 4078–4110.
- Oyama, S.T., Yamada, M., Sugawara, T., Takagaki, A., Kikuchi, R. 2011. Review on mechanisms of gas permeation through inorganic membranes. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 54, 298–309.
- Pang, Y.X., Hodgson, S.N.B., Weglinski, B., Gaworska, D. 2006. Investigations into sol-gel silica and silica hybrid coatings for dielectromagnetic soft magnetic composite applications. *J Mater Sci.*, 41:5926–5936.
- Paradis, G.G., Shanahan, D.P., Kreiter, R., van Veen, H.M., Castricum, H.L., Nijmeijer, A., Vente, J.F. 2013. From hydrophilic to hydrophobic HybSi® membranes: A change of affinity and applicability. *Journal of Membrane Science*, 428, 157-162.
- Qi, H., Han, J., Xu, N. 2011. Effect of calcination temperature on carbon dioxide separation properties of a novel microporous hybrid silica membrane. *J. Membr. Sci.*, 382, 231.
- Qi, H., Han, J., Xu, N., Bouwmeester, H. J. M. 2010. Hybrid Organic–Inorganic Microporous Membranes with High Hydrothermal Stability for the Separation of Carbon Dioxide. *ChemSusChem*, 3, 1375.
- Raman, N.K., Brinker, C.J. 1995. Organic "template" approach to molecular sieving silica membranes. *Journal of Membrane Science*, 105(3), 273-9.
- Ren, J., Li, Z., Liu, S., Xing, Y., Xie, K. 2008. Silica–Titania mixed Oxides: Si–O–Ti Connectivity, Coordination of Titanium, and Surface Acidic Properties. *Catalysis Letters*, 124, 185–194.
- Sekulic, J., Ten Elshof, J. E., Blank, D. H. A. 2004. A microporous titania membrane for nanofiltration and pervaporation. *Adv. Mater.*, 16, 1546.

- Song, H., Zhao, S., Chen, J., Qi, H. 2016. Hydrothermally stable Zr-doped organosilica membranes for H₂/CO₂ separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 277-284.
- Song, H., Wei, Y., Qi, H. 2017. Tailoring pore structures to improve the permselectivity of organosilica membranes by tuning calcination parameters. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 24657-24666.
- Sridhar, S., Bee, S., Suresh K. B. 2014. *Membrane-based Gas Separation: Principle, Applications and Future Potential*. Chemical Engineering Digest.
- Stakheev, A.Y., Shpiro, E.S., Apijok, J. 1993. XPS and XAES study of titania-silica mixed oxide system. *J. Phys. Chem.*, 97 (21), 5668–5672.
- Stoitsas, K.A., Gotzias, A., Kikkinides, E.S., Steriotis, T.A., Kanellopoulos, N.K., Stoukides, M., Zaspalis, V.T. 2005. Porous ceramic membranes for propane–propylene separation via the π -complexation mechanism: unsupported systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 78, 235–243.
- ten Hove, M., Nijmeijer A. Winnubst, L. 2015. Facile synthesis of zirconia doped hybrid organic inorganic silica membranes. *Separation and Purification Technology*, 147, 372-378.
- Topuz, B. 2009. *Gas Permeation Through Sol-Gel Derived Alumina And Silica Based Membranes*. Doktora Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.
- Topuz, B., Çiftçiöğlü, M. 2010. Sol-gel derived mesoporous and microporous alumina membranes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 56, 287-299.
- Topuz, B., Yurttaş, A.S., Altunsoy, A. 2018. Preparation of α -Al₂O₃ supports for thin membrane fabrication. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A:Chemistry*, 191 – 204.
- Uhlmann, D., Liu, S., Ladewig, B. P., Diniz da Costa, J. C. 2009. Cobalt-doped silica membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 326, 316.
- Van Gestel T., Sebold, D., Kruidhof, H., Bouwmeester, H. J. M. 2008. ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation Part 2. Development of ZrO₂ and TiO₂ toplayers for pervaporation. *J. Membr. Sci.*, 318, 413.
- Van Gestel, T., Kruidhof, H., Blank, D. H. A., Bouwmeester, H. J. M. 2006. ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation: Part 1. Preparation and characterization of a corrosion-resistant ZrO₂ nanofiltration membrane with a MWCO <300. *J. Membr. Sci.*, 284, 128.
- Verweij, H. 2012. *Inorganic Membranes*. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 1, 156-162.
- Vrentas, J. S., Vrentas, C. M. 2002. Transport in nonporous membranes. *Chemical Engineering Science*, 57, 4199–4208.
- W Breck, D. 2019. *Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry, and Use*.
- Wahab MA., Kim II., Ha CS. 2004. Hybrid periodic mesoporous organosilica materials prepared from 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane and (3-cyanopropyl)triethoxysilane. *Microporous Mesoporous Mater*, 69:19–27.

- Wang J., Kanezashi, M., Yoshioka, T., Tsuru T. 2012. Effect of calcination temperature on the PV dehydration performance of alcohol aqueous solutions through BTESE-derived silica membranes. *Journal of Membrane Science*, 415–416, 810–815.
- Wei, Q., Wang, F., Nie, Z.-R., Song, C.-L., Wang, Y.-L., Li, Q.-Y., 2008. Highly Hydrothermally Stable Microporous Silica Membranes for Hydrogen Separation. *J. Phys. Chem. B*, 112, 9354.
- Xu, K., Yuan, C., Caro, J., Huang, A. 2016. Silver-exchanged zeolite LTA molecular sieving membranes with enhanced hydrogen selectivity. *J. Memb. Sci.*, 511, 1–8.
- Yang, J., Chen, J. 2013. Hydrophobic modification and silver doping of silica membranes for H₂/CO₂ separation. *Journal of CO₂ Utilization*, 3–4, 21-29.
- Zhang, C., Lively, R.P., Zhang, K., Johnson, J.R., Karvan, O., Koros, W.J. 2012. Unexpected Molecular Sieving Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 2130–2134.

EKLER

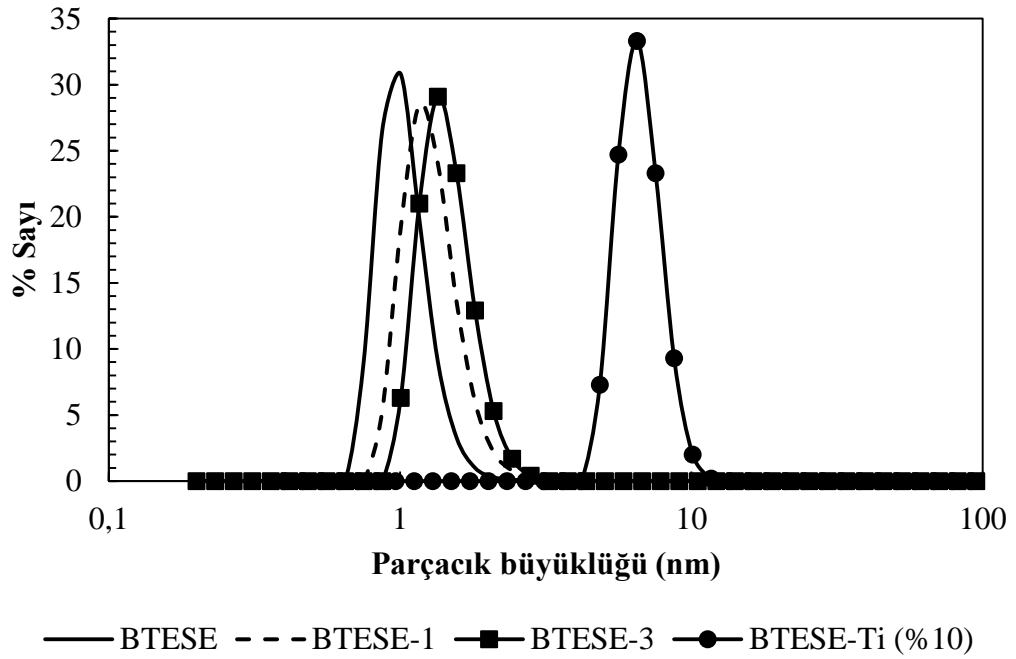
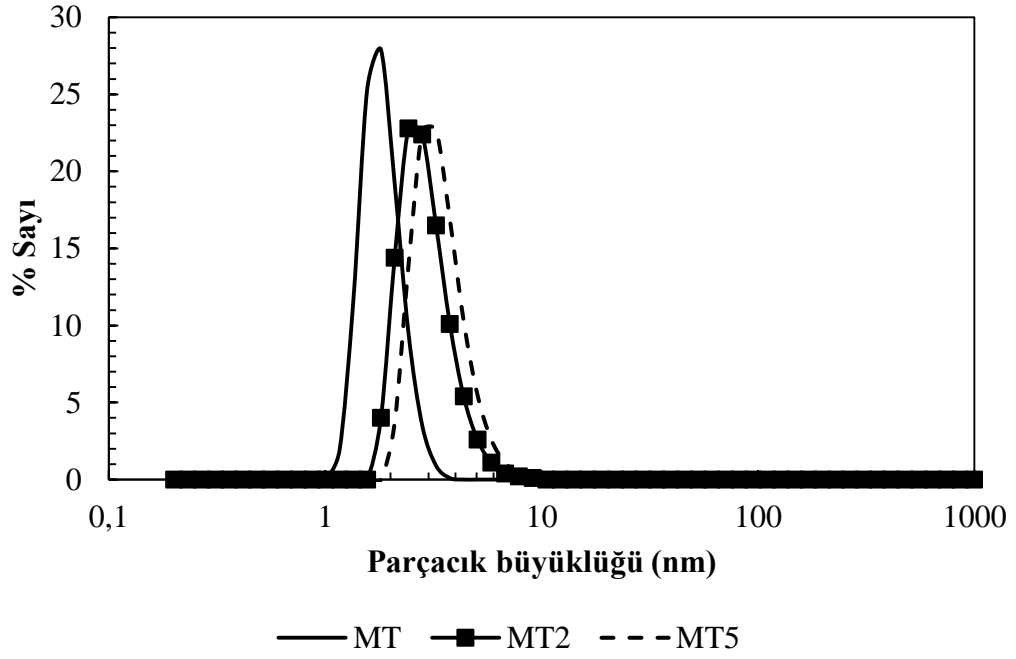
EK 1 DLS Analizi (% Sayı- Parçacık Büyüklüğü Grafikleri)

EK 2 Membran Çizelgesi

EK 3 GC Kalibrasyon Grafikleri

EK 4 Hazırlanan Diğer MT ve TiO₂ Katkılı Organik-İnorganik Silika Membranların SEM Görüntüleri

EK 1 DLS Analizi (% Sayı- Parçacık Büyüklüğü Grafikleri)



EK 2 Membran Çizelgesi

<u>Membran</u>	<u>Destek</u>	<u>Ara tabaka</u>	<u>Silika tabaka</u>	<u>[Si⁺] Derişimi [M]</u>	<u>Daldırma süresi</u>
T1	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	4s
T3	α -alümina	γ -alümina	MT	0,05	4s
T12	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	4s
T13	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	4s
T14	α -alümina	γ -alümina	MT	0,05	4s
T15	α -alümina	γ -alümina	MT	0,05	4s
T22	α -alümina	γ -alümina	MT	0,05	4s
T32	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	4s
T33	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	4s
T45	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	4s
T46	α -alümina	γ -alümina	MT1	0,1	4s
T50	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	4s
T51	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	10s
T52	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	20s
T53	α -alümina	γ -alümina	MT	0,05	10s
T54	α -alümina	γ -alümina	MT	0,05	20s
T55	α -alümina	γ -alümina	MT	0,1	4s
T57	α -alümina	γ -alümina	MT10	0,13	4s

T58	α -alümina	γ -alümina	MT10	0,33	4s
T59	α -alümina	γ -alümina	MT10	0,2	4s
T63	α -alümina	γ -alümina	BTESE	0,3	4s
T72	α -alümina	γ -alümina	MT5	0,13	4s
T73	α -alümina	γ -alümina	MT5	0,2	4s
T75	α -alümina	γ -alümina	BTESE	0,13	4s
T76	α -alümina	γ -alümina	MT10	0,13	4s
T77	α -alümina	γ -alümina	BTESE	0,2	4s
T78	α -alümina	γ -alümina	BTESE	0,6	4s
T79	<u>Baikowski</u>	γ -alümina	MT10	0,13	4s
T94	α -alümina	γ -alümina	MT5	0,1	4s
T95	α -alümina	γ -alümina	MT5	0,13	4s
T98	α -alümina	γ -alümina	MT10	0,1	4s
T99	α -alümina	γ -alümina	MT10	0,1	4s
T104	α -alümina	γ -alümina (<u>PVA+Böhmit</u>)	BTESE	0,2	4s
T105	α -alümina	γ -alümina (<u>PVA+Böhmit</u>)	BTESE	0,2	4s
T106	α -alümina	γ -alümina (<u>PVA+Böhmit</u>)	BTESE	0,2	4s
T117	α -alümina	γ -alümina (<u>PVA+Böhmit</u>)	MT2	0,1	4s
T118	α -alümina	γ -alümina (<u>PVA+Böhmit</u>)	MT2	0,1	4s

T130	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T131	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T132	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT2	0,1	4s
T133	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT2	0,1	4s
T134	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,1	4s
T135	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,1	4s
T144	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T150	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T151	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T152	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T153	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE	0,1	6s
T154	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE	0,1	6s
T155	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE	0,3	6s
T156	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE	0,3	6s
T157	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE	0,6	6s
T158	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE	0,6	6s
T159	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-1	0,1 (300°C kalsine)	4s
T160	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-1	0,1 (300°C kalsine)	4s
T161	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-2	0,1	4s

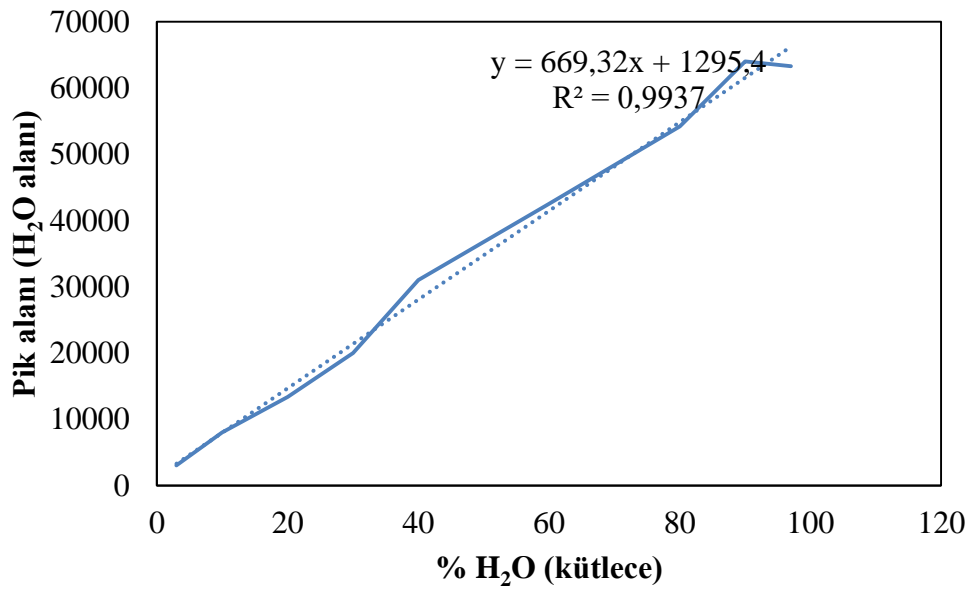
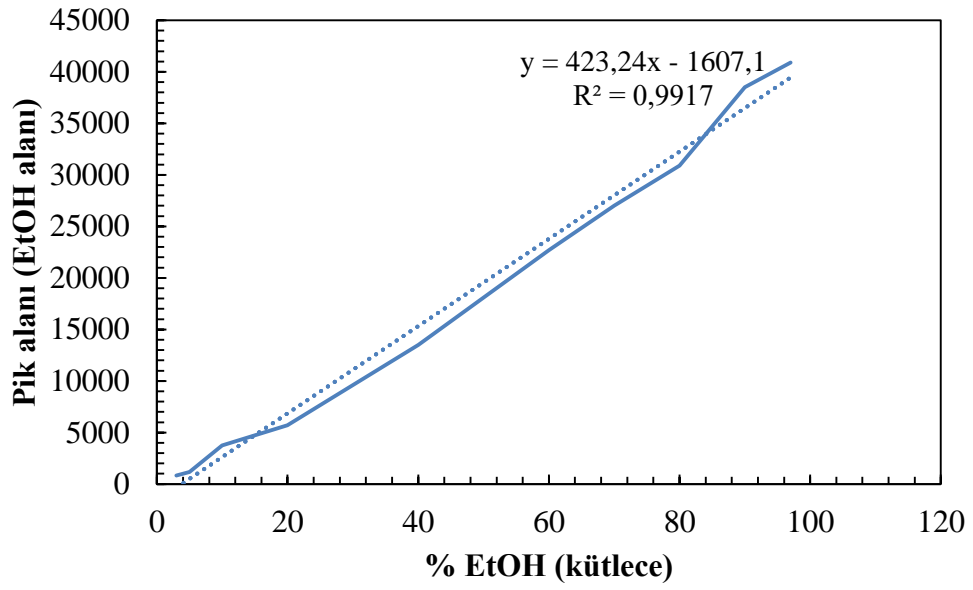
T162	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,13	4s
T163	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,13	4s
T164	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,2	4s
T165	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,2	4s
T166	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,17	4s
T167	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,17	4s
T168	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T169	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T170	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T171	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T172	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT5	0,1	4s
T173	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,17	4s
T174	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,17	4s
T175	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,17	4s
T176	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,17	4s
T177	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,17	4s
T178	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,1	4s
T179	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,1	4s
T180	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT10	0,1	4s

T181	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT10	0,1	4s
T184	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T185	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T188	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3 (600°C, 10°C/ dk, 5 dk)	0,1	4s
T189	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T190	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T191	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T192	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T193	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T197	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,1	4s
T198	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,1	4s
T199	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,1	4s
T203	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-Ti (%10)	0,05	4s
T204	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,1	4s
T205	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	MT	0,1	4s
T206	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T207	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T208	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,08	4s
T209	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,12	4s

T210	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3 (600°C,0,5°C /dk,3 sa)	0,1	4s
T211	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T212	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T215	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-Ti (%10)	0,1	4s
T216	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T217	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T218	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-3	0,1	4s
T220	α -alümina	γ -alümina (PVA+Böhmit)	BTESE-Ti (%10)	0,1	4s

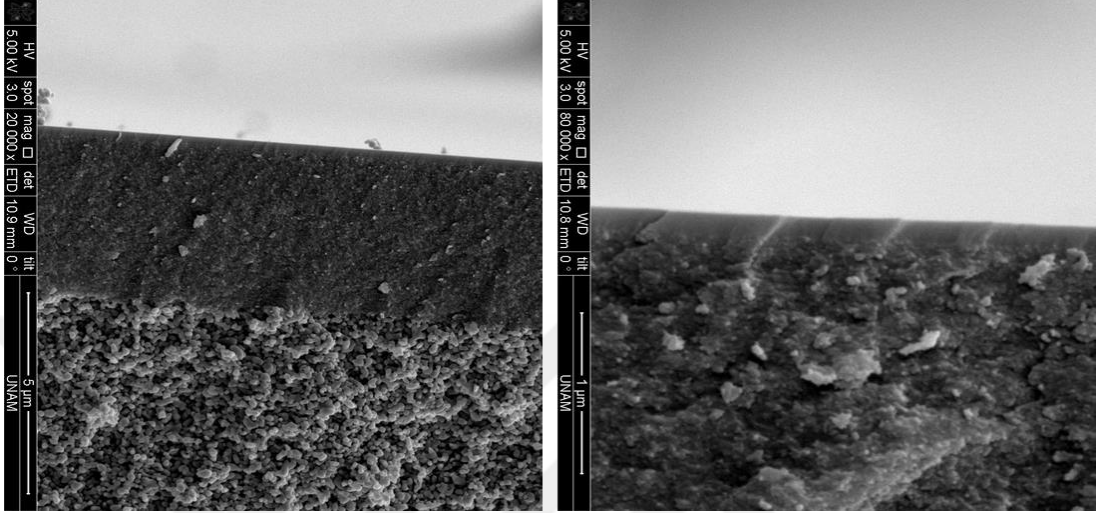


EK 3 GC Kalibrasyon Grafikleri

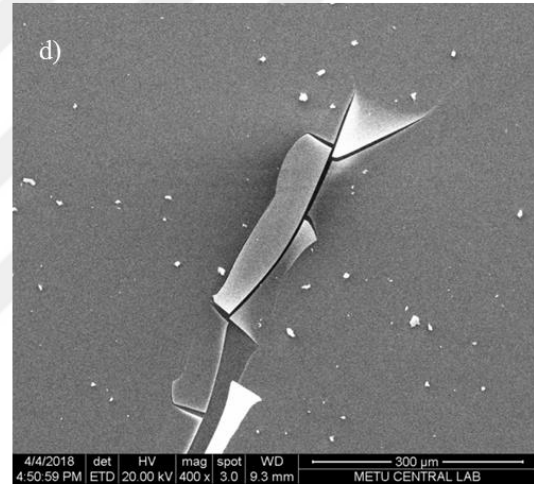
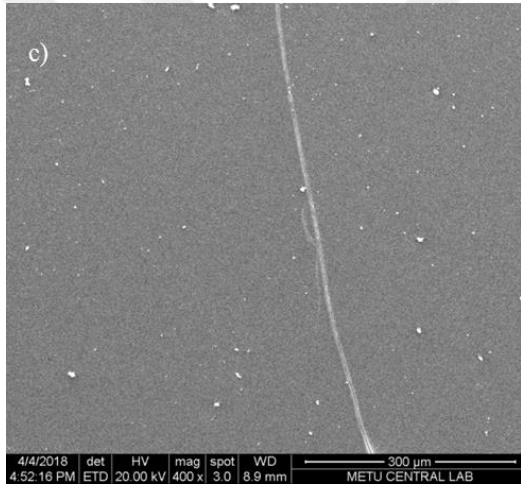
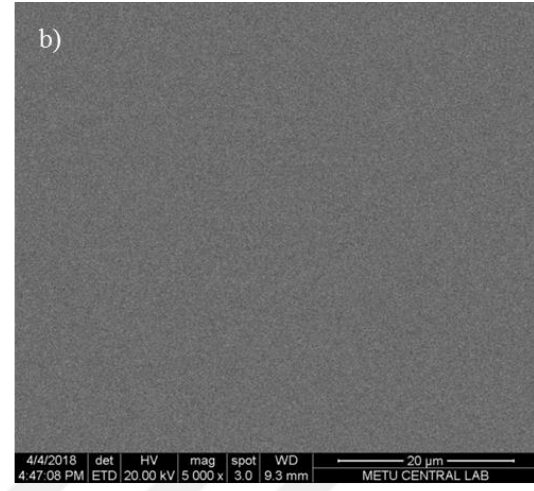
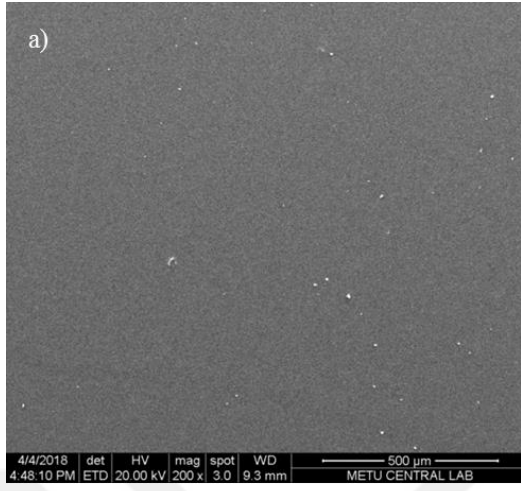


EK 4 Hazırlanan Diğer MT ve TiO₂ Katkılı Organik-İnorganik Silika Membranların SEM Görüntüleri

EK 4.1 2 katlı MT membranının kesit SEM görüntüleri



EK 4.2 3 kat kaplı MT5 membranına ait yüzey SEM görüntüleri



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğçe KURT

Doğum Yeri : Mersin

Doğum Tarihi : 26/09/1993

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce (İleri düzey), Fransızca (Başlangıç seviyesi)

Eğitim Durumu

Lise : O.D.T.Ü Geliştirme Vakfı Özel Okulları (2012)

Lisans : Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği (2016)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (2019)

Eğitimler-Sertifikalar

1. 7.Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, Hacettepe Üniversitesi, 19-21 Mayıs 2016, Ankara, TÜRKİYE (Poster Sunumu, Katılım Sertifikası)
2. 28.Ulusal Kimya Kongresi, Mersin Üniversitesi, 15-21 Ağustos 2016, Mersin, TÜRKİYE (Poster Sunumu, Katılım Sertifikası)
3. International Congress On Chemistry And Materials Science, 5-7 Ekim 2017, Ankara, TURKEY, (Sözlü Sunum)
4. 15th International Conference on Inorganic Membranes, 18-22 Haziran 2018, Dresden, GERMANY (Sözlü Sunum)

Görev Alınan Çalışmalar-Yayımlar

1. Yurtsever H, Akgünlü M, Kurt T, Yurttaş A, Topuz B. ‘Photocatalytic Activities of Ag⁺ Doped ZIF-8 and ZIF-L Crystals’, JOTCSA, 2016 Sep;3(3):265–80.
2. İnce Nanotabaka Bazlı Hidrofobik MFI Membranların Geliştirilmesi (Proje No:214M165), 3501 program nolu TÜBİTAK projesi, 2015-2017.

3.Hidrotermal Kararlılığa Sahip Titanya Katkılı Organosilika Membranların Hazırlanması (Proje No: 118M029), 1002 program nolu TÜBİTAK projesi, 2018-2019 (Devam ediyor).

4.Organik-İnorganik Hibrit Silika Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu (Proje No: 17L0443001), Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP), 2017-2019.

