

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİLİKA KAPLI ALÜMİNA ESASLI KATALİTİK  
MEMBRANLARIN HİDROJEN ÜRETİMİ VE AYRIMI İÇİN  
HAZIRLANMASI**

**Murat DURAN**

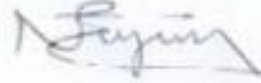
**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Yrd. Doç. Dr. F. Nihal TÜZÜN**

**TEMMUZ 2012  
ÇORUM**

Murat DURAN tarafından hazırlanan "Silika Kaplı Alümina Esaslı Katalitik Membranların Hidrojen Üretimi ve Ayrımı için Hazırlanması" adlı tez çalışması 03.08.2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ve oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. F. Nihal TÜZÜN



Yrd. Doç. Dr. Nihan KAYA



Doç. Dr. Halil KALIPÇILAR



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31.07.2022. tarih ve 2022/03. sayılı kararı ile Murat DURAN'ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans / Doktora derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Murat DURAN

# SİLİKA KAPLI ALÜMİNA ESASLI KATALİTİK MEMBRANLARIN HİDROJEN ÜRETİMİ VE AYRIMI İÇİN HAZIRLANMASI

MURAT DURAN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
TEMMUZ 2012

## ÖZET

Membranlar destilasyon, adsorpsiyon, absorpsiyon, ekstraksiyon gibi geleneksel ayırma tekniklerine alternatif teşkil edebilen bir ayırma teknolojisidir. Bütün membran proseslerinde anahtar faktör ayırma aracı olarak kullanılan membrandır. Membranlar polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilirler ve gözenekli veya gözeneksiz, simetrik veya asimetrik, ya da kompozit olabilirler.

Geleneksel ayırma işlemlerine göre yüksek seçicilik, enerji tasarrufu, ortalama maliyet-performans oranı ve modülerlik gibi birçok avantaj getirirler. Ayrıca geleneksel ayırma araçlarıyla birlikte hibrid prosesler oluşturabilirler. Bu çalışmada, membranlar ve önemli membran prosesleri, silika kaplı alümina esaslı membranların hidrojen üretiminde reaktör olarak seçilen inert membran reaktörler ve katalizör olarak Rh kullanılması irdelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** ayırma, inert membran reaktör, hidrojen üretimi, membran, Rh.

# USE OF SILICA-COATED ALUMINA BASED CATALYTIC MEMBRANES FOR PRODUCING HYDROGEN AND PREPARING

MURAT DURAN

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

JULY 2012

## ABSTRACT

Membrane processes are alternative separation technologies to the conventional separation techniques such as distillation, adsorption, absorption and extraction. The key factor in all membrane processes is the membrane which is used as the separation agent. Membranes can be made of polymer, glass, metal or liquid, and can be porous/nonporous, symmetric/ asymmetric or composite.

Membrane separation processes provide several advantages such as high selectivity, low energy consumption, moderate cost to performance ratio and modularity over conventional separation processes. In addition they can be coupled to conventional separation processes to form hybrid processes. In this study, an overview of membranes and important membrane processes, use of silica-coated alumina based membranes as reactor at producing hydrogen and using Rh catalytic is presented.

**Key Words:** separation, inert membrane reactor, hydrogen, membrane, Rh.

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca desteğini benden esirgemeyen kıymetli tecrübelerinden faydalandığım danıőmanım Yrd. Doç. Dr. F. Nihal TÜZÜN'e, her zaman yardımına yetiően Ar. Gör. Celal Utku DENİZ'e, sıkıntılarımı dinleyip destekçim olan kız arkadaőım Çiğdem CAN'a ve çok sevdiğim anneme, babama, ablama, değerli arkadaőlarım Erol ÇAKTÜ, Volkan ŐAHİN, Barıő KÜNZÜ, Baki ALTUNBAY ve Çağlar AKÇAY'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Membran.....	4
2.2. Membran Türleri.....	4
2.2.1. Organik ve inorganik membranlar.....	6
2.2.2. Polimerik membranlar.....	8
2.2.3. Seramik membranlar.....	8
2.2.4. Sıvı membranlar.....	10
2.2.5. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar.....	11
2.2.6. Mikrogözenekli membranlar.....	11
2.2.7. Homojen membranlar.....	12
2.2.8. İyon değiştirici membranlar.....	13
2.3. Geliştirilen Membran Özellikleri.....	14
2.4. Membran Modülleri.....	20
2.4.1. İçi boş lif modülü.....	20

2.4.2. Kapiler modül .....	20
2.4.3. Levha çerçeve modülü .....	21
2.4.4. Spiral sargı modülü .....	22
2.4.5. Borusal modül .....	22
2.5. Membran Prosesleri .....	23
2.5.1. Mikrofiltrasyon (MF) .....	24
2.5.2. Ultrafiltrasyon (UF) .....	24
2.5.3. Nanofiltrasyon .....	25
2.5.4. Ters osmoz .....	25
2.5.5. Gaz karışımların ayrılması .....	25
2.5.6. Pervaporasyon (PV) .....	26
2.5.7. Buhar Permeasyonu (VP) .....	27
2.5.8. Diyaliz (D) .....	30
2.5.9. Hibrit membran prosesleri .....	31
2.5.9.1. Membranların geleneksel hibrid (MHC) prosesleri .....	32
2.5.9.2. Membranların hibrid (MMH) proses uygulamaları .....	32
2.6. Membran Üretimi .....	32
2.6.1. CH <sub>4</sub> buharlı oluşumu için membranlar (CMR) .....	32
2.6.2. Hidrojen ayırma membranlarının hazırlanması .....	33
2.6.3. Katalitik membranların hazırlanması .....	34
2.7. Membran Reaktörler .....	35
2.7.1. Membran reaktörlerin türleri .....	36
2.7.1.1. İnert membran reaktörler (İMRFC) .....	36



2.7.1.2. Katalitik membran reaktörler (CMR).....	37
2.8. Yakıt Üretiminde Membran Reaktörlerinin Kullanımı .....	37
2.8.1. Membran ve membran reaktörlerin hidrojen üretimindeki rolü .....	38
2.8.2. Membran reaktörlerin konfigürasyonları .....	39
2.8.3. Membran reaktörlerin H <sub>2</sub> üretiminin arttırılması için kullanılması.....	41
2.8.4. H <sub>2</sub> üretimine yönelik katalitik inorganik membranların kullanımı ...	42
2.8.5. Membran reaktörlerde fizibilite çalışmaları.....	43
2.9. BET Teorisi .....	44
2.10. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi .....	46
2.11. Literatür Taraması .....	50
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	63
3.1. Deneysel Yöntem, Çalışma Şartları ve Karakterizasyon Teknikleri .....	64
4. SONUÇLAR .....	78
4.1. Nötr Alümina İçin Analiz Sonuçları .....	78
4.1.1. Nötr alümina için XRD analizi sonuçları.....	78
4.1.2. Nötr alümina için DSC analizi sonuçları .....	81
4.1.3. Nötr alümina için SEM analizi sonuçları .....	84
4.1.4. Nötr alümina için TGA analizi sonuçları .....	86
4.1.5. Nötr alümina için gaz geçirgenlik testleri .....	87
4.2. Asidik Alümina İçin Analiz Sonuçları .....	90
4.2.1. Asidik alümina için XRD analizi sonuçları .....	90
4.2.2. Asidik alümina için DSC analizi sonuçları .....	93
4.2.3. Asidik alümina için SEM analizi sonuçları.....	95

**Sayfa**

4.2.4. Asidik alümina için TGA analizi sonuçları.....	98
4.2.5. Asidik alümina için gaz geçirgenlik testleri.....	99
4.3. Bazik Alümina İçin Analiz Sonuçları .....	102
4.3.1. Bazik alümina için XRD analizi sonuçları .....	102
4.3.2. Bazik alümina için DSC analizi sonuçları .....	105
4.3.3. Bazik alümina için SEM analizi sonuçları .....	107
4.3.4. Bazik alümina için TGA analizi sonuçları .....	110
4.3.5. Bazik alümina için gaz geçirgenlik testleri .....	111
4.4. Aynı Oranda Cam Suyu İçeren Numunelerin Gaz Geçirgenlik Testleri.....	113
4.5. Aynı Cam Suyu Oranlarına Göre Numunelerin SEM Analizleri.....	120
4.6. Nötr, Asidik ve Bazik Numunelerin BET Analiz Sonuçları.....	122
5. DEĞERLENDİRME.....	124
KAYNAKLAR .....	129
ÖZGEÇMİŞ .....	133

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1.1. Hidrojenin yakıt özellikleri .....	2
Çizelge 1.2. Hidrojenin bu özelliklerine karşılık benzin ve metanın değerleri.....	3
Çizelge 2.1. Endüstride kullanılan bazı polimerik membran türleri ve kullanıldığı prosesler ( Sigma 2006/4) .....	8
Çizelge 2.2. Mikrogözenekli ve ultra gözenekli membran hazırlama yöntemleri .....	12
Çizelge 2.3. Bazı membran ayırma prosesleri .....	24
Çizelge 2.4. Bazı hibrid membran prosesleri .....	31
Çizelge 2.5. Yakıt hücresi sistemleri için tercih edilen elektrokatalizörler .....	46
Çizelge 2.6. Yakıt hücresi ve özellikleri .....	47
Çizelge 4.1. 01 kodlu nötr alümina içeren pelletin kristal sistemi .....	79
Çizelge 4.2. 01 kodlu nötr alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri .....	80
Çizelge 4.3. 02 kodlu nötr alümina içeren kristal sistemi .....	80
Çizelge 4.4. 02 kodlu nötr alümina içeren birim hücre parametreleri .....	80
Çizelge 4.5. 03 kodlu nötr alümina içeren pelletin kristal sistemi .....	81
Çizelge 4.6. 03 kodlu nötr alümina içeren birim hücre parametreleri .....	81
Çizelge 4.7. 04 kodlu asidik alümina içeren pelletin kristal sistemi .....	91
Çizelge 4.8. 04 kodlu asidik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri .....	92
Çizelge 4.9. 05 kodlu asidik alümina içeren pelletin kristal sistemi .....	92
Çizelge 4.10. 05 kodlu asidik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri .....	92
Çizelge 4.11. 06 kodlu asidik alümina içeren pelletin kristal sistemi .....	93
Çizelge 4.12. 06 kodlu asidik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri .....	93
Çizelge 4.13. 07 kodlu bazik alümina içeren pelletin kristal sistemi .....	103
Çizelge 4.14. 07 kodlu bazik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri .....	104

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.15. 08 kodlu bazik alümina içeren pelletin kristal sistemi.....	104
Çizelge 4.16. 08 kodlu bazik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri ....	104
Çizelge 4.17. 09 kodlu bazik alümina içeren pelletin kristal sistemi.....	105
Çizelge 4.18. 09 kodlu bazik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri ....	105
Çizelge 4.19. BET analiz sonuçları .....	123

## RESİMLER DİZİNİ

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 2.1. Membran tiplerinin şematik gösterimi .....	5
Resim 2.2. Simetrik ve asimetrik membranların karşılaştırılması .....	6
Resim 2.3. İnorganik membran örnekleri .....	7
Resim 2.4. Amorf ve kristal membranların yapısı .....	9
Resim 2.5. Nanoteknolojik membran yapısı .....	11
Resim 2.6. İyon değiştirici membran yapısı .....	14
Resim 2.7. Tipik bir içi boş lif modülü ve tek bir lifin kesit görünümü .....	21
Resim 2.8. Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi .....	21
Resim 2.9. Spiral sargı modülü ve spiral sargı modülü çapraz kesiti .....	22
Resim 2.10. Borusal modül tasarımları ve ultrafiltrasyon borusal modül .....	23
Resim 2.11. Gaz performansı ve metanın buharlı oluşumunun membran reaksiyonlarının ölçümleri için deneysel aparatlar. ....	33
Resim 2.12. Katalitik A tipi ve B tipi seramik membranın görünüşü. B tipi membran katalizörleri substrat içinde emilirken katalitik A tipi membranları hidrojen ayırma tabakası üzerinde bir katalizör tabakası içerirler.....	34
Resim 2.13. Membran reaktörün şematik gösterimi .....	35
Resim 2.14. Membran reaktör yapısı .....	35
Resim 2.15. CMR'ün şematik gösterimi.....	39
Resim 2.16. Extractor konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi. -distributor ....	39
Resim 2.17. Distrubutor konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi. –active contactor .....	40
Resim 2.18. Active contactor konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi .....	40
Resim 2.19. MR'lerde başlıca 3 membran katalizör yerleşimi bulunmaktadır. a) inert membranın katalizörle bağlantı halinde olduğu durum; b) membranın içerisinde katalizörün dağıtılmış olarak bulunması;c)katalizör özellikleri taşıyan membran.....	41

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 2.20. Silika kaplı membran reaktör yapısı .....	42
Resim 2.21. Yakıt hücresi yapısı .....	49
Resim 2.22. Yakıt hücresi çalışma prensibi .....	66
Resim 3.1. TGA cihazı.....	67
Resim 3.2. DSC cihazı .....	68
Resim 3.3. SEM cihazı.....	70
Resim 3.4. Taramalı elektron mikroskopunun diyagramı.....	71
Resim 3.5. XRD cihazı.....	73
Resim 3.6. XRF cihazı .....	75
Resim 4.1. 01, 02, 03 kodlu nötr alümina içeren pelletlerin SEM görüntüleri .....	84
Resim 4.2. 04, 05, 06 kodlu asidik alümina içeren pelletlerin SEM görüntüleri .....	96
Resim 4.3. 07, 08, 09 kodlu bazik alümina içeren pelletlerin SEM görüntüleri.....	108
Resim 4.4. Aynı cam suyu oranlarına sahip numunelerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması.....	120
Resim 5.1. 01, 07 ve 04 kodlu numunelerin SEM görüntüleri .....	126
Resim 5.2. Farklı oranlarda cam suyu içeren nötr, bazik, asidik numunelerin SEM görüntüleri .....	126
Resim 5.3. Nötr 02, bazik07 ve asidik 04 kodlu numunelerin SEM görüntüleri.....	127
Resim 5.4. Nötr 02, bazik09 ve asidik 04 kodlu numunelerin SEM görüntüleri.....	127

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. Nötr alümina içeren numunelerin XRD grafikleri .....	79
Şekil 4.2. 01 kodlu nötr alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü .....	82
Şekil 4.3. 02 kodlu nötr alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü .....	83
Şekil 4.4. 03 kodlu nötr alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü .....	83
Şekil 4.5. Bazik alümina içeren numunelerin TGA termogramı .....	87
Şekil 4.6. Nötr numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği .....	88
Şekil 4.7. Nötr numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-delta(P) grafiği .....	88
Şekil 4.8. Kaplanmış nötr numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği .....	89
Şekil 4.9. Kaplanmış nötr numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-delta(P) grafiği .....	90
Şekil 4.10. Asidik alümina içeren numunelerin XRD grafikleri .....	91
Şekil 4.11. 04 kodlu asidik alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü .....	94
Şekil 4.12. 05 kodlu asidik alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü .....	94
Şekil 4.13. 06 kodlu asidik alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü .....	95
Şekil 4.14. Asidik alümina içeren numunelerin TGA termogramı .....	98
Şekil 4.15. Asidik numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği .....	99
Şekil 4.16. Asidik numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-delta(P) grafiği .....	100
Şekil 4.17. Kaplanmış asidik numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği .....	101
Şekil 4.18. Kaplanmış asidik numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-delta(P) grafiği .....	101
Şekil 4.19. Bazik alümina içeren numunelerin XRD grafikleri .....	103
Şekil 4.20. 07 kodlu bazik alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü .....	106
Şekil 4.21. 08 kodlu bazik alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü .....	106
Şekil 4.22. 09 kodlu bazik alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü .....	107

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.23. Bazik alümina içeren numunelerin TGA termogramı .....	110
Şekil 4.24. Bazik numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği.....	111
Şekil 4.25. Bazik numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-delta(P) grafiği.....	112
Şekil 4.26. Kaplanmış bazik numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği .....	112
Şekil 4.27. Kaplanmış bazik numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-delta(P) grafiği .....	113
Şekil 4.28. 01, 04, 07 kodlu kaplanmamış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği.....	114
Şekil 4.29. 02, 05, 08 kodlu kaplanmamış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği.....	114
Şekil 4.30. 03, 06, 09 kodlu kaplanmamış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği.....	115
Şekil 4.31. Aynı oranda cam suyu içeren (01, 04, 07 kodlu) kaplanmamış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği .....	115
Şekil 4.32. Aynı oranda cam suyu içeren (02, 05, 08 kodlu) kaplanmamış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği .....	116
Şekil 4.33. Aynı oranda cam suyu içeren (03, 06, 09 kodlu) kaplanmamış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği .....	116
Şekil 4.34. 01, 04, 07 kodlu kaplanmış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği.....	117
Şekil 4.35. 02, 05, 08 kodlu kaplanmış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği.....	118
Şekil 4.36. 03, 06, 09 kodlu kaplanmış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin F-1/T grafiği.....	118
Şekil 4.37. Aynı oranda cam suyu içeren (01,04,07 kodlu) kaplanmış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği .....	119
Şekil 4.38. Aynı oranda cam suyu içeren (02,05,08 kodlu) kaplanmış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği .....	119
Şekil 4.39. Aynı oranda cam suyu içeren (03,06,09 kodlu) kaplanmış numunelerde H <sub>2</sub> 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği .....	120



## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simge</b>	<b>Açıklama</b>
<b>A</b>	Tabletin kesit alanı, cm <sup>2</sup>
<b>CA</b>	A maddesinin konsantrasyonu, kmol/m <sup>3</sup>
<b>DAB</b>	A'nın B içindeki difüzyon sabiti, cm <sup>2</sup> /s
<b>De</b>	Etkin difüzyon sabiti, cm <sup>2</sup> /s
<b>DKn</b>	Knudsen difüzyon sabiti, cm <sup>2</sup> /s
<b>DT</b>	Toplam difüzyon sabiti, cm <sup>2</sup> /s
<b>Falt</b>	Alt akım hızı, ml/s
<b>Füst</b>	Üst akım hızı, ml/s
<b>mn</b>	Moment ifadesinin genel tanımı
<b>mo</b>	Sıfırıncı moment
<b>m1</b>	Birinci moment
<b>MA</b>	A'nın molekül ağırlığı, g/gmol
<b>t</b>	Zaman, s
<b>T</b>	Sıcaklık, K
<b>ε</b>	Toplam gözeneklilik
<b>μ1</b>	Birinci mutlak moment, s
<b>ρ</b>	Tabletin görünür yoğunluğu, g/ml
<b>τ</b>	Bükümlülük faktörü
<b>γ</b>	Alüminanın γ fazı
<b>α</b>	Alüminanın α fazı
<b>δ</b>	Alüminanın δ fazı

## 1. GİRİŞ

Membran reaktörler; ürünlerin ayrılması, derişiklendirilmesi ve saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya engellemek ya da dengeyi istenen yöne çevirmek için bünyesinde membran bulunduran sistemlerdir. Kullanılan membranlar katalitik/katalitik olmayan, polimerik/ inorganik, iyonik/iyonik olmayan olabilir ve farklı fiziksel, kimyasal özelliklere sahiptir. Membran reaktörlerin; biyokimya, kimya, çevre ve petrokimya alanlarını kapsayan geniş bir uygulama alanı mevcuttur.

Membran reaktörlerin klasik reaktörlerle karşılaştırıldığında en dikkat çekici özelliği reaksiyon ve ayırmanın aynı anda gerçekleştirilmesidir. Reaksiyon ortamında üretilen bir ya da birkaç ürün, yan ürün seçici geçirgen membran yardımıyla ortamdaki ayrılarak reaksiyon dengesinin sağa kaymasını sağlar; böylelikle dönüşüm artar. Bu proses verimliliğini de olumlu yönde etkiler.

Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenene kadar kullanımı sonucu ortaya çıkan atıklar yeryüzünde ciddi sorunlara yol açacaktır. Bunların başında küresel ısınma ve atıkların insan sağlığını direkt etkilemesi gelmektedir. Tüm bu şartlardan dolayı bilim çevreleri yeni bir enerji kaynağı bulmaya çalışmaktadırlar. Alternatif bir yakıt olarak hidrojen uzun sürelerden beri düşünölmektedir. Ancak elde edilmesindeki teknik ve mali zorluklar önemli bir engel teşkil ederek yaygınlaşmasını önlemiştir. Dünyada bol miktarda bulunan Hidrojen serbest halde bulunmadığından dolayı eldesi için bir enerji ve maliyet söz konusudur. Ayrıca hafif bir element olan Hidrojenin depolanması ve iletimi de teknik zorluklar ve ek maliyetler gerektirir.

Günümüzde kullanılan enerji kaynaklarının hızla tükenmekte oluşu yanında mevcut enerji kaynaklarının kullanımı sonucu ortaya çıkan hava kirliliği sorunu da giderek önem kazanmaktadır. Ayrıca dünya küresel sıcaklığının artması en önemli çevre sorunudur. Çevre kalitesinin ön plana geçtiği yeni dönemin çevre dostu yakıtı olarak hidrojen seçilmiştir. Bu durumun doğal sonucu olarak önümüzdeki yıllarda alternatif enerji kaynaklarından hidrojenin kullanımı zamanla artan oranda yaygınlaşacaktır.

Hidrojen enerjisi tüketiciye yakıt ve/veya elektrik biçiminde sunulan bir enerji kaynağıdır. İkincil enerji olan elektriğin çeşitli kullanım avantajlarının bulunmasına karşın, genel enerji tüketiminin % 60'ının ısı biçiminde kullanılıyor olması nedeniyle teknolojinin yalnızca elektriğe bağlı olarak değil, yakıtı da gerektiren biçimde gelişmiş olduğu bilinmektedir.

Birincil enerji kaynaklarının, fiziksel durum değişimi içeren biçimde dönüştürülmesi ile elde olunan ikincil enerjilere, enerji taşıyıcısı denir. Elektrik 20. yüzyıla damgasını vuran bir enerji taşıyıcısıdır. hidrojen ise 21. yüzyıla damgasını vuracak bir diğer enerji taşıyıcısıdır. Enerji ihtiyacını karşılamak amacı ile insanlık tarihi kadar eski geçmişe sahip olan fosil yakıt kullanımı, sınırlı rezervleri ve çevreye verdiği ciddi zararlar sonucunda doğada her geçen gün yeni bir problem gündeme getirmektedir.

Doğal çevre ve tüm canlı organizmanın varlığını tehdit eden bu problemler onarılması zor ve hatta kalıcı hasarlar oluşturmaktadır. Yapılan tüm bilimsel araştırmalar doğal çevreye zarar vermeyecek, teknolojik gelişmeye paralel olarak tüm uygulama alanlarında maksimum enerji ihtiyacına cevap verecek, önceki enerji kaynaklarının ve çeşitli kirlenici etkilerin doğaya verdiği kalıcı zararları yok etmeye yardımcı olabilecek ideal bir enerji kaynağının en kısa zamanda tüm uygulama alanlarında kullanılması gerektiği sonucunda birleşmektedirler.

**Çizelge 1.1.** Hidrojenin yakıt özellikleri

	Hidrojen
Yoğunluk , (kg/m <sup>3</sup> )	0.084
Hava içindeki difüzyonu (cm <sup>2</sup> /s)	0.61
Sabit basınçta özgül ısısı, (J.g/K)	14.89
Hava da ateşlenme sınırı (%hacim)	4.0-75.0
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0.02
Ateşlenme sıcaklığı (°C)	585
Hava da alev sıcaklığı (°C)	2045
Patlama enerjisi (g.TNT . k/j)	0.17
Alev yayılması (emisivitesi), (%)	17-25

**Çizelge 1.2.** Hidrojenin bu özelliklerine karşılık benzin ve metanın değerleri

	Benzin	Metan
Yoğunluk , (kg/m <sup>3</sup> )	4.40	0.65
Hava içindeki difüzyonu (cm <sup>2</sup> /s)	0.05	0.16
Sabit basınçta özgül ısısı, (J.g/K)	1.20	2.22
Hava da ateşlenme sınırı (%hacim)	1.0-7.6	5.3-15.0
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0.24	0.29
Ateşlenme sıcaklığı (°C)	228-471	540
Hava da alev sıcaklığı (°C)	2197	1875
Patlama enerjisi (g.TNT . k/j)	0.25	0.19
Alev yayılması (emisivitesi), (%)	34-42	25-33

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Membran

Membranlar, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği engeller olarak tanımlanabilir. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim(kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri veya kombinasyonlarıyla oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir. Ayırma işlemini gözenekli membranlar boyut, şekil ve yük ayırımına göre, gözeneksiz membranlar ise absorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol ederler. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle belirlenir. Membran prosesleri distilasyon gibi geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen veya onlarla birlikte hibrid olarak kullanılabilen, genellikle düşük enerji gerektiren ayırma prosesleridir ( Singh, 1998).

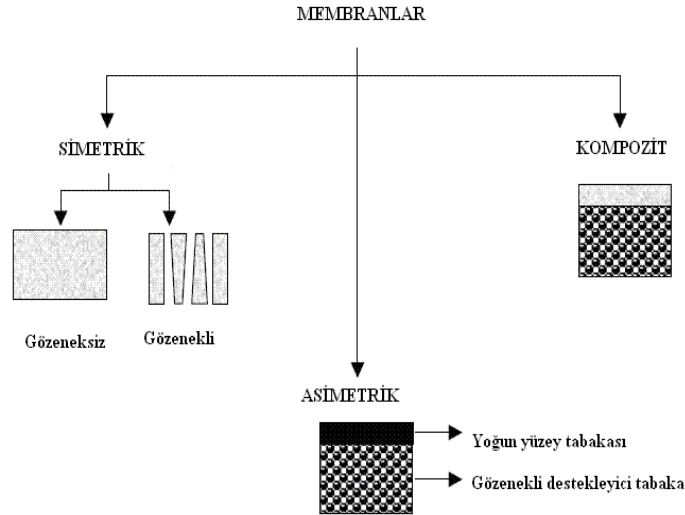
### 2.2. Membran Türleri

Membranlar simetrik, asimetric ve kompozit olarak sınıflandırılabilirler. Simetrik ve asimetric membran tipi arasındaki fark asimetric membranlarda gözenek boyutu gradienti olmasıdır. Yani üst tabakadaki gözeneklerin alt tabakadakilerle karşılaştırıldığında farklı boyutta olabilir. Simetrik membranlarda gözenekler ya uzun kanallar formunda ya da sünger yapıda olabilir. Simetrik membranlar da tamamen gözeneksiz ( Örnek: homojen filmler ) olabilir. Bununla birlikte membranların kesitinde yapısal bir farklılık yoktur.

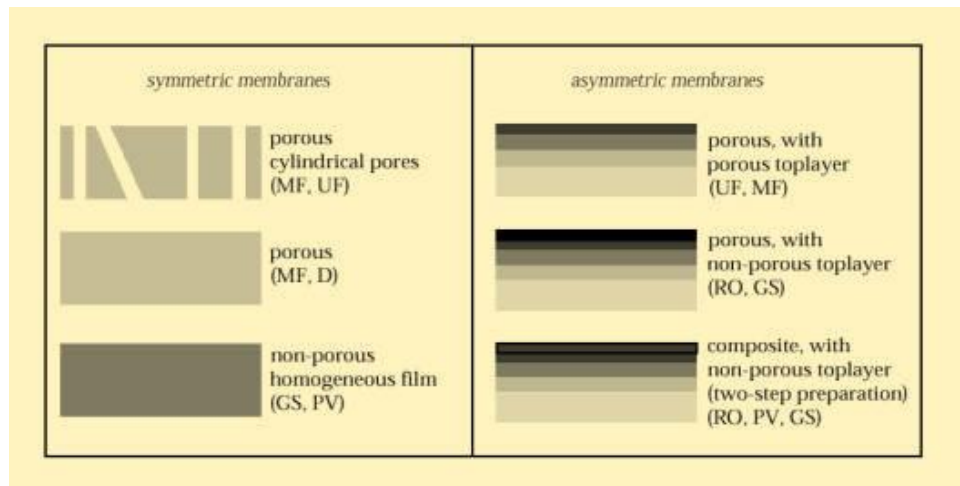
Asimetric terimi membran yapısının çapraz kesitinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. İntegral asimetric veya kompozit asimetric membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir. İntegral asimetric membran faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır. Bir membranda taşınım hızı membran kalınlığıyla ters orantılıdır. Ekonomik nedenlerden dolayı yüksek taşınım hızı istendiği için membran mümkün olduğunca ince olmalıdır. Geleneksel film imalat teknolojisi yaklaşık 20 µm kalınlığa kadar mekanik açıdan güçlü ve hatasız film üretimi gerçekleştirebilir. Çok daha ince bir film tabakası kullanabilmek için hazırlanan kompozit asimetric membranlar çok daha

fazla kalın gözenekli bir yapıyla desteklenmiş son derece ince bir yüzey tabakasından oluşur. Yüzey tabakası ve alt destek yapısı tek bir işlemle veya ayrı olarak gerçekleştirilebilir. Ayırma özellikleri ve geçirgenlik hızları yüzey tabakasında belirlenir. Alt tabaka mekanik destek işlevi görür. Hemen hemen bütün ticari proseslerde bu tip membranlar kullanılır. Bu tip membranlar, ince yoğun bir tabaka ve kalın bir makro gözenekli substrat üreten faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanabilir.

Asimetrik membranların faz dönüşümü prensibine göre hazırlanabileceği dört yöntem vardır: Bunlar kuru, yaş, ısı ve polimer katkı yöntemleridir. Bu yöntemlerin tümü ortalama derişimdeki polimer çözeltisinin faz ayrımını içerir; ortam, polimerin sürekli fazı ve çözücünün ise bir araya toplanarak küçük kümeler oluşturduğu jel biçimindedir. Bu küçük kümelere çözücünün uzaklaştırılması asimetrik membranın makro gözenekli yapısını oluşturan boşluklar meydana getirir. Faz dönüşümü; membran çözeltisinin termodinamik olarak kararsız hale gelmesine ve sonuçta faz ayrımına gitmesine neden olan, ya su gibi çözücü olmayan bileşenin hareketi, ya da sıcaklık değişimiyle (ısı katkı) sağlanır (Cardew, 1998).



**Resim 2.1.** Membran tiplerinin şematik gösterimi



**Resim 2.2.** Simetrik ve asimetric membranların karşılaştırılması

Yapay membran veya sentetik membran, laboratuvar ve endüstri ortamında saflaştırma ve yalıtma işlemlerinde kullanılır. Membranda bulunan küçük delikler büyük taneciklerin tutup küçük taneciklerin geçmesini sağlar. Özelleşmiş membranlar küçük molekülleri büyük moleküllerden ayırmakta kullanılır.

### 2.2.1. Organik ve inorganik membranlar

Membranların imalatında kullanılan polimer veya seramikler, daha ender olarak cam veya metaller, seçici geçirgenlik sağlar. Membranın işlevine yardımcı olan destek veya drenaj kısımları da membrana bitişik olarak imal edilebilir. Membranların hazırlanmasında polimerik ve inorganik materyaller kullanılır.

İnorganik membranlar yiyecek ve gıda endüstrisinde ultrafiltrasyon, su distilasyonu ve boşa harcanan suyun kazanılması gibi pratik uygulamalarda kapsayan geniş bir alanda mükemmel kimyasal ve ısıl sağlamlıkları nedeniyle önemli potansiyele sahiptirler. Bunlar cam, metal ve seramik materyallerden yapılabilmektedir. Mükemmel dayanıklılıkla birlikte daha uzun ömürlü olmaları özellikle daha sert prosesler için inorganik membranlar polimerik membranlara göre daha elverişli kılmaktadır. Diğer yandan inorganik membranlar genellikle polimerik membranlardan daha pahalıdır ve oldukça kırılğındırlar. Seramik membranlar genellikle alüminyum oksit veya zirkonyum oksitten; cam membranlar silikon

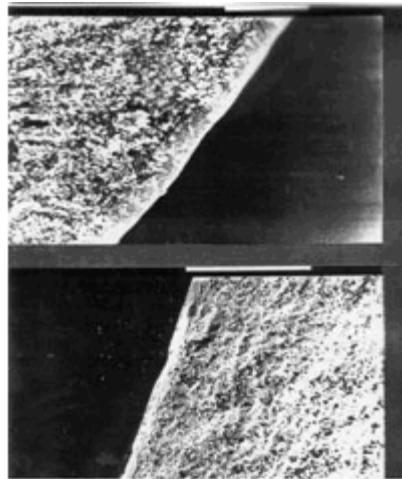
oksitten yapılarlar (Halwagi, 1997).

İnorganik membranlar mikro gözenekliliklerine ( porozite )göre;

- 1) Gözenekli Membranlar
- 2) Gözenekli olmayan Membranlar, olarak 2 türde sınıflandırılabilirler.

Gözenekli olmayan inorganik membranlar da yoğun ayırma tabakasına sahip olan polimerik membranlar yüksek seçicilik gösterirler fakat geçirgenlikleri düşüktür. Diğer bir yönden gözenekli membranlar polimerik membranlara göre daha düşük seçicilik ve 10nm kadar daha fazla geçirgenlik gösterirler.

Membran ayırma prosesinde en önemli faktörlerden biri geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ilişkidir, seçicilik azalırken, geçirgenliğin artması gibi. Bu ilişki geçirgenliğe karşı seçiciliğin grafiğinden kolayca görülebilir. Örneğin polimerik membranların geçirgenliğinin çok düşük olmasına karşı seçiciliği çok yüksektir bu yüzden çözelti difüzyon mekanizması adıyla adlandırılır. Gözenekli alümina membran veya Vycor camıyla gaz ayırımı mekanizmasında geçirgenlik membranın diğer fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilişkili olduğu kadar membranın gözenek büyüklüğü ile de yakından ilişkilidir.



**Resim 2.3.** İnorganik membran örnekleri



### 2.2.2. Polimerik membranlar

Polimerik membranlar sıklıkla CVD metoduyla hazırlanır. Bu amaçla bir polimer solüsyonu ince bir film halinde dökülür ve polimer için çözücü olmayan bir madde içeren koagülasyon banyosuna daldırılır. Çözücü homojen likit polimer filmin dışına doğru difüze olmaya başlarken çözücü olmayan madde içine difüze olur. Faz ayrımı polimer film içinde gerçekleşir ve polimer gözenekli asimetrik membran yapısını oluşturmak üzere katı faz olarak çöker.

**Çizelge 2.1.** Endüstride kullanılan bazı polimerik membran türleri ve kullanıldığı prosesler ( Sigma, 2006)

Polimer	Morfoloji		Membran prosesi
	Tip	Kalınlık (µm)	
Selüloz asetatlar	Gözeneksiz, asimetrik	~ 0.1	GS, RO
	Mezogözenek, asimetrik	~ 0.1	UF
	Makrogözenek, simetrik	50-300	MF
Selüloz nitrat	Makrogözenek, simetrik	100-500	MF
Perflorosülfonik asit	Gözeneksiz, simetrik	50-500	ED, FC
Rejenere selüloz	Mezogözenek, asimetrik	~ 0.1	UF, D
Poliakrilonitril	Mezogözenek, asimetrik	~ 0.1	UF
Polietersülfon	Mezogözenek, asimetrik	~ 0.1	UF
	Makrogözenek, simetrik	50-300	MF
Politetrafloroetilen	Makrogözenek, simetrik	50-500	MF
Poliamid, alifatik	Makrogözenek, simetrik	100-500	MF
Poliamid, aromatik	Mezogözenek, asimetrik	~ 0.1	UF
Polietilen	Makrogözenek, simetrik	50-500	MF
Poliimidler	Gözeneksiz, asimetrik	~ 0.1	GS, NF
Polipropilen	Makrogözenek, asimetrik	50-500	MF
Polisiloksanlar	Gözeneksiz, asimetrik/kompozit	~0.1<1-10	GS,PV,NF (hidrofobik)
Polisülfonlar	Gözeneksiz, asimetrik	~ 0.1	GS
	Mezogözenek, asimetrik	~ 0.1	UF
Polivinilalkol, çapraz bağlı	Gözeneksiz, asimetrik/kompozit	<1-10	PV (hidrofilik)

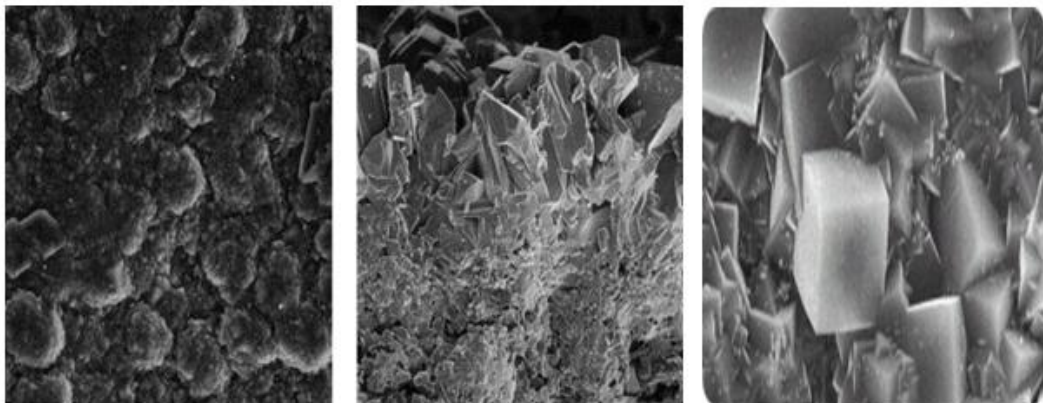
### 2.2.3. Seramik membranlar

Ticari olarak kullanılan membranların çok büyük bir kısmı polimerlerden imal edilir. Bununla beraber son yıllarda diğer malzemelerin kullanımında artış görülmektedir. İnorganik membranlar mikro gözenekli veya gözeneksiz (yoğun) olabilirler. Mikro gözenekli inorganik membranlar amorf ve kristalin seramik membranları içermektedir. Yoğun inorganik membranlar polikristalin seramik veya metalden imal edilirler. Seramik membranlar, çözücü direnci ve ısı kararlılığının gerekli olduğu UF

ve MF uygulamalarında; yoğun metal membranlar ise, özellikle paladyum membranlar, gaz karışımından hidrojenin ayrılmasında tercih edilmektedir.

Son birkaç yıldır seramik membran hazırlanması ve uygulamaları çok fazla ilgi görmektedir. Seramik membranlar teknik ve filtrasyon uygulamalarında katalitik reaksiyonlarda ki kadar önemlidir, bunun nedeni yüksek termal, kimyasal kararlılıkları ve uzun ömürleriyle polimerik membranlar ile karşılaştırılabilirler. Birçok araştırmada seramik membranların oluşumu ve sentezlenmesi incelenmiştir. Bugünlerde seramik membranların ticari uygulamaları ilaç endüstri kadar şarap ve bira endüstrisinin aydınlatılmasında da kullanılmaktadır. İnorganik membranların hazırlanmasında çeşitli metotlar kullanılabilir, bunlardan Sol-Gel Prosesi en pratik seramik membran sentezleme prosesidir, çünkü sık gözenek dağılımı ve nanoölçekli gözenek çapı ile ince membran en üst katmanı mikro ölçekli yapabilme avantajı sağlar.

Sol-Gel Yöntemiyle membran sentezlemede gözenek büyüklüğü sol içerisindeki ana partikül büyüklüğü tarafından belirlenir. Solun gözenekli kütle üzerine bırakılması kaydırma ve daldırma metodu ile olur. Kurutma ve ısıtmadan sonra, ince film şeklindeki gözenekler diğerlerine nazaran daha düşük sıcaklıktadır (Cassano, ve ark., 2006)



**Resim 2.4.** Amorf ve kristal membranların yapısı

#### **2.2.4. Sıvı membrablar**

Sıvı membranlar iki gruba ayrılabilir: emülsiyonlar ve destekli sıvı membranlar. Emülsiyonlar surfaktan sıvı membranlar olarak da adlandırılırlar. Destekli sıvı membranlar ise bir destek üzerinde toplanmış surfaktan türleriyle yapılandırılır.

Sıvı membranlar daha çok kolaylaştırılmış taşıyıcı taşınım için geliştirilmişlerdir. Sıvı membranların hazırlanması için kullanılan en önemli teknik hidrofobik mikro gözenekli polimer yapıyı sıvı membran fazıyla doldurmaktır. Mikro gözenekli yapı mekaniksel gücü sağlar, sıvıyla dolmuş gözenekler ise seçici bir ayırma engeli gibi davranır. İkinci bir teknikte ise, dayanıksız sıvı membranlar emülsiyon tipi karışımlardaki yüzey aktif maddelerle kalın bir yağ filmi olarak dengede tutulurlar.

#### **2.2.5. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar**

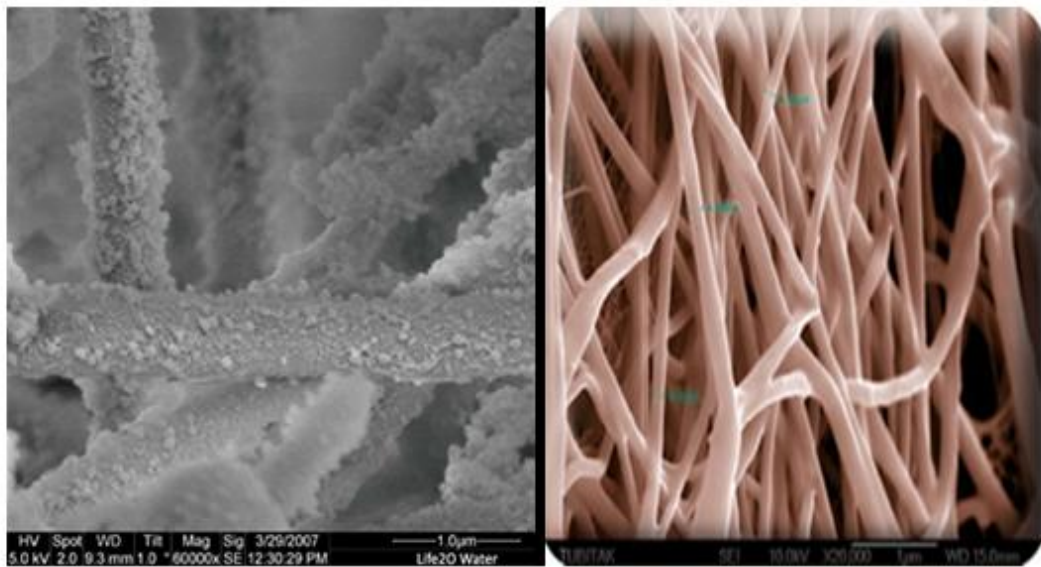
Nanoteknolojiler genel olarak şekil ve boyutları nanometre ölçeğinde oluşturarak gerçekleştirilen uygulamalardır ve ortaya çıkan özellikler büyük ölçektekinden önemli ölçüde farklılık gösterirler. Nanometre ölçeğinde çapa sahip 1 mm uzunluğundaki karbon nano tüpler (CNT) çok iyi derecede yapısal ve iletkenlik özelliklerine sahiptir. CNT'lerle takviye edilmiş iletken lifler yüksek yüzey alanına sahip membranlarda kullanılabilmekte ve kimyasal ve biyolojik maddelerin tanımlanması ve filtrasyonu için sensor sistemleri olarak değerlendirilebilmektedir.

Nanoboyutlu polihedral oligomerik silseskuioksanlar (POSS) hibrid bir inorganik organik bileşim teşkil ederler. Polyester, poliamid ve selülozik polimerleri kuvvetlendirir ve camsı geçiş sıcaklıklarını arttırlar. Biyomedikal uygulamalara yönelik olarak yüksek oksijen geçirgenliği ve yeterli mekanik ve taşınım özellikleri elde etmek üzere; okta fonksiyonel silseskuioksan (POSS) türeviyle takviye edilen ve çapraz bağlanan hidrofobik polidimetilsiloksan (PDMS) ve hidrofilik polietilen glikol (PEG) içeren üç bileşenli membranlar üzerinde araştırmalar yapılmıştır.

Hazırlanan membranlar tipik amfifilik çapraz bağlı membranların özelliklerini göstermiştir. Nanoteknolojiyle, biyolojik molekülleri içeren karışımların

ayrılmasında kullanılabilecek filtreler geliştirilmiştir. Bu tip filtreler 10 nm'den daha küçük boyutlarda son derece küçük gözeneklere sahip polikarbonat membrandan oluşturulmuştur. Membranın her iki tarafındaki pH değiştirilerek gözenekler benzer boyutlu olsalar bile farklı proteinlere karşı “açık” veya “kapalı” olması sağlanabilmektedir.

Gözenekli bir poliviniliden diflorid (PVDF) yapı üzerine desteklenen 300 nm kadar kalınlıkta seçici bir tabakaya sahip 2–6  $\mu\text{m}$  kalınlıkta polianilin membranlar veya nanoboyutlu nikel parçacık dolgulı karbon membranlar kullanılarak gazların ayrılması, Nafion-sDDS (N-sDDS) nano kompozit membranlar kullanılarak doğrudan metanol yakıt pili uygulamaları, mikrogözenekli poliakrilonitril substrat membran üzerine polietilenimin ve poliakrilik asitin elektrostatik birikimiyle hazırlanan nanoboyutlu polielektrolit kompozit membranlar kullanılarak pervaporasyonla izopropanol dehidrasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



**Resim 2.5.** Nanoteknolojik membran yapısı

### 2.2.6. Mikrogözenekli membranlar

Mikrogözenekli bir membran yapısal ve fonksiyonel olarak geleneksel filtrelere benzerler. Bununla beraber 0.01–10  $\mu\text{m}$  çap aralığındaki küçük gözenek boyutlarıyla

filtrelerden ayrılırlar. Elde edilmiş yöntemlerine bağlı olarak farklı mikrogözenekli yapılar mevcuttur. Bunlar arasında en ilgi çekici olanları sinterlenmiş Membranlar, gerdirilmiş Membranlar, kapiler gözenekli membranlar ve faz dönüşüm membranlarıdır. En büyük gözenekten daha büyük olan parçacıklar membrandan geçemezler. En büyük gözenekten daha büyük parçacıklar membrandan kısmen geçerler. En küçük gözenekten daha küçük olanlar ise membrandan tamamıyla geçerler. Sonuç olarak, mikrogözenekli bir membrandan çözünen maddelerin ayrılması moleküler boyut ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonudur. Mikro veya ultra gözenekli membran hazırlamak için kullanılan yöntemler Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.2.** Mikrogözenekli ve ultra gözenekli membran hazırlama yöntemleri

Yöntem	Açıklama
Ekstraksiyon	Katı gözenek yapılandırıcılarının ekstraksiyonu
Faz Dönüşümü	Polimer, çözücü ve çözücü olmayan bileşenlerden oluşan üçlü karışımın faz ayrımı
Sinterleme	Yarı kristalin polimer tozunun eritilmesi
Çekme(germe)	Ekstrüde edilmiş yarı kristalin filmin gerdirilmesi
Isı Katkılı Faz Ayrımı	Çözücü ve polimer karışımının ısı ayrılma noktasına soğutulması ve çözücü fazının ekstraksiyonu
Radyasyon ve Asitle Aşındırma	Polimer filmlerin radyasyona tabi tutulmasını takiben kostikle aşındırılması

### 2.2.7. Homojen membranlar

Homojen membranlar yoğun Membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Bu tip Membranlar boyunca taşınım sadece difüzyon değil aynı zamanda kimyasal türlerin membran içindeki çözünürlükleriyle de ilgilidir. Geçirgenliği belirleyen parametreler membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığına bağlıdır.

Yoğun membranlar, permeantların basınç, derişim veya elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvet altında difüzyonla taşındığı yoğun bir filmde oluşur. Karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzivite ve çözünürlükleriyle

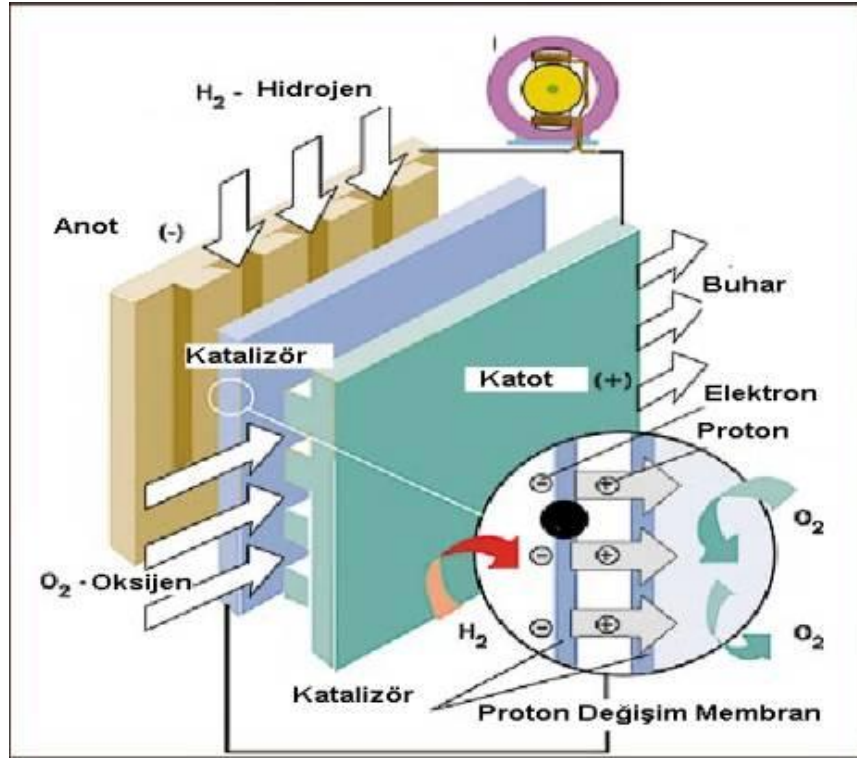
belirlenen göreceli geçiş hızlarıyla ilişkilidir. Birçok ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz membranı yoğun membrandır.

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

### **2.2.8. İyon değiştirici membranlar**

Bu tip membranlar yoğun veya Mikrogözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikrogözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Sabit yükün işaretine bağlı olarak anyonik ya da katyonik olarak adlandırılırlar. Katyon değiştirici membranlar ,katyonların geçişine izin verip  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$  gibi anyonları geri iten sabit negatif yüklü gruplar içerirler. Anyon değiştirici membranlar ise anyonları geçirip,  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NRH}_2^+$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$ ,  $-\text{SR}_2^+$  gibi katyonları geri iten sabit pozitif yüklü gruplar içerir.

Ayırma işlemi çözeltideki iyonların yük ve derişiminden etkilenir. Yüklü membranlarla ayırma işlemi, membran yapısındaki sabit iyonlarla aynı yüke sahip iyonların dışarıda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Elektrik yüklü membranlar elektrolitik çözeltilerin işlenmesinde kullanılır (Kalogirou, 2005).



**Resim 2.6.** İyon değiştirici membran yapısı

### 2.3. Geliştirilen Membran Özellikleri

İnorganik membranlar, yüksek sıcaklıktaki kimyasal proseslere uygulanmasından dolayı homojen veya heterojen reaksiyonlardaki gibi dikkate alınmışlardır.

İnorganik membranlar, mükemmel kimyasal ve termal dayanıklılıklarından dolayı, gıda endüstrisinde ultra filtreleme işleminden atık su arıtma işlemlerine, gaz ayrıştırmasına kadar birçok alanda kullanılmak üzere çok yüksek bir potansiyele sahiptirler. İnorganik membranlar genel olarak mikropların varlığına göre iki grupta toplanırlar; gözenekli ve gözeneksiz membranlar. Üst yüzeyleri yoğun ayrıştırıcı özellikte olan gözeneksiz inorganik membranlar, yüksek seçicilik fakat düşük geçirgenlik gösterirler ve tipik gözeneksiz polimerik membrandaki gibi solüsyon ve difüzyon mekanizmasıyla çalışırlar. Öte yandan 10 nm' lik mikro gözenekleri olan membranlar çok daha yüksek geçirgenlik ve düşük seçicilik gösterirler.(polimerik membranlarla kıyaslandıklarında).

Membran ayırma işlemindeki en önemli faktörlerden biri de seçicilikle geçirgenlik arasında tutarlılıktır. Çünkü geçirgenlik arttıkça seçicilik azalır. Bu ters orantıya dikkat edilmelidir. Örneğin polimerik bir membranın geçirgenliğinin çok düşük olmasına rağmen seçicilik solüsyon-difüzyon mekanizmasından dolayı yüksektir. Fakat Vycor camı ya da gözenekli alümina membranla gaz ayrıştırması mekanizması membranın diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerine olduğu kadar geçirgenlik çeşitlerine, geçirgenlik molekül boyutuna, membran gözenek boyutuyla yakından ilişkilidir.

Tipik olarak hazırlanan seçici geçirgen gözenekli membranlar silika ve silika zirkonia ile bir sol jel prosesinin kullanımından sağlanır.

Membranların gözenek yerlerinden sıvı ve gazların geçişinin incelenmesi, membran yoluyla ayırmada ileri tekniklerin geliştirilmesi açısından çok büyük öneme sahiptir. Mikro yapısal özelliklerle, geçiş özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak, gözenekli ortamlarda gerçekleşen uygulamalardaki genel bir problemdir ve son 50 yıldan fazladır da sürekli ilgi görmektedir. Bununla birlikte altta yatan mikro yapı ile deneysel geçirgenlik bilgilerinin doğrudan korelasyonu zaman zaman çok karışık bir prosedür halini alabilmektedir. Çünkü gözenek yapısı konusunun kendisi de yeterince bilinmemektedir. Bu yüzden membran gözenek yapısının doğrudan nicel ve geometrik bir tanımlamasına güçlü bir ihtiyaç duyulmaktadır ki buda bu materyalin makroskobik geçirgenlik özelliklerinin güvenilir bir tanıma kavuşmasına dayanak sağlayacaktır. Böyle bir metot tam olarak istenilen özelliklerdeki membranların üretilebilmesi için geliştirilmiş membran hazırlama işleminin oluşturulmasına kayda değer katkılar sağlayabilir.

Az sayıda iki boyutlu şekillerin, bu kısımlarından çeşitli rasgele yeniden oluşturma algoritmalarını kullanarak üç boyutlu gözenek yapılarını oluşturmak için, gözenek yapılarının gösterilmesi için son zamanlarda birkaç metot geliştirilmiştir. Bu temel prensibin altında yatan; hem gerçek hem de model yapılarının benzer yapıda sayısal özelliklerine sahip olmasıdır, taklit edilen özelliklerin yaratılması için ortalama gözeneklilik ve otomatik korelasyon fonksiyonları gibi. Bu iki yöntemin avantajları



önceden çalıştırılan gözenek ağı veya etkili ortam modellerinin üzerinde ilk önce başvurulması zor olan yapısal parametrelere başvurulmaksızın membranların, yapısal topoloji parametreleri ve gözenek büyüklüğü gibi porozimetri tekniklerinden çıkarılması gereken gözeneklilik niteliklerini önceden bildirebilmeleridir. Öte yandan, yeni metodu elde etmek için ödenmesi gereken maliyet, gözenekli membranların yeniden yapılandırılması ve özelliklerinin karakterize edilmesi ve bu bilgilerin yeni metot için birbiriyle sentezlenmesinde diğer problemlerli noktalar. Ayrıca materyalin karmaşık gözenekli matrisindeki çözülmesi gereken momentum denklemleri de diğer bir zorluktur. Neyse ki, artan işlem hızı ve depolama kapasitesi sayesinde bilgisayar sayısal olarak yeterli olan gözenek yapılarındaki problemleri çözmeye yardımcı olmaktadır.

Gözenekli membran yoluyla gaz ayırımının önemli mekanizmaları Knudsen akımı ve yüzey difüzyonudur. Knudsen akımı, ortalama gaz molekülü akımı, gözenek çapından gerektiği kadar büyük olduğunda ve geçen gaz molekülleri arasındaki çarpışmada yeterli seviyeye ulaştığında ve gözenek duvarları dominant olduklarında oluşur. Knudsen akımı gösteren gaz, moleküler ağırlığın kareköküyle tersine orantılıdır. Bu nedenle, ideal ayırma faktörü moleküler ağırlığının oranının kareköküne ters orantılı olan iki farklı gaz geçişinin geçirgenlik oranı olarak tanımlanır. Örneğin; azota göre ideal  $H_2$  geçirgenlik faktörü 3,74'tür ki bu da uygulama açısından çok düşük bir değerdir. Öte yandan yüzey difüzyonu da gözenek duvarı üzerindeki konsantrasyon gradyanlarının soğurulmasından kaynaklanır. Gözenek duvarı ve geçişen gaz molekülleri arasındaki reaksiyonlar kayda değer seviyeye ulaştığında gözenekli ortamdan gaz akımı için kütle taşıma modelleri artık geçerli değildir. Bu durumda gözenek duvarındaki gaz molekülü soğurulması önemlidir ve gözenekli katı yüzeylerdeki emilen moleküller kayda değer bir hareketlilik taşırlar. Buda gaz taşınmasına ilave bir katkı sağlar. Yüzey difüzyon oranları, yüzey difüzyon katsayıları ve denge soğurulması ile tanımlanır. Bu nedenle Pd ve ya Si gibi maddeler seçici hidrojen soğurumu kapasitesine sahiptir ve yüzey difüzyonuna katkı sağlamak için membran yüzeyine sık sık uygulanırlar. Üstelik yüzey difüzyonu, gözenek boyutu geçen gaz molekülleri kadar küçüldüğünde önem kazanır. Çünkü gözenek duvarı ve geçen moleküller arasında etkileşimler

gerçekleşir. Yüzey difüzyonuyla seçiciliği geliştirmek için birçok araştırmacı çeşitli metotlarla membran denemeleri yapmaktadır. SOL-GEL metodu ve CVD sadece birkaç örnektir. SOL-GEL metodu genelde membran sentezine adapte edilir veya membran gözenek yapısına uygulanır. Çünkü kontrol edilebilirliği, homojenliği olumlu özellikleridir. SOL-GEL metodu ile hazırlanan alümina ve silika jelleri, geniş yüzey alanı ve bu alanın delikli olması özelliklerine sahiptir. Bu da gaz ayrımı için olumlu bir yöndür. Bu nedenle birçok durum için sentetik membranlarda, silika CVD, en yaygınlıkla kullanılan maddedir. Yoğun ve sıkı SiO bağları gözenekli yapının oluşumuna yol açar ayrıca geniş yüzey alanı ve seçici hidrojen geçiş yeteneği vardır.

Membran ayrılımlarını ve reaksiyonları bir sistemde birleştiren membran reaktörler, uygulamaların değişikliği için çok iyi bir potansiyele sahiptir. Termodinamik dengeyle sınırlanmış reaksiyon dönüşümünü kaydıran reaksiyonun ürünlerinin taşınımı bu tekniğin avantajları arasındadır, ürünlerden birinin taşınımından önce ürün bir başka yönde hareket ederek istenmeyen ürünlere dönüşebilir. Özellikle, hidrojen dönüşümlerin termodinamik dengelerini artırmak anlamında incelenmiştir – sınırlı reaksiyonlar metanın buharlı dönüşümü gibi;



Hidrojenin reaksiyon sisteminden taşınmasıyla, metanın dönüşümü alışılmış katalitik reaksiyonlarda elde edilebileceğinden daha yüksek olabilir.

Metanın kuru reformasyon reaksiyonunun çift taraflı oluşu nedeniyle dönüşümü membran reaktörlerde sınırlanmaktadır. Böyle geri dönüşümlü reaksiyonlar, ürünlerden bir ya da birden fazlasının dengeye kaymasına neden olacaktır. Membranlar, reaksiyon sırasında bazı maddelerin taşınmasına neden olabilirler. Bu da reaksiyon hızını arttırıcı etkiye sahiptir. Membranlar aynı zamanda, reaksiyona giren kontrollü maddelerin, katalizör yatağındaki sıcak noktaların ısısını düşürmesi ya da istenmeyen yan reaksiyonların önlenmesini sağlamakta da kullanılmıştır.

Membranlarla birlikte kullanılan reaktörler, daha yüksek enerji, kompakt modüler yapı kolaylığı ve sonuçların değerlendirilmesindeki kolaylıkları içeren geleneksel sabit yataklı reaktörlere kıyasla birçok avantaj sağlamaktadır. Membran reaktörler, katalitik membran reaktörlerden, durgun hareketsiz membran reaktörlere kadar geniş bir biçimde sınıflandırılırlar. Durgun membran reaktörlerde, membran ayrıştırıcı, uzaklaştırıcı etkiye sahiptir fakat gerçek reaksiyona katılmazlar ve katalizör genellikle kapakta ya da reaktörün tüp tarafında bulunur. Katalitik membran reaktörlerinde, membran ya katalizör olarak ya da membranın gözeneklerine batırılmış bir katalizör desteği olarak iş görür. Buna ek olarak, reaksiyondan bileşenlerin ayrılması ve atılması etkisine de sahiptir.

Hidrojen ayırma membranları ya gözenekli ya da gözeneksizdir. Tipik olarak paladyumdan ve paladyum ve gümüşün bir metal alaşımından hazırlanan gözeneksiz membranlar hidrojene diğer gazların üzerinde sonsuz bir gözeneklilik gösterirler. Çünkü ayrılma mekanizması hidrojen atomlarının metal matrisleri içinde seçici bir şekilde ayrılması üzerine kurulmuştur.

Seramik membranların hazırlanması ve kullanılması son birkaç yıl içinde çok ilgi topladı. Seramik membranlar katalitik reaksiyonlarda olduğu kadar süzme ve filtreleme açısından da teknik olarak önem taşımaktadır. Çünkü, polimerik membranlarla kıyaslandığında, seramik membranlar yüksek sıcaklık ve kimyasal dayanıklılık ve uzun ömürlülükleri ile öne çıkarlar.

Gözenekli seramik membranlar, yakın geçmişte, çalışma koşulları ve zorlu koşullar altında da üstün performans gösterebilmeleri gibi nedenlerden dolayı çok dikkat çekici bir konuma gelmiştir. Her geçen gün biraz daha geliştirilmeleri ve üretilmeleri, bu membranların mikro ve ultra filtreleme işlemlerinde kullanılmalarını yaygınlaştırmıştır. İhtiyaç duyulan yapısal özelliklerine ve kullanılan yapı malzemelerine bağlı olarak, farklı farklı membran hazırlama yolları ortaya çıkarılmıştır. Fakat madde çıkışını kontrol etmek ve ayrıştırma özellikleri, gözenekli membranlar için ayrı bir konudur. Eğer yapı ve transfer arasındaki ilişki daha iyi anlaşılabilirse sorunun nerede çözebileceği daha iyi anlaşılır.

Seramik gözenekli membran yapımı aşamasındaki en temel zorluk, yeterli yüksek tür seçiciliği ile yeterli yüksek çıktı arasındaki kombinasyonda karşımıza çıkmaktadır. Çünkü bir zardan geçen akım oranı, membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Çok açıktır ki; membran mümkün olduğunca ince yapılmalıdır. Fakat membran tabakası çok da ince olursa, bu defada standart ayırma uygulaması esnasında ortaya çıkan basınca direnç gösterme konusunda mekanik sorunlarla karşılaşılacaktır. Bu soruna çözüm olabilecek pratik bir yol ise, çok katmanlı membranların oluşturulmasıdır. Böylece zarın gerektiği gibi çalışmasını sağlamak için mekanik özelliklerin birleştirilmesi ve akım rezistansının mümkün olduğunca düşük tutmak için, yeterince geniş gözenekler oluşturulması gerekmektedir. Birleşik membranlar genelde ince membranlar ve kalan kütle arasında bir ya da birden fazla orta katman bulundurur. Malzemenin geniş gözeneklerinden, nispeten küçük membran parçacıklarının geçerek birikmesini önlemek için gözenek büyüklükleri farklılaştırılmıştır. Normalde, orta tabaka da, membran tabakasının kendi kadar incedir.

Bugünlerde, alümina membranların ticari uygulamaları, eczacılık endüstrisinde olduğu kadar, bira ve şarap yapım aşamalarında da kullanılabilir. Birçok inorganik membran hazırlama metodu arasında, seramik membran sentezi oluşturmak için en pratik olarak sol – gel tekniği düşünülmektedir. Çünkü solüsyonlarda membranın üst katmanları ince ve gözeneklerinde çapları küçük olabilmektedir. Sol – gel membran sentezinde, gözenek büyüklüğü, solüsyondaki temel parçacık büyüklüğüne göre tanımlanmaktadır. Solüsyondaki gözenekli gövde üzerinde çeşitli şekillerde biriktirilir. Isıya maruz kalma ve kurumadan sonra, ince film tabakasında, nispeten düşük ısılarda, en küçük boyutlu gözenekler şekillenir. Birçok durumda, ince tabakadaki gözenek büyüklüğü ısı uygulamasıyla artar.

Alümina membranlar genellikle, geçiş şekilleriyle beraber sentezlenirler. (örn:  $\gamma - \delta - \theta$   $Al_2O_3$ ) Parçacık boyutları nedeniyle, geniş yüzey alanı ve yüzeylerinin katalitik aktiviteleri, alümina geçişi, endüstride absorbentler, katalizör veya katalizör taşıyıcıları, tabakalar olarak kullanılabilir. Fakat 1000 ile 1100  $^{\circ}C$  gibi yüksek sıcaklıklarda transforme olurlar ve anormal ürünler elde edilmesine sebebiyet verirler. 800  $^{\circ}C$  nin üstündeki sıcaklıklarda, saf alüminadan yapılmış membranın BET

yüzey alanı küçülmeye başlar ve 1000 °C üstünde, membran kullanılmasında tercih nedeni olan gözenek yapısı tahrip olmaya başlar. Bu yüzden yüksek sıcaklıklardaki kullanımları sınırlıdır.

## **2.4. Membran Modülleri**

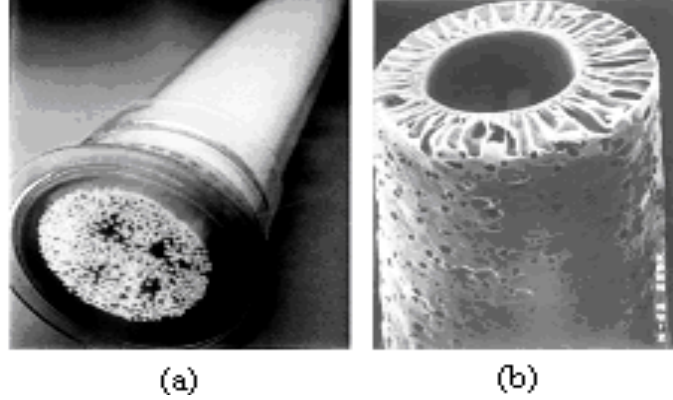
Membranların modül olarak adlandırılan cihazlara yerleştirilmesi gereklidir. Membran modülleri; kapiler, içi boş lif, levha-çerçeve, spiral sargı ve borusal olarak hazırlanabilirler. Spiral sargı ve içi boş lif modüller en çok kullanılanlarıdır. Levha-çerçeve modüller filtre pres prensibinden esinlenerek oluşturulmuştur. Spiral sargı membranlar birim hacim başına yüksek bir membran alanı verir. Borulu ısı değiştiricilere benzer şekilde imal edilen içi boş lif modüllerde en yi alan hacim oranına ulaşılmaktadır.

### **2.4.1. İçi boş lif modülü**

Tipik bir içi boş lifin iç çapı 50 µm, dış çapı ise 100–200 µm aralığındadır. Besleme sıvısı liflerin dışından gönderilmektedir. Bu çap aralığındaki liflerden hazırlanan modüller çoğunlukla yüksek basınçlı gaz ayırmalarında ve ticari RO uygulamalarında, 200–500 µm aralığındaki çapa sahip liflerden oluşan içi boş lif modülleri ise düşük basınçlı gaz ayırmaları ve UF uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak, lif çapı 200 µm'den daha büyükse besleme liflerin içinden gönderilmektedir. Besleme akımının nispeten temiz olduğu durumlarda kullanılır. Deniz suyundan saf su eldesinde de bu tip modüller kullanılmaktadır. Bu modüllerdeki membran alanı 0,2–1 m<sup>2</sup> arasındadır.

### **2.4.2. Kapiler modül**

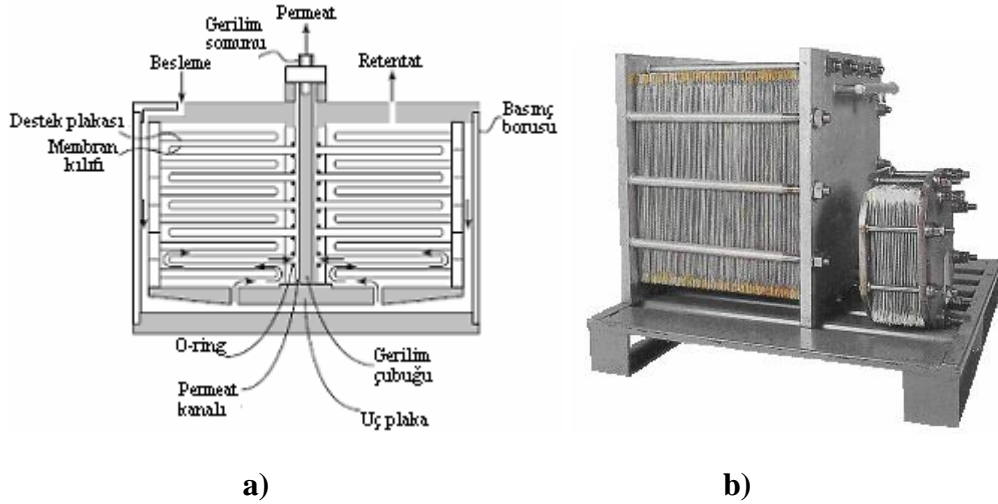
İçi boş lif modüllere benzer yapıdadır. Ancak lif çapları 500–3000 µm aralığındadır ve besleme liflerin içinden gönderilmektedir. UV ve PV uygulamalarında kullanılmaktadır. Bütün işlemlerde proses akımları, gözenekleri tıkayan büyük parçacıkları ve polimerik lifleri bozan veya çözen kimyasalları uzaklaştırmak için ön muameleye tabi tutulmaktadır.



**Resim 2.7. a)** Tipik bir içi boş lif modülü **b)** Tek bir lifin kesit görünümü (Judd, 2003)

### 2.4.3. Levha-çerçeve modülü

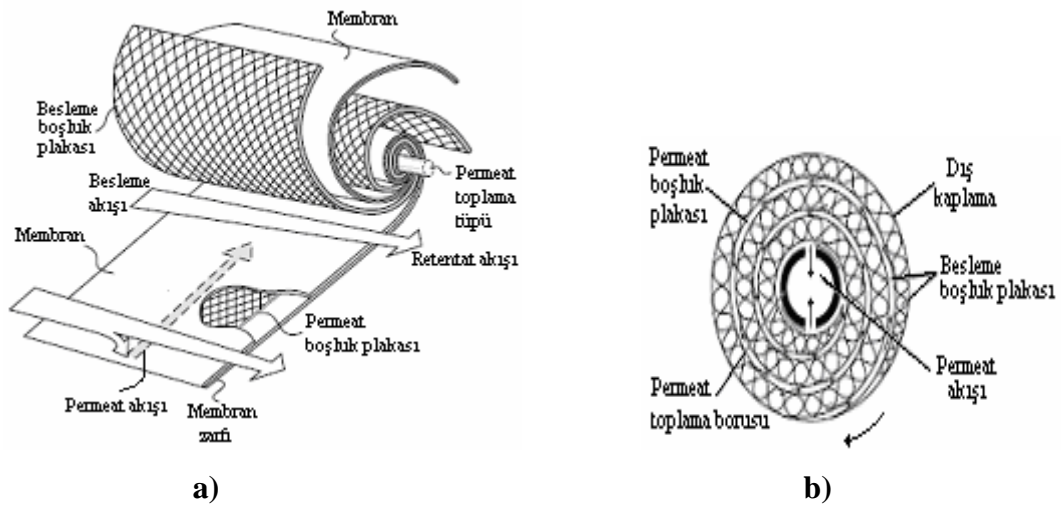
Levha çerçeve modülleri küçük ölçekli, uygulamalar için geliştirilmiştir. Ancak alternatifleriyle karşılaştırıldığında pahalıdır. Her bir plaka için gerekli olan contalardan meydana gelen sızıntılar ciddi bir problemdir. Günümüzde sadece ED ve PV uygulamalarında ve sınırlı sayıda RO ve UF sistemlerinde kullanılmaktadır.



**Resim 2.8. a)** Levha-çerçeve modülünün şematik gösterimi **b)** Endüstriyel ve pilot ölçekte levha-çerçeve modülü (Judd, 2003)

#### 2.4.4. Spiral sargı modülü

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

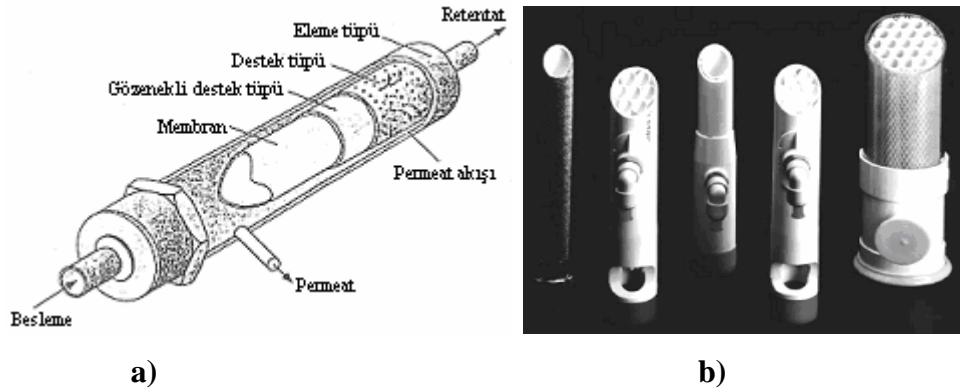


**Resim 2.9 a)** Spiral sargı modülü  
(Baker, 2004)

**b)** Spiral sargı modülü çapraz kesiti

#### 2.4.5. Borusal modül

Potansiyel kirlilikleri uzaklaştırmak için beslemenin ön muameleye tabi tutulmadığı veya modülün buharla sterilize edilmesi gerektiği bazı durumlarda borusal modüller kullanılır. Bu tip üniteler kolaylıkla temizlenebilir ve buharla sterilize edilebilir; bununla beraber içi boş lif ve spiral-sargı modülleri ile karıştırıldığında basınç kayıpları yüksek, verimlilik düşüktür. Borusal membran modülleri genellikle UF uygulamalarıyla sınırlıdır (Salt, 2005)



**Resim 2.10. a)** Borusal modül

**b)** Ultrafiltrasyon borusal modül tasarımları (Richardson, 2002)

## 2.5. Membran Prosesleri

Gelişmiş ve hala gelişmekte olan birçok ayırma membran prosesi mevcuttur. Bunlar arasında tam anlamıyla gelişimini tamamlamış ve endüstriyelmiş olan membran prosesleri MF, NF, RO ve ED'dir. PV, gaz karışımlarının ayrılması, kolaylaştırılmış taşınım, membran kontaktörleri gibi membran ayırma yöntemleri, endüstriyel uygulamalarının yanı sıra, laboratuvar ve pilot ölçekte halen gelişmelerine devam etmektedirler.

MF, UF ve NF'da ayırma şekli birbirine benzerdir ve molekül eleme prensibine dayanır. RO membranlarda gözenek boyutu son derece küçük olduğundan ayırma mekanizması membranı oluşturan zincirlerin ısısal değerine dayanır. ED'de ise sulu çözeltilerden iyonların ayrılması için elektriksel potansiyel farkı itici kuvvet olarak kullanılır.

MF'den RO'ya gidildikçe ayırmada yük ve kimyasal benzeşme gibi kriterler önce çıkmakta ve dolayısıyla işletme parametrelerinde de değişimler meydana gelmektedir; MF düşük basınçlarda yüksek geri kazanım sunduğu halde RO yüksek basınçlarda dahi geri kazanım göstermektedir.



**Çizelge 2.3.** Bazı membran ayırma prosesleri

Membran prosesi	İtici güç	Retentat	Permeat	Ayırma Mekanizması
Mikrofiltrasyon(MF)	$\Delta P$	SIVİ	SIVİ	boyut
Ultrafiltrasyon(UF)	$\Delta P$	SIVİ	SIVİ	boyut
Nanofiltrasyon(NF)	$\Delta P$	SIVİ	SIVİ	boyut/afinite
Ters Osmoz(RO)	$\Delta P$	SIVİ	SIVİ	boyut/afinite
Gaz ayırma(GS)	$\Delta P$	gaz	gaz	afinite / boyut
Pervaporasyon(PV)	$\Delta P$	SIVİ	buhar	afinite
Sıvı membranlar(LM)	$\Delta c$	SIVİ	SIVİ	kimyasal özellik
Diyaliz(D)	$\Delta c$	SIVİ	SIVİ	boyut
Elektrodiyaliz(ED)	$\Delta E$	SIVİ	SIVİ	yük
Membran Destil.(MD)	$\Delta T, \Delta p$	SIVİ	SIVİ	buhar basıncı

### 2.5.1. Mikrofiltrasyon (MF)

MF’de boyutu 0,1 ‘den 20  $\mu\text{m}$ ’ye kadar olan moleküller membran tarafından tutulurlar. Çoğunlukla borsal ve kapiler membran modülleri tercih edilir. Ayırma mekanizması boyut farklılığına dayanır. MF, fermantasyon ürünlerinden mikroorganizmaları uzaklaştırmak için kullanılabildiği gibi kolloidler, yağ molekülleri ve hücreler gibi heterojen dağılmış parçacıkları da ayrıştırabilir. MF genelde permeat akımının ürün olarak elde edildiği bir saflaştırma işlemi olmakla birlikte süspansiyonların derişiklendirilmesinde kullanılmaktadır.

### 2.5.2. Ultrafiltrasyon (UF)

UF membranları, RO membranları için geçerli bir ayırma prensibine sahiptir ancak gözenek boyutları çok daha büyüktür.(0.001-0,1  $\mu\text{m}$ ). Membran boyunca kütle akışını sağlayan itici güç basınçtır ve 30-80 psig gibi düşük basınçlarda işletilebilirler. Genellikle borsal, kapiler ve spiral-sargı modüller kullanılır. UF membranlar, makromoleküller, koloidal parçacıklar ve dispersiyonların ayrılarak saf

ürün eldesinde veya ürünün derişiklendirilmesinde kullanılırlar. UF'nin ilaç ve gıda endüstrisi, fabrika atık sularının arıtılması ve değerdendirilmesinde, meyve suyu ve süt üretiminde uygulamaları mevcuttur.

### **2.5.3. Nanofiltrasyon**

RO ve UF membran boyutları arasında gözenek boyutuna sahip membranlar NF membranlar (gözenek boyutu 0,002  $\mu\text{m}$ ) olarak adlandırılırlar. Genellikle 200'den büyük molekül ağırlığına sahip organiklerin(laktoz, sukroz ve glukoz gibi) karışımlardan uzaklaştırılmasında uygundur. NF membran şeker ve bazı multivalent tuzları( $\text{MgSO}_4$  gibi) tutar, ancak çoğu monovalent tuzu ( $\text{NaCl}$  gibi)geçirir. NF membran uygulamaları; suyun demineralizasyonu, kalsiyum ve magnezyum gibi iyonların tutularak suyun yumuşatılması, atık sulardaki TOC(toplam organik bileşenlerin) seviyesinin düşürülmesi, ağır metallerin uzaklaştırılması ve odun hamuru akımlarından lignin ve ilgili safsızlıkların uzaklaştırılmasını kapsar. Yaklaşık  $1\text{m}^3/\text{m}^2$  günlük akı için 70 psig 'de kullanılabilirler. NF cihazlarında yaygın olarak spiral sargı membran modülleri kullanılmaktadır.

### **2.5.4. Ters osmoz**

RO prosesi su içinde mevcut çözünmüş katı, bakteri, virüs ve diğer mikropları giderebilir. RO membranlarının gözenek çapı  $<0,001 \mu\text{m}$ 'dir. RO'nun en önemli kullanım alanı deniz suyundan içme suyu eldesidir( $>800$  psig).Prosesin en belirgin özelliğı hiçbir faz değışiminin olmamasıdır. Nispeten düşük miktarda enerji gerektiren basınç sürücülü (300-1500psig) bir prostestir. İçi boş lif ve spiral sargı modüller tercih edilir. Ayrıca gıda işleme ve elektronik endüstrileri için su eldesi ve atık su muamelesi gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir.

### **2.5.5. Gaz karışımlarının ayrılması (GS)**

Bir gazın polimerdeki geçirgenliğı, genelde gazın boyutunun küçülmesi ve gazın çözünlüğüünün yükselmesi ile artar. Akı ve seçicilik temelinde membranlar

gözenekli, gözeneksiz ve asimetric olarak sınıflandırılabilir. Gözenekli membranlarla gaz ayırımı yüksek akı ve düşük seçicilik verirken, gözeneksiz membranlar düşük akı ve yüksek seçicilik verir. Gözeneksiz membranların en büyük avantajı, permeantların boyutları aynı olsa bile membrandaki çözünürlükleri farklıysa ayrılabilmesidir.

Asimetric membranlar ince bir ayırıcı üst tabaka ve çok daha kalın bir fiziksel destek tabakasından oluşur. Genellikle ince film kompozit polimerik membranlar kullanarak havadan oksijen veya azot ayrılması (silikon kauçuk, polisülfon, etiselüloz, polianilin membranlar), hidrokarbonlardan CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S ayrılması (selüloz asetat, polisülfon, polieterimid membranlar), havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması (silikon kauçuk membranlar) veya CH<sub>4</sub> veya NH<sub>3</sub>'den H<sub>2</sub> ayrılması (polisulfon membranlar gibi) uygulamalar mevcuttur. Kullanılan membran modülleri genellikle içi boş lif ve spiral- sargı modülleridir.

#### **2.5.6. Pervaporasyon (PV)**

Bir polimerik membran kullanılarak ayırmanın gerçekleştirildiği PV, ayrılması zor veya geleneksel ayırma işlemlerinde fazla enerji maliyeti gerektiren organik-su veya organik-organik karışımların ayrılmasında veya bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanılmasında etkin bir proses aracı olarak büyük önem kazanmıştır.

PV prosesinde besleme karışımı, besleme bileşenlerinden birini seçici olarak geçiren membranın bir yüzüyle temas halinde tutulmaktadır. Membranın alt tarafına vakum (vakum pervaporasyonu) veya indirgenmiş basınç (süpürücü gaz pervaporasyonu) uygulamaktadır. Permeat buharı yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılır ve ürün akımı olarak geri kazanılır. Bileşenin kısmi basıncı denge buhar basıncının altına düştüğünden bileşen membranlardan geçer ve bundan dolayı membrandan buhar olarak ayrılır. Gerçekleşen ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızıyla orantılıdır. Bu yüzden PV kaynama noktası yakın olan bileşenlerden oluşan karışımların ayrılmasını mümkün kılar.

PV difüzyon kontrollü bir proses olduğu için akı genellikle düşüktür. Bu nedenle membrandan seçici olarak geçen bileşenler beslemede düşük yüzdeli olduğunda daha ekonomik olmaktadır. PV uygulamaları temiz teknoloji olarak üç kategoriye ayrılabilir :

- 1) Organik çözücülerden suyun uzaklaştırılması
- 2) Sulu çözeltilerden bileşenlerin uzaklaştırılması
- 3) Organik karışımları ayrılması

Akı ( $j$ ) membrandan geçen madde miktarının membran alanıyla maddenin geçme süresine bölünmesiyle bulunur.

Diğer bir önemli parametre olan seçicilik ( $\alpha$ ) ise permeata seçici olarak geçen madde ağırlık kesrinin diğer geçen maddelerin ağırlık kesrinin oranının, beslemede aynı maddelerin ağırlık kesrinin oranına bölümünden hesaplanır.

### **2.5.7. Buhar permeasyonu (VP)**

VP, sıvı karışımları ayrılması için kullanılan başka bir membran prosesidir. Ayırma verimi, karışımı oluşturan bileşenlerin gözenekli olmayan membran içindeki çözünürlükleri ve membran boyunca taşınım hızlarındaki farklılıklarla belirlenir. Besleme akımı membrana doygu buhar olarak beslenir. Permeat membrandan buhar olarak alınır ve düşük sıcaklıklarda yoğuşturulur. Metanol ve trimetilborat karışımlarının ayrılmasına yönelik olarak Sulzer Chemtech tarafından geliştirilen ve destilasyon ve buhar permeasyonunu içeren hibrid bir buhar permeasyon prosesin ticari uygulaması mevcuttur.

Membran reaktörler; ürünlerin ayrılması, derişiklendirilmesi ve saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya engellemek ya da dengeyi istenen töne çevirmek için bünyesinde membran bulunduran sistemlerdir. Kullanılan membranlar katalitik/katalitik olmayan, polimerik/ inorganik, iyonik/iyonik olmayan olabilir ve

farklı fiziksel, kimyasal özelliklere sahiptir. Membran reaktörlerin; biyokimya, kimya, çevre ve petrokimya alanlarını kapsayan geniş bir uygulama alanı mevcuttur. Membran reaktörlerin klasik reaktörlerle karşılaştırıldığında en dikkat çekici özelliği reaksiyon ve ayırmanın aynı anda gerçekleştirilmesidir. Reaksiyon ortamında üretilen bir ya da birkaç ürün, yan ürün seçici geçirgen membran yardımıyla ortamdan ayrılarak reaksiyon dengesinin sağa kaymasını sağlar; böylelikle dönüşüm artar. Bu proses verimliliğini de olumlu yönde etkiler.

Membranların reaktör sistemine kattığı fonksiyonel özellikler şunlardır;

- Reaksiyon ortamından ürünlerin seçilerek ayrılması,
- Giriş akımındaki bir bileşenin reaksiyona girmeden uzaklaştırılması,
- Reaktantların kontrollü teması,
- Katalizörü tutma, içindeki veya üzerindeki sabitleme,
- Katalizör olarak görev yapma,
- Reaksiyon kabı gibi görev yapma,
- Isı aktarımına katkı,
- Sıvı reaksiyon ortamını sabitleme

Membranların iki özelliği kullanılır; ilki temas aracı işlevi gören membranlardır. Membran bir bölmedeki reaksiyon ortamını katalizör, enzim veya hücre kültürü bulunan diğer bölmeden ayırır. Membranlar katalitik madde ve reaksiyon ortamı arasında büyük değişim alanı oluşturur ancak ayırma işlevi görmez. Reaktan olarak pektin kullanılır; pektinin galakturonik aside indirgenmesi bulanıklığı giderir. İkinci tip membran reaktör, membranın ayırma özelliklerini kullanır. Bu örnekte membran reaksiyon bileşenlerinden birini seçici biçimde uzaklaştırarak kimyasal reaksiyon dengesinin uzaklaştırılan maddenin bulunduğu yönde değişmesini sağlar. Üçüncü tip membran reaktör temas ve ayırma işlevlerini bir araya getirir. Bu iki özelliği içeren membran çok tabakalı bir kompozittir ve enzim katalizörü içerir. Membran hem reaksiyon için aktif bir alan temin eder, hem de reaksiyon ürünlerini ayırır.

Polimerik membranlar, arabalarda ve diğer önemli uzay ve askeri uygulamalarda kullanılabilen etkili ve ucuz yakıt hücrelerinin geliştirilmesinde önemli bir

potansiyeye sahiptir. Alkali, proton değiştirici membran (PEM) doğrudan metanol, fosforik asit, eriyik karbonat ve katı oksit FC'ler olmak üzere değişik katı oksitler kullanılabilir. PEM'in kullanıldığı bir yakıt hücresinde anotta hidrojen iyonize olur. İyonizasyonla üretilen elektrotlar dış çevrim boyunca hareket ederler ve hidrojen iyonları oksijenle bir araya geldikleri katoda geçerler. Bu reaksiyon platin katalizörle hızlandırılır. Hidrojen iyonları katoda doğru bir polimerik membran boyunca yol alır ve burada su oluşturmak üzere oksijenle birleşir. Nafyon benzeri perflorosülfonat ile FC'ler için etkili membranlar yapılabilmektedir.

Geleneksel sıvı-sıvı ekstraktörleri ve kolonlarda yaşanan köpüklenme, emülsifiye olma, taşma gibi bazı güçlükler temas aracı olarak kullanılan MC uygulamalarında yaşanmamaktadır. Kullanılan membranlar, bir bileşenin nispeten serbest geçişine izin verirken diğerine izin vermeyen engeller olarak hareket ederler. MC, membran ile iki faz arasında bir ara yüzey işlevi görür, ancak permeantların membrandan geçişini kontrol etmez.

Basit sıvı/gaz absorber/sıyırıcı veya sıvı/sıvı ekstraktörlerle karşılaştırıldığında MC'lerin en büyük avantajı hacim başına yüksek bir yüzey alanı vermesidir. Diğer bir avantajı, zıt yönde akan fazların fiziksel ayrımını sağlayabilmeleridir.

Dezavantajı, membran ara yüzeyinin doğasıyla ilgilidir. Membran aynı zamanda iki faz arasındaki taşınımına engel teşkil eder ve ayırma hızını yavaşlatır. Bu tip proseslerde genellikle polisülfon, ya da polipropilen malzemeden imal edilen içi boş lif ya da düz tabaka membranlardan yararlanılmaktadır. MC; fermantasyon, ilaç, a tık suların işlenmesi, yarı iletken üretimi, protein ekstraksiyonu ve atık gazdan uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması gibi uygulamalarda sıvı-sıvı ve gaz-sıvı işlemleri için kullanılabilir. Bir sıvı-sıvı temas aracı uygulaması olan MD, destilasyon ve RO gibi geleneksel ayırma proseslerine düşük maliyet ve enerji tasarrufuyla alternatif oluşturun nispeten yeni bir teknolojidir.

Diğer ayırma prosesleriyle karşılaştırıldığında:

- a) İyonların, makromoleküllerin, kolloidlerin, hücrelerin ve diğer uçucu olmayan maddelerin ayrılması,
- b) Geleneksel destilasyondan daha düşük işletim sıcaklıkları,
- c) Membran ve proses çözeltisi arasında indirgenmiş kimyasal etkileşim,
- d) Daha az membran mekanik özellikleri gereksinimi
- e) Destilasyon prosesine göre indirgenmiş buhar boşlukları,
- f) Basınç sürücülü membran proseslerine göre düşük işletim basıncı avantajlarına sahiptir.

### 2.5.8. Diyaliz (D)

Diğer bir membran ayırma prosesi diyaliz, endüstriyel olarak kullanılmamasına rağmen böbrek yetersizliği olan hastalardaki kandan toksik metabolitlerin uzaklaştırılması gibi çok önemli bir işlevi vardır ve büyük ölçeklerde kullanılmaktadır. Zaman içerisinde birçok değişiklik geçiren D günümüzde yaklaşık 1 m<sup>2</sup>'lik membran alanına sahip modüller içinde içi boş lif membranlardan imal edilirler. İzotonik tuz çözeltisi diyalizat liflerin dışından çapraz akımla pompalanırken, kan liflerin merkezinden sirküle ettirilir.

Kandaki üre, kreatinin ve diğer düşük molekül ağırlıklı metabolitler lif duvarından difüze olurlar ve tuz çözeltisiyle uzaklaştırılırlar. Ayırma için itici güç derişimi gradyenidir. İşlem oldukça yavaştır ve gerekli miktarda metabolitin uzaklaştırılması birkaç saatte gerçekleşir ve haftada bir veya iki kez tekrarlanması zorunludur.

Diyalitik ayırmalar belirli şartlar altında çözünen ve membran arasındaki yüklerin geri itilmesi ile gerçekleşebilir. Buna Donan diyalizi (DD) adı verilir. DD membranların belirli yüklü iyonların geçişini engellemesi esasına dayanır. D'nin bir başka türü de uçucu gazların bir sıvıdan bir diğerine aktarılması esasına dayanır ve gaz teması adını alır.

### 2.5.9. Hidrit membran prosesleri

Membran teknolojileri; yüksek seçicilik, düşük enerji tüketimi, ortalama bir maliyet-performans oranı ve modülerlik gibi avantajlar getirmelerine rağmen bazı sınırlamalar içermektedir. Örneğin atık suyun işlenmesi için tasarlanan bir membran sistemi suyun osmotik basıncı, viskozitesi, sıcaklığı ve askıdaki katı maddelerin derişimiyle sınırlandırılır. Bundan dolayı çoğu durumda bir membran prosesleriyle birlikte geleneksel bir proses içeren ya da bir membran prosesleriyle yine başka bir membran prosesinden oluşan membran bazlı hibrit prosesler kullanılmaktadır. Hibrit membran prosesleri düşük sermaye ve üretim maliyeti gerektiren ve daha ılımlı işletme koşulları çerçevesinde enerji tasarrufu sağlayan proseslerdir. Bu tip avantajlarının yanı sıra hibrit membran prosesleriyle, geleneksel proseslerle ayrılması zor veya imkansız karışımların ayrılması mümkün olabilmektedir. MMH prosesleri ise bir membran prosesinin kullanılmasının yetersiz kaldığıve problemin çözümü için yine bir başka membran prosesi ile birlikte kullanılmasının zorunlu olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Bazı hibrit membran prosesleri aşağıda (Bkz. Çizelge 2.4) verilmiştir (Kalogirou, 2005).

**Çizelge 2.4.** Bazı hibrit membran prosesleri

Hibrid Proses	Proses 1	Proses 2
MCH	Destilasyon Esterleşme Fermentasyon L-L faz ayrımı Biyolojik oksidasyon Hava-sıyırma Buharlaştırma Basınçlı, salınımlı adsorbsiyon Flokülasyon Toz aktivite karbon	Pervaporasyon Buhar permeasyonu Membran gaz ayırma Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Ters osmoz Membran destilasyonu Membran biyoreaktör
MMH	Membran destilasyonu Elektrodiyaliz Nanofiltrasyon pervaporasyon	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon



### **2.5.9.1. Membran geleneksel hibrid (MCH) prosesleri;**

Geleneksel proseslerin tasarımı ve maliyet kestirimi üzerine yapılan çalışmaların dayanağında özellikle MCH prosesleriyle ilgili olarak membran proses testleri, farklı hibrid konfigürasyonları, sistem optimizasyonu ve ekonomik hesaplamalar gibi birçok çalışma yapılmıştır.

### **2.5.9.2. Membran-membran hibrid (MMH) proses uygulamaları;**

Bazı MMH prosesleri daha yüksek verimlilik ve üretkenlik getirmeleri nedeniyle geleneksel proseslerin yerini almıştır. MCH prosesleriyle karşılaştırıldığında MMH prosesleriyle ilgili bilgiler sınırlı olmasına rağmen bu konuyla ilgili araştırma ve endüstriyel uygulama sayısı hızla artmaktadır (Carbone Lorraine, 1995).

## **2.6. Membran Üretimi**

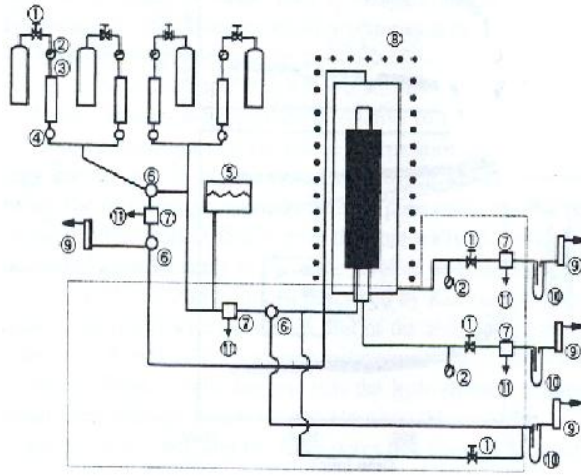
Membran üretimi çeşitli aşamalardan oluşmaktadır. Burada hidrojenin ayrılması için gerekli membran reaktörün üretim aşamaları ve alt basamakları incelenecektir. İstenilen dönüşümü en iyi sağlayacak membranın bulunması için çeşitli membran reaktörler incelenmiştir. Aşağıda farklı membranların oluşum aşamalarını görebilirsiniz.

### **2.6.1. CH<sub>4</sub>(metanın) buharlı oluşumu için membranlar (CMR)**

Kullanım için dolgulu yataklı(PBMR), akışkan yataklı (FBMR) ve katalitik membran reaktörleri içeren reaktör konfigürasyonlarının değişik tipleri önerilir, PBMR ve FBMR seçici geçirgen katalitik, paket ve ya akışkan yataklı membranlarda oluşmaktadır. Bununla birlikte, katalitik membranlar hem katalizler hem de bir membrandaki ayrılmanın fonksiyonlarını gerçekleştirirler ve sonuç olarak membran reaktörlerin diğer tiplerinden çok küçük tarzdakilere uygulanabilirler. Bazı katalitik membranlar doğal olarak katalitik, zeolitik membranlar gibi. İkinci sınıf katalitik

membranlarda, katalizörler membran yüzeyine veya üzerindeki gözenek yüzeylerine bağlıdır.

Son günlerde, yüksek hidrojen seçici silika membranlar kimyasal buhar depolanmasıyla hazırlanmakta ve PBMR’ de metanın kuru reformasyonu için çalıştırılmaktadır.



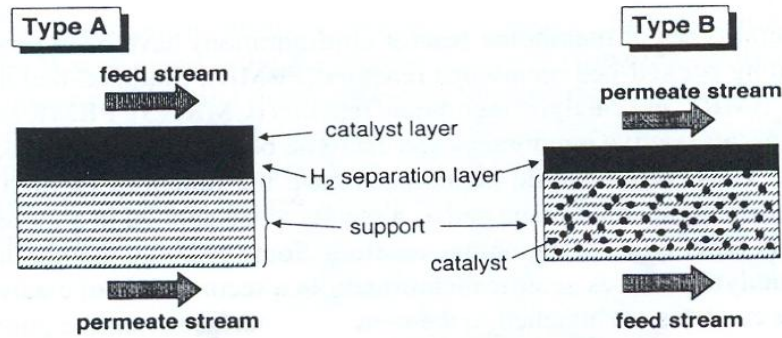
**Resim 2.11.** Gaz performansı ve metanın buharlı oluşumunun membran reaksiyonlarının ölçümleri için deneysel aparatlar.

### 2.6.2. Hidrojen ayırma membranlarının hazırlanması

Hidrojen ayırma membranları baştan sona kadar silika – zirconia kompozit sol solüsyonlarının kullanımından sol – gel prosesleriyle hazırlanılır. Silika zirconia kompozit sol solüsyonları tetraethoxysilane (TEOS) ve zirconium – n – butoxide (ZTBO) ve suyla hidroklorik asit katalizörlüğünde hidrolizleri ve yoğunlaşmasıyla 9 a 1 mol oranında hazırlanır. Sol solüsyon asıltıları silindirik  $\alpha$  – alümina gözenekli substratlarının (gözenek genişliği  $1\mu\text{m}$ , o.d. 1 cm, uzunluk 9 cm) dış yüzeyi üzerine kaplanır.  $\alpha$  alümina taneciklerinin depolanmasından sonra (ortalama  $\text{çap } 0,18\mu\text{m}$ ; Sumitomo Chemical Co. Ltd) bir sol solüsyon asıltısıyla karıştırılır ve daha sonra  $500^{\circ}\text{C}$  ye ısıtılır.

### 2.6.3.Katalitik membranların hazırlanması

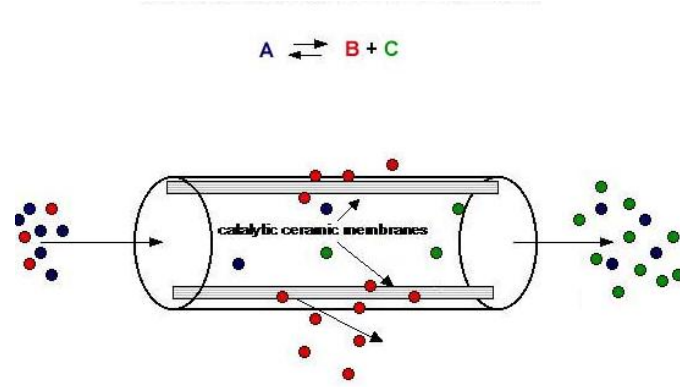
Katalitik membranların hazırlanmasında % 40 lık bir nikel – nitrat solüsyonu kullanılır. Resim A ve B’ de gösterildiği gibi katalizör emilimleri için farklı prosedürler kullanılır.



**Resim 2.12.** Katalitik A tipi ve B tipi seramik membranlarının görünüşü. B tipi membran katalizörleri substrat içinde emilirken katalitik A tipi membranları hidrojen ayırma tabakası üzerinde bir katalizör tabakası içerirler.

A tipi membranlar öncelikle alt deneysel prosedürlerde anlatıldığı gibi sol – gel prosesleriyle hazırlanır. 100 nm çapındaki silika – zirconia partiküllerinin koloidal çözeltileri hidrojen ayırma membranları üzerine kaplanmasından ve 500<sup>0</sup>C de pişirilmesinden sonra membranlar nikel nitrat çözeltileriyle daldırma ile kaplanır ve daha sonra 500<sup>0</sup>C de pişirildi. Nikel katalizörleri B tipi membranlarına nikel nitrat çözeltileri içine  $\alpha$  – alümina substratlarının emdirilmesiyle ve çözeltinin 500<sup>0</sup>C de havada pişirilmesiyle emdirilir. Hidrojen ayırma tabakası daha sonra substratların dış yüzeyleri üzerinde şekillendirilir. Katalitik membranlar anlatılan prosedürlerle havada 500<sup>0</sup>C’ ye ısıtılmasıyla hazırlandı ve metale indirgenmiş bir önceki kullanımda 500<sup>0</sup>C deki hidrojen davranışlarıyla ifade edilir.

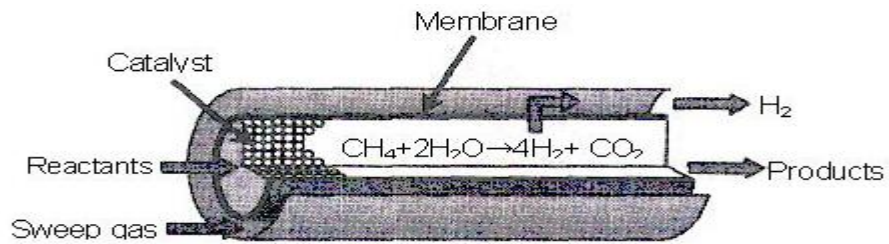
## 2.7. Membran Reaktörler



**Resim 2.13.** Membran reaktör şematik gösterimi

Membran reaktör esasında PFR reaktör olan fakat içerisinde ısı değiştiricisi gibi tüp ve kabuk kısımları bulunan, ilaveten gözenekli materyallerden oluşan silindirler içeren reaktördür. Membran reaktör içerisindeki membran sadece izin verilen bileşenlerin içerisinde geçmesini sağlar. Membran seçiciliği mikro gözenekli tabaka için Angstrom, makro gözenekli tabaka için mikron ile ifade edilen gözenek çapı ile kontrol edilebilir.

Membran reaktörler genellikle membran boyunca geçebilecek kadar küçük moleküllerin ( moleküler hidrojen) üretiminde, dehidrojenerasyon uygulamalarında kullanılır. Bu reaksiyonlar için dönüşümü artırır ve prosesi daha ekonomik bir hale getirir (Cassano ve ark., 2006; Hoof, 2004)



**Resim 2.14.** Membran reaktör yapısı

MR' lerin klasik reaktörlerle karşılaştırıldığında en dikkat çekici özelliği reaksiyon ve ayırmanın aynı anda gerçekleştirilmesidir. Reaksiyon ortamında üretilen bir ya da birkaç ürün/yan ürün seçici geçirgen membran yardımıyla ortamdan ayrılarak reaksiyon dengesinin sağa kaymasını sağlar; böylelikle dönüşüm artar. Bu proses verimliliğini de olumlu yönde etkiler. Membranların reaktör sistemine kattığı fonksiyonel özellikler şunlardır:

- Reaksiyon ortamından ürünlerin seçilerek ayrılması,
- Giriş akımındaki bir bileşenin reaksiyona girmeden uzaklaştırılması,
- Reaktantların kontrollü teması,
- Katalizörü tutma, içinde veya üzerinde sabitleme,
- Katalizör olarak görev yapma,
- Reaksiyon kabı gibi görev yapma,
- Isı aktarımına katkı,
- Sıvı reaksiyon ortamını sabitleme.

### **2.7.1.Membran reaktörlerin türleri**

Membran reaktörler en çok katalizör gerektiren reaksiyonlarda kullanılırlar.

#### **2.7.1.1.İnert membran reaktörler (IMRFC)**

Besleme kısmında katalizör parçacıklarının reaktantlara doğru akışına izin veren membran reaktörlerdir.(genellikle membran iç kısımda)Bu reaktör IMRFC, besleme kısmı katalizörlü inert membran reaktör olarak bilinir. Bu tür membran reaktörlerde membran direkt olarak reaksiyona katılmaz, sadece reaktantlar ve bazı ürünler için bariyer görevi görür.

### 2.7.1.2.Katalitik membran reaktörler (CMR)

Membranın kendisinin reaksiyona katıldığı membran reaktör olarak bilinir ve katalizör içeren materyalle kaplanmış veya ondan yapılmıştır.

## 2.8. Yakıt Üretiminde Membran Reaktörlerinin Kullanımı

Membran reaktörlerin (MR) fikir olarak oluşturulması 1960'lara dayanmaktadır, ve katalizör, membran bilimi ve kimya mühendisliğinden oluşan bu çok bileşenli konuda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu birleştirilmiş proste membran aktif olarak reaksiyon hızını, seçimlilik ve verimi artırmak için kullanılmaktadır. Membran sadece ayırıcı olarak rol oynamamakta, reaktörün bir parçasını da oluşturmaktadır. Genellikle, heterojen katalizin şiddetli reaksiyon şartlarından dolayı birçok MR uygulamalarında inorganik membranlar kullanılmaktadır. İnorganik membranlar, yoğun ya da gözenekli, inert ya da katalitik olarak aktif olabilmektedirler (Singh, 1998). MR'de, kimyasal dönüşme ve ürünün ayırmayla saflaştırılması aynı araç içinde gerçekleşmektedir. Termodinamik denge ile sınırlandırılmış reaksiyonlarda (örneğin, birçok dehidrojenasyon reaksiyonunda), ürünün MR'de ayrılması statik dengenin arkasında dönüşmeyi artırır ve reaksiyon, reaksiyon sistemi ve katalizörle birlikte kinetik olarak sınırlandırılabilir (Cardew, 1998).

Dehidrojenasyon reaksiyonları sonucunda üretilen  $H_2$ 'in (örneğin, özellikle metilsikloheksanın  $H_2$  taşıyıcı olması nedeniyle, dehidrojenasyonu reaksiyonu ile) enerjinin mevsimsel depolanmasında taşımacılıkta, ulaşımda, ve sabit uygulamaları katalitik membran reaktörlerde (CMR) incelenmiştir. İnorganik MR uygulamalarının başlıca potansiyel adayı, dehidrojenasyon reaksiyonlarıdır.

Dehidrojenasyon reaksiyonları endotermiktir, yüksek sıcaklıklarda istenilen dönüşmelere ulaşılabilir, bu da yan reaksiyonların gerçekleşmesine neden olmaktadır. Yan reaksiyonlar ise seçimliliği düşürmekte ve kok oluşumu ile katalizör deaktivasyonuna neden olmaktadır. MR kullanılması ile, benzer dönüşmeler daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilmekte ve istenmeyen yan reaksiyonların oluşmasını

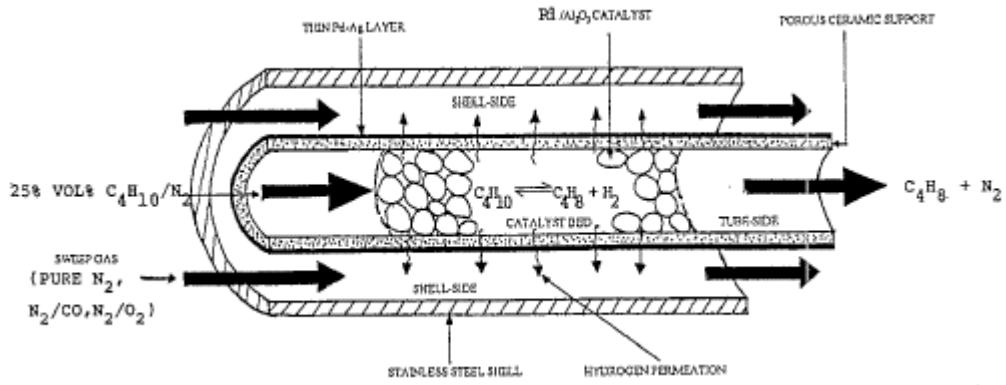
engellemektedir. Ayrıca dehidrojenasyon ile sistemdeki toplam gaz moleküllerinin artmasıyla, işletme basıncını düşürerek yüksek dönüşmelere ulaşılabilmektedir, bu da daha yüksek reaktör hacmini gerektirmektedir. MR kullanılması ile yüksek işletme basınçlarında çalışılabildiğinden ve eşit dönüşmelere ulaşılabildiğinden hacim düşürülebilmektedir. Ayrıca, membrandan geçirilen reaksiyon ürünü daha saf bir formda elde edilebilecektir.

### **2.8.1. Membran ve membran reaktörlerin hidrojen üretimindeki rolü**

Yakıt hücrelerinin kullanıldığı operasyonlarda yüksek saflıkta H<sub>2</sub> gerekmektedir. Taşımacılıktaki uygulamaları bakımından yakıt hücrelerinde araçların uygulamaya konmasındaki birçok problem arasında iki önemli probleme dikkat edilmelidir.

Öncelikle oldukça fazla miktardaki gaz ya da sıvılaştırılmış H<sub>2</sub>'in aracın içinde taşınması hiç kolay ve uygun değildir, ikincisi de H<sub>2</sub> yakıt akımındaki CO konsantrasyonunun oldukça düşük bir değerde olması kontrol edilmelidir, genellikle polimer elektrolit tipi yakıt hücrelerinde 20 ppm'den az olmalıdır. H<sub>2</sub>'in doğrudan araç içinde taşınması yerine doğal gaz, metanol, nafta yağı gibi yakıtlar ilginç alternatifler olarak yakıt hücrelerinde dönüşme prosesi ile birleştirilerek gerekli olan yüksek saflıktaki H<sub>2</sub>'in üretilmesi amacıyla kullanılmaktadırlar. MR'lere olan ilgi geniş ölçüde laboratuvar araştırmaları olarak, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, oksidasyon ve bozunma reaksiyonları. Özellikle, katalitik reforming ve kısmi oksidasyon MR'lerle H<sub>2</sub> üretimi uygulamasında yapılan araştırmalarla gelişmekte olan reaksiyonlardır.

İnorganik MR'ler düşük sıcaklık, yüksek sıcaklık ve kimyasal açıdan zor çevre şartlarına dayanıklılıkları nedeniyle MR uygulamalarında daha çok tercih edilmektedirler . MR'le ilgili olarak örnek şematik bir çizim, E. Gobina v.d. tarafından kompozit Pd/Ag alaşımı membranlar hazırlanarak, n-bütanın yüksek sıcaklık membran reaktörde katalitik dehidrojenasyonunun incelendiği çalışmadan alınarak verilmiştir .



Resim 2.15. CMR'ün şematik gösterimi

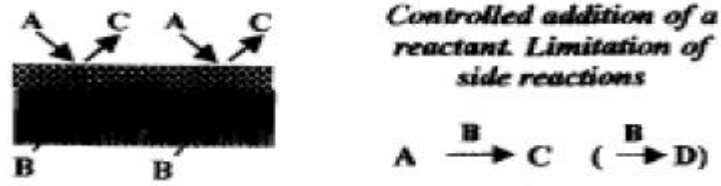
### 2.8.2. Membran reaktör konfigürasyonları

MR ve uygulamaları 1960'lara kadar uzanmaktadır. Katalizör, membran bilimi ve kimya mühendisliği bakımından birçok araştırmaların birleştirilmesi ile bu konudaki gelişmeler sağlanmaktadır. Birleştirilmiş bir proseste membran aktif birleşen olarak, kimyasal transformasyonlarda reaksiyon hızı, seçicilik ve verimi arttırmakta kullanılmaktadır. MR'lerde membranın prosesteki rolüne göre 3 farklı konfigürasyon uygulanmaktadır. Aşağıda verilen Resim 2.27'de oldukça şematiktir, ve birçok ara, oluşmuş ya da birleşmiş kompleks sistemler bulunabilmektedir (Resim 2.27. – 2.28.). Bu konfigürasyonlar: extractor: ürün ya da ürünlerin uzaklaştırılması, reaksiyonun denge dönüşmelerinden daha yüksek dönüşmelere taşınmasını sağlar.

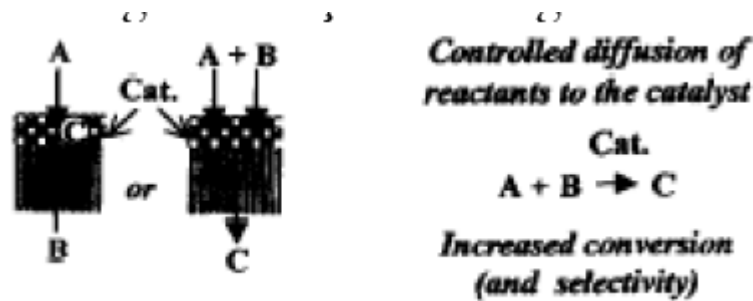


Resim 2.16. Extractor konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi. -distributor: Reaktanların kontrol edilerek eklenmesi yan reaksiyonları azaltmaktadır.



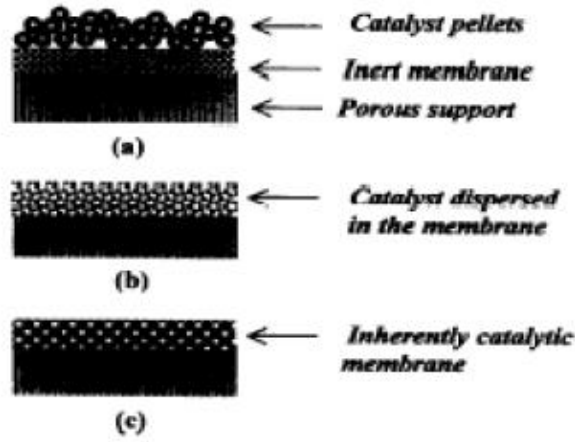


**Resim 2.17.** Distribütör konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi.-active contactor: Reaktan(ların) kontrol edilerek katalizöre difüzyonu mühendislik açısından gelişmiş katalitik bölgenin oluşmasını sağlamaktadır.



**Resim 2.18.** Active contactor konfigürasyonunun şematik olarak gösterimi.

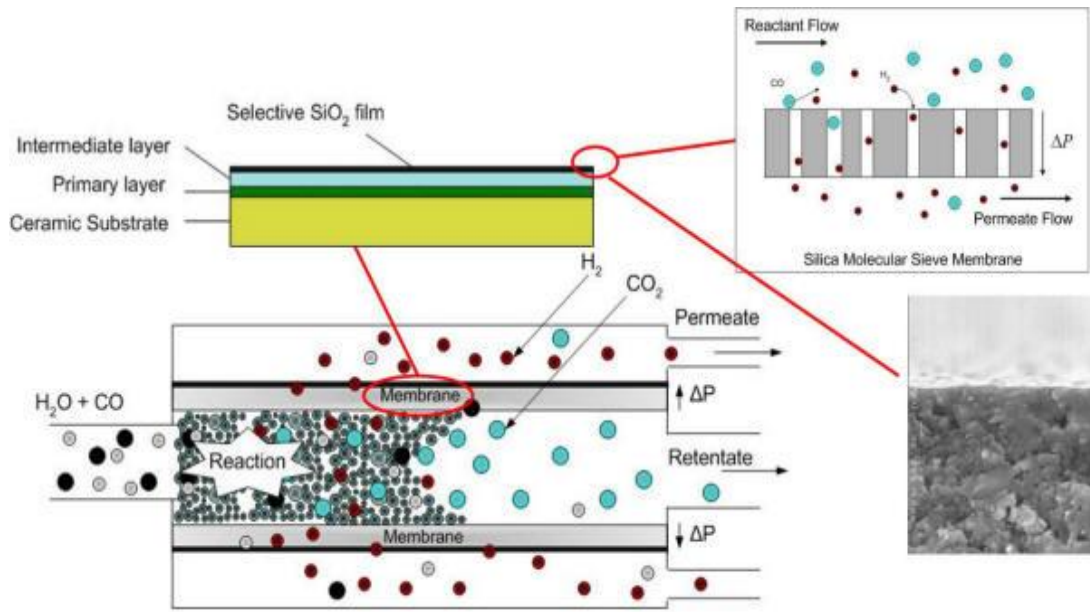
MR’de extractor modeli denge limitli reaksiyonların dönüşmelerini arttırmak üzere uygulanmaktadır, bunlara örnek olarak  $H_2$ ’in seçimli olarak ayrıldığı aklan dehidrojenasyonu verilebilir. Diğer  $H_2$  üreten reaksiyonlar, water gas shift reaksiyonu, metanın steam reforming reaksiyonu,  $H_2S$  ve  $HI$ ’ün bozunma reaksiyonları da MR extractor modelinde başarılı bir şekilde incelenmektedir. Membranın  $H_2$  seçimli geçirgenliği ve kendisinin geçirilebilirliği prosesin etkinliğini kontrol eden iki önemli faktördür. Bu MR konfigürasyonlarına ek olarak, bu teknolojinin başlıca bileşenleri olan membran ve katalizörler reaktörlerde aşağıdaki şekilde verilen 3 türde düzenlenebilmektedir: Katalizör fiziksel olarak membrandan ayrılmıştır, katalizör membran içinde dağıtılmıştır, ya da membran kendisi katalitiktir. Birinci durum, inert membran reaktör (IMR), diğer iki durum ise katalitik membran reaktör (CMR) şeklinde adlandırılmaktadır. Buradan çıkarılabilecek sonuç da katalitik reaktörlerde kullanılan membranların karakteristik özelliklerinin MR konfigürasyon ve modellerinin ihtiyaçlarını sağlaması gerektiğidir.



**Resim 2.19.** MR'lerde başlıca 3 membran / katalizör yerleşimi bulunmaktadır. **a)** inert membranın katalizörle bağlantı halinde olduğu durum; **b)** membranın içerisinde katalizörün dağıtılmış olarak bulunması; **c)** katalizör özellikleri taşıyan membran.

### 2.8.3. Membran reaktörlerin H<sub>2</sub> üretiminin artırılması için kullanımı

Taşımacılıktaki uygulamalarda özellikle yakıt hücrelerinde kullanılacak olan H<sub>2</sub> kayda değer herhangi bir yanma ürünü içermediği için oldukça temiz bir yakıt olarak kabul edilebilmektedir. Fosil yakıtlar, örneğin kömür, petrol, doğal gaz ve biyogazlar H<sub>2</sub> üretimindeki bazı proseslerde kullanılabilir. Bununla birlikte doğal gaz ve petrol sıvıları sülfürden oluşmuş organik bileşenler içermektedir ve bunlar daha ileri yakıt proseslerinden önce yok edilmelidirler. Yakıtlardaki sülfür seviyeleri tipik olarak 0.1 ppm'in altında tutulmasına çalışılmaktadır .



**Resim 2.20.** Silika kaplı membran reaktör yapısı

#### 2.8.4. H<sub>2</sub> üretimine yönelik katalitik proseslerde inorganik membranların kullanımı

MR tasarımında membranların H<sub>2</sub> transferinde kullanılması önemli bir rol oynamaktadır, özellikle syngas üretimi ve H<sub>2</sub> geri kazanımında. H<sub>2</sub>, Pd içinde yüksek çözünürlüğe sahiptir (oda sıcaklığında Pd, hacminin 600 katı H<sub>2</sub>'i adsorplayabilmektedir), bu nedenle Pd alaşımlı membranlar H<sub>2</sub> saflaştırılmasında henüz çok üstün bir şekilde kullanılamamaktadır. Kendinden destekli Pd membranlar oldukça kalındır (tipik olarak 50 μm ya da daha fazla) bu da düşük H<sub>2</sub> flux (akısına) neden olmakta bu da onların MR'deki uygulamalarını engellemektedir. Sonuç olarak, Pd ve Pd alaşımları gözenekli taşıyıcı (seramik ya da paslanmaz çelik) üzerine ince bir tabaka olarak kaplanarak hazırlanan kompozit membranlarla ilgili gelişmeler üzerinde odaklanılmıştır. Pd bazlı membranlar katalitik reaksiyonda H<sub>2</sub>'i uzaklaştırmaktadırlar (extractor). Denge limitli reaksiyonlarda, genellikle yüksek olan katalizör aktivitesi ile uyum sağlayabilmek için yüksek geçirgenlik hızı oldukça önemlidir. Membran karşısındaki H<sub>2</sub> kısmi basınç gradyanının artırılması ile H<sub>2</sub> akısı arttırılabilir. Bu da genellikle permeate (geçirilmiş) kısmına vakum uygulayarak ya da süpürme gazı geçirerek elde edilebilmektedir.

Bir problemle sık sık karşılaşılabilir, bu da  $H_2S$  ya da  $CO$  gibi maddelerle  $Pd$  membranların zehirlenmesi, yani kirlenmesidir.  $H_2S$ 'ün uygun koşullarda zararlı etkiye sahip olduğu oldukça açıktır, fakat diğer kirletici gazların etkileri daha az belirgindir. Yapılan testlerde 10%  $CO$ ,  $CO_2$  ve  $H_2O$  eklenmesinin geçirilmekte olan akıma, sadece  $CO_2$  eklenmesinin daha toleranslı bir etkisi olmakta, buna karşılık  $CO$  ve  $H_2O$ 'yun her ikisinin de  $H_2$  geçirilme hızının düşmesine daha şiddetli bir etkileri olmaktadır, özellikle geçirilme hızının 30 – 40 %'e kadar düşmesine buhar neden olmaktadır. Bu da su gazı shift reaksiyonlarında  $MR$ 'lerin tasarımında kullanılan membranlarda önemli bir sınırlandırma getirmektedir. Fakat,  $CO$  ve  $H_2O$ 'yun zehirlenme, kirletme etkisi geçicidir, membranın kirlenmesine neden olan maddelerin uzaklaştırılması, membranın orijinal geçirgenliğini korumasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, gelecekte, proton-elektron membranlar,  $Pd$  membranlara alternatif adaylar olarak  $H_2$  seçimli transfer işlemlerinde kullanılabilir.

Mikro gözenekli karbon, zeolit ya da silikon bazlı membranlar,  $MR$ 'de  $H_2$  geçirilmesi için kullanılabilir.  $H_2$  (extraction) ekstrasyonunda seçimsizlikleri  $Pd$  membranlarla karşılaştırıldığında pek iyi olmasa da bazı durumlarda daha iyi kimyasal ve termal rezistansa (dayanıklılık) sahiptirler.

### **2.8.5. Membran reaktörlerde fizibilite çalışmaları**

Proton Exchange membrane (PEM) yakıt hücreleri ile çalıştırılan taşıtlar enerji tüketimi ve kirlenme etkilerini azaltmaktadır.  $MR$ 'lerde işletme kısımları ve performans kısıtlamaları ile ilgili M. P. Harold v.d. tarafından derlenen fizibilite çalışmalarına göre: -  $H_2$ 'den maksimum yararlanılması: Membrandan geçirilen ürün ile birlikte kaybedilen ya da yan reaksiyonlarda ( $H_2O$  oluşumu gibi) kullanılan  $H_2$  mümkün olduğunca düşük miktarda olmalıdır. Çünkü burada asıl amaç  $H_2$ 'in geri kazanılmasıdır.

-Permeate (geçirilen) kompozisyonu ve basıncı: PEM yakıt hücresine verilen besleme atmosferik basınçta ya da üzerinde olabilir, 100 °C'nin altında olmalı, 10 ppm  $CO$ 'den daha az içermelidir ve  $H_2$  bakımından baskın olmalıdır.

-Araç hacmi: Bu aracın sıkıştırılmasının doğrudan ölçümüdür ve minimize edilmelidir.

-Araç üretkenliği: Membrandan geçirilmiş  $H_2$ 'in araç hacmine göre üretilme hızı, yakıt hücrelerinde ihtiyaçları sağlamak üzere  $H_2$ 'den maksimum yararlanılmasını sağlayacak kısıtlar altında maksimize edilmelidir.

-Pd kullanım miktarı: Pd oldukça pahalı bir madde olduğu için, Pd miktarı hazırlanan membranın ekonomik olması açısından minimize edilmelidir.

-Enerji yeterliliği: Endotermik reaksiyonları gerçekleştirebilmek için enerjiyi sağlayabilecek yeterlilikte olmalıdır .

Yakıt hücreleri ile çalışan taşıtlarda MR kullanılmasını sağlayan birçok faktör vardır. Özellikle yüksek saflıkta  $H_2$  üretimine geniş basınç ve yük aralığında çalışarak yoğun metal membranlarla ulaşılabilmektedir. Ayrıca sıkıştırılmış ve düşük ağırlığa sahip olan reaktör termal kütleyi düşürmekte ve turn down ratio (geri dönme oranını) artırmaktadır.

Yakıt hücresine girişte safsızlıkların olmamasını sağlayan yoğun membranlar düşük spesifik ağırlıkta ve yüksek yeterlilikte maksimum güç sağlamaktadırlar. Toplam yeterlilik endotermik reforming reaksiyonunda  $H_2$  kapsayan çıkış gazının katalitik ateşlemesinden elde edilen ısının kullanılması ile artırılabilir .

## 2.9. BET Teorisi

Bet teorisi gaz moleküllerinin bir katı yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonu için çok iyi bilinen bir kuraldır. 1938' de , Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller ilk olarak bir gazetede BET ile ilgili bir başlık yayınladılar; BET onların soyadlarının ilk harflerinden oluşur.

Teorinin konsepti ileri hipotezlerle çok tabakalı adsorpsiyon için tek tabakalı moleküler adsorpsiyon teorisi olan Langmuir teorisinin uzantısıdır: (a) son

tabakalardaki katı üzerinde gaz molekülleri fiziksel olarak adsorblanır; (b) adsorpsiyon tabakaları arasında hiç bir etkileşim yoktur ve (c) Langmuir teorisi her bir tabakaya uygulanabilir.

Sonuç olarak BET eşitliği,

$$\frac{1}{v [(p_0/p) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (2.3)$$

ile açıklanır. P ve P<sub>0</sub> adsorpsiyon sıcaklığında sırasıyla adsorbantların denge doygun basınçlarıdır, V adsorbe edilmiş gaz miktarı (örneğin yığın birimlerinde) ve V<sub>m</sub> tek tabakalı adsorbe edilmiş gaz miktarıdır. c BET sabitidir.

$$c = \exp \left( \frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (2.4)$$

eşitliğiyle açıklanır. E<sub>1</sub> ilk tabaka için ve E<sub>L</sub> ikinci tabaka ve daha yüksek tabakalar için adsorpsiyon sıcaklığıdır ve sıvılaştırma sıcaklığına eşittir.

Eşitlik 33 bir adsorpsiyon izotermidir ve deneysel sonuçlara göre y eksenine üzerine 1 / v[(P<sub>0</sub> / P) ve x eksenine üzerine P / P<sub>0</sub> ile düz bir çizgi olarak çizilebilir. Bu çizgi BET çizisi olarak adlandırılır. Bu eşitliğin lineer bağlantısı sadece 0.05 < P / P<sub>0</sub> < 0.35 sırasında korundu. Eğrinin değeri ve y' nin çizgi ile kesişimi tek tabakalı adsorbe edilmiş gaz miktarı V<sub>m</sub> ve BET sabiti c nin hesaplanması için kullanıldı.

BET metodu gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonuyla katıların yüzey alanlarının hesaplanması için yüzey kimyasında yaygın olarak kullanılır. Toplam bir yüzey alanı S<sub>total</sub> ve özgün yüzey alanı S ilerdeki eşitliklerle değerlendirilir.

$$S_{BET, total} = \frac{(v_m N_s)}{V} \quad (2.5)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{a} \quad (2.6)$$

Örneğin, sıvı nitrojen sıcaklığındaki nitrojen için  $0,16 \text{ nm}^2$  adsorpsiyon karşıt kesidi olan ve güçlü adsorbant olan aktive edilmiş karbon  $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  civarında geniş bir yüzey alanı için deneysel datalardan gösterildi. Bundan başka, katı katalizörlerin alanlarında, katalizörlerin yüzey alanı katalitik aktivitede önemli bir faktördür. Gözenekli inorganik malzemeler mezogözenekli silika ve kil mineral tabakaları gibi etkin katalitik malzemeler için uygulama olasılığını içererek BET metoduyla hesaplanan birkaç yüz  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  yüksek yüzey alanına sahiptir.

## 2.10. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi

Elektrolit olarak, yapısında flor bulunduran ve sülfonik asit polimerleri gibi iyon değiştirebilen membranlar kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklıkları  $50\text{-}80^\circ\text{C}$  arasındadır. Katalizör olarak anot ve katotta platin (Pt), paladyum (Pd) gibi metaller kullanılmaktadır.

Yakıt hücresi sistemleri için tercih edilen elektrokatalizörler Çizelge 2.5.'de belirtilmektedir (Baker, 2004).

**Çizelge 2.5.** Yakıt hücresi sistemleri için tercih edilen elektrokatalizörler

Yakıt hücresi çeşidi	Anot katalizörü	Katot katalizörü
AYH	Pt/Au, Pt, Ag	Pt/Au, Pt, Ag
PEMYH	Pt, Pt/Ru	Pt
FAYH	Pt	Pt/Cr/Co, Pt/Ni
EKYH	Ni, Ni/Cr	Li/NiO
KOYH	Ni/ZrO <sub>2</sub>	LaSrMnO <sub>3</sub>

Bu açıklamalar yanında, yakıt hücreleri çeşitlerinin ve özelliklerinin kolay kıyaslanabilmesi için, yakıt hücresi çeşitleri ve özellikleri Çizelge 2.6.'da sunulmuştur.

**Çizelge 2.6.** Yakıt hücresi ve özellikleri

	Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Katı Oksit Yakıt Hücresi	Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi	Alkali Yakıt Hücresi	Direkt Metanol Yakıt Hücresi
<b>Elektrolit</b>	Fosforik Asit	Çinko Üzerine Tutturulmuş Yitria(YSZ)	Karbonat	Polimer Elektrolit Membran	Potasyum Hidroksit	Polimer Elektrolit Membran
<b>Elektrolitte ki Taşıyıcı</b>	H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
<b>Katalizör</b>	Platin	Peroksitler	Nikel	Platin	Nikel, Gümüş	Platin
<b>Güç Yoğunluğu (W/kg)</b>	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105	----- -
<b>Yakıt Türü</b>	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar, Fosil Yakıtlar	H <sub>2</sub> , CO, Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , CO, Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hava, Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub>	Metanol
<b>Sıcaklık (°C)</b>	200	1000	600-700	80	80	80
<b>Güç Üretim Verimi</b>	%37-42	%60-70	%45-60	%60	%42-73	%40

### 2.10.1. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi özellikleri

PEMYH, çalışma koşulları, uygulanabilirliği, yüksek verimi gibi özellikleri nedeniyle üzerinde en çok durulan yakıt hücresi çeşididir.

Polimer elektrolit membranlar ilk olarak klor-alkali endüstrisi için geliştirilmiştir. Membranlar elektriksel olarak iletken hale getirilen katı florokarbonpolimerlerdir. Florokarbon kemiği veya iskeleti, -(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- gibi yapısal bir birimin



tekrarlanmasıyla meydana gelir “n” yüksek bir değerdir. Sülfonasyon veya karboksilasyon yöntemiyle gruplar yapıya sabit birimlerin yerleşmesiyle -  $[CF(SO_3H)CF_2]_m^-$  şeklinde iyonik(elektrik yüklü) hale gelirler. Burada “m” ; n/5 ile n/20 arasındadır. Tipik polimerlerin yapısında H ve C atomları vardır, ancak uygulamada membran yapısında H olması uygun değildir ve F atomu ile yer değişmesi sağlanır. En iyi bilinen örnek yapışmayı önlemek amacıyla pişirme kaplarında kullanılan teflondur (Balagopal, 1997). Anlaşılacağı gibi, sülfonik asit ( $SO_3H^+$ ) grupları aktif elektroliti oluşturan asit iyonlarıdır.

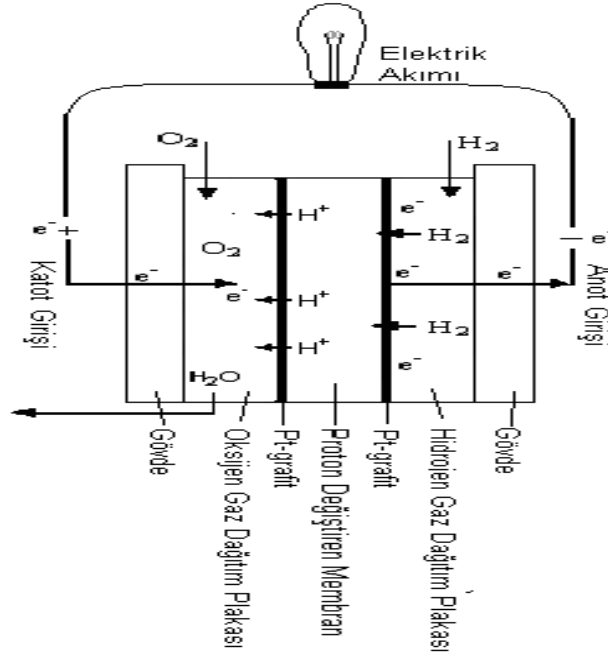
Temelde yapısal olarak PEM yakıt hücreleri, platin emdirilmiş gözenekli iki elektrot (anot va katot) arasına preslenmiş perflorosülfonik asit polimerler gibi proton iletken bir membrandan oluşur. Elektrotların arka tarafı teflon gibi uygun bir hidrofobik maddeyle kaplanarak yapılmıştır. Su geçirmeyen bu kaplama, katalizör yüzeyine gaz difüzyonu için bir yol sağlar. Yakıt hücresine yakıt, her iki elektrotun ardından gelen gaz difüzyon kanalcıklarından sağlanır. Bu gaz difüzyon kanalları aynı zamanda elektrik akımını toplama görevi yaparlar.

Membranlar perflorosülfonik asitten (PFSA) meydana gelirler. Bunlar teflon gibi florokarbon polimerinin, sülfonik asit gruplarıyla bağlanmasıyla oluşurlar. PEM olarak adlandırılan bu membranlar, elektrik yalıtım malzemeleridir, fakat hidrojen iyonlarını çok iyi bir şekilde nakledeleler.

PFSA membranlarının yakıt hücresinde kullanılması iki avantaj sağlar. İlk olarak bunların oksitleyici ve indirgeyici çevrelere karşı yapıları sağlam ve dayanıklıdır. 60000 saat böyle ortamlarda dayanabildikleri bilinmektedir. İkinci olarak iyi nemlendirilmiş PFSA membranlarının PEMYH işlemlerinde 0,2 S/cm değerinde yüksek proton iletirler. PFSA membranları proton iletkenliğinin olabilmesi için hidratlanmış olmalıdır, bunun için de işlem sıcaklığı suyun kaynama noktasının altında olmalıdır. Bazı işlemlerde 120°C’de çalışılırken basınçlı buhar kullanılır, ancak bu yöntem yakıt hücresi ömrünü azaltmaktadır.

Su sayesinde protonlar membranda çözültü halinde bulunur ve membranda, bir sülfonik asit grubundan diğere geçerek aktarılırlar. Elektronlar diğ bağlantı yoluyla katoda geçer. Su oluşumu için tekil hücrede oda sıcaklığında maksimum elektrokimyasal potansiyel 1,23 volt, elektriksel verim 0,5-0,8 arasındadır. Yakıt hücresinde yakıt hidrojen gazı, oksitleyici oksijen gazı veya havadır.

Membranın yüksek proton iletimi, uygun reaktant gaz geçirgenliği ve kimyasal ve mekanik sağlamlığı, yakıt hücresi verimini artıran en önemli faktörlerdir (Yıldırım, 1998).



**Resim 2.21.** Yakıt hücresi yapısı

Dow ve DuPont tarafından şimdiye kadar, yakıt hücrelerinde kullanılan farklı çeşitlerde membranlar üretilmiştir. Nafion 117 ve Dow en çok kullanılan membranlardır.

Dow membranının kimyasal yapısı;



Nafion membranının kimyasal yapısı;



Bu yapılarda, karbonlara bağlı hidrojenlerin yerini hidrojenden daha elektronegatif olan flor atomları almıştır. Böylece pozitif yüklü hidrojen iyonlarının iletimiyle görevli olan membranın iyon iletme kapasitesi artırılmış olur.

PEM yakıt hücresinde elektrolit, mümkün olduğunca gözeneksiz olmalıdır, aksi taktirde hücrede anot ve katot arasında gaz geçişi olur ve bu istenmez. Madde iletimi sadece anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının iletimi şeklinde olmalıdır.

Elektrotlar, katalizör ve membran elektrolit birlikte MEA (membrane-elektrode assembly) yapısını oluşturur.

## 2.11. Literatür Taraması

Nanoteknolojiler genel olarak şekil ve boyutları nanometre ölçeğinde oluşturarak gerçekleştirilen uygulamalardır ve ortaya çıkan özellikler büyük ölçektekinden önemli ölçüde farklılık gösterirler (Santoyo ve ark., 2004).

Yan ve arkadaşları tarafından hidrotermal sentez yöntemiyle gözenekli alümina üzerine ince zeolit tabakası kaplayarak iyi seçici geçirgenlik gösteren ZSM-5 membranı üretilmiştir (Noordman, 2002). Yine, Matsuka ve arkadaşları 40 – 50 µm kalınlığında gözenekli alümina üzerine çatlama zeolit kaplayarak geçirgenliği yüksek membranların üretimini sağlamışlardır (Reis, 2001).

Gryaznov ve arkadaşları etanol oksidasyonunda gümüş membranlar kullanmışlar ve denge üzerinde % 50 iyileşme sağlandığını tespit etmişlerdir (Nosenzo, 2005).

Zaspalis ve arkadaşları metanol ile n- bütanın Hidrojen gidermesini çalışmış ve alüminyum membran reaktör kullanarak sabit yataklı işleme kıyasla, dönüşümde % 50 artış sağlamışlardır (Kosvintsev, 2004).

Chai ve arkadaşları metanın buhar reformasyon reaksiyonunu çalışarak alüminyum membran reaktörlerin kullanıldığı bu çalışmalarda dengedeki çalışmalara kıyasla iki kat daha başarılı dönüşümler elde etmişlerdir (Sousa, 2002). Aynı reaksiyon alüminyum membran reaktörle Tsotsis ve ekibi tarafından da çalışılmış ve dönüşümün dengeye kıyasla %20 olarak arttığı saptanmıştır (Afonso, 2002).

İnorganik membran hazırlanması çalışmaları Morooka ve Kusakabe (Morao, 2006) ile Tsaparsis ve Gavalas (Verissimo, 2005) tarafından yapılarak gözenekli membran gibi seçiciliği yüksek konular üzerine odaklanılmış, yeni yaklaşımlarda bulunulmuş ve en iyi verim yine yakın geçmişte inorganik membranlarla sağlanmıştır.

Kamayema ve arkadaşları da gözenekli cam membran reaktörler kullanarak H<sub>2</sub>S ayrıştırması gerçekleştirmiş ve dengeden iki kat daha fazla tatmin edici dönüşümler sağlamışlardır (Noordman, 2002; Reis, 2001).

Platin Vycor ve gözenekli camdan membranların kullanıldığı reaksiyonlarda ise dönüşümlerde 2,5 – 5 kat daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Yoon, 2005).

So ve arkadaşları da gözenekli alümina destek üzerine önce silika-sol ardından da buhar biriktirme yöntemi uygulayarak gözenekleri Pd partikülleri ile doldurmuşlardır. Hem silika hem de paladyum yüzey difüzyonunu artırmasına rağmen, Pd seçici hidrojeni adsorblama yönünden silikadan daha etkin bulunmuştur (Sommer, 2004).

Yasushi Yoshino ve arkadaşları tüp yüzeylerinde yüksek sıcaklıkta hidrojenin geçebilmesi için silika bazlı membranları incelemiştir. Silika membran kaplama fabrikasyon modülleri gama alümina ve silika membran ile seramik bundle katmanları, düzenin çok yüksek H<sub>2</sub> nüfuz gösterdiği tespit edilmiştir (Hoof,2004).

S.T. Oyama ve arkadaşları gözenekli olmayan silika membranlarda hidrojenin geçirgenlik teorisini incelemiştir. Bu membranlar vasıtasıyla gaz geçirgenlik

mekanizması hakkında sınırlı bilgi vermişlerdir. Bu mevcut çalışmada geçirgenlik ve fiziksel özellikleri bakımından Nanosil membran tipi açıklanır (Salt, 2005).

M. Pakizeh ve arkadaşları yeni silika membranların sentez ve karakterizasyonunu kullanarak sol – jel ve şablon teknolojisini incelemişlerdir. Sol-jel polimerizasyon süreci ve şablon teknoloji" alümina asimetrik membran silika hazırlamak için kullanıldı. FTIR ve <sup>29</sup>Si-NMR sonuçları silis polimerler ve derecesi kuruldu polimer solların yaşlanma zaman bağlı dallanma göstermiştir (Lorraine, 1995).

M.W.J. Luiten ve arkadaşları mikro gözenekli silika membranların üretimi için sağlam yöntemler konusunda çalışmalar yapmışlardır (Jonquières, 2002).

Y. Yıldırım ve R. Hughes CO<sub>2</sub> gazının ayırımında silika bazlı bir kompozit membran kullanarak deneysel bir çalışma yapmışlardır. Bir silika ile gaz ulaştırma ana mekanizması

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membran kaplı Knudsen difüzyonu gerçekleşmiştir (Pereira, 2006).Yudai Ohta ve arkadaşları kimyasal buhar biriktirme ile gaz ayırma için kontrollü silika membranların gözenek boyutlarını geliştirme konusunda çalışmalar yapmışlardır. Silika membran kimyasal buhar biriktirme oksijen ve tetrametoksilan kullanılarak hazırlanmıştır (McLeary, 2006).

Barboiu ve arkadaşları gaz ayırma için mikro gözenekli silika-bor membranların yapısal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir (Xu ve ark., 2006).

Hankwon Lim ve arkadaşları bir membran reaktörde birincil ve ikincil ürünlerin tepkimelerini silika ve alümina bazlı kompozit membranlar kullanarak incelemişlerdir. İki membran H<sub>2</sub> seçicilik oranları ve karşılaştırılmış, seçicilik oranları H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 60 ve H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 350 bulunan membranlardan yüksek H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seçicilik oranı daha yüksek bir verim vermiştir (Imdakım, 2003).

Kazuyuki Maeda ve arkadaşları mezo yapısal silika membranların, asetik asit kullanarak anodik alümina kompozit membranların hazırlanması konusunda çalışmalar yapmışlardır. Asetik asit bunu mümkün olduğu miktarı ayarlayarak MSU H habercisi sol, başarıyla kullanılmıştır (Judd, 2003).

Hyea Kim ve arkadaşı doğrudan metanol yakıt hüceleri için sol – jel yöntemi ile silika elektrodlar konusunda çalışmalar yapmışlardır (Kim, 2009).

C. Joly ve arkadaşları sol – jel poliimid membranlarda gaz taşıma özellikleri konusunda çalışmalar yapmışlardır (Joly ve ark., 1997).

Jae-Hyun So ve arkadaşları gözenek modifikasyonu ile Hidrojenin ayrılması için silika -alümina membranların ayrılması konusunda incelemeler yapmışlardır. Hidrojen ayırma için silika ± alüminyum kompozit membran bir alümina içinde hazırlanmıştır (So ve ark., 1997).

Balagopal N. Nalr' ve arkadaşları moleküler elek silika membranların sol – jel ile sentezlenmesi konusunda çalışmalar yapmışlardır. Polimer silika sol asit katalize hidroliz ve yoğunlaşma tetra-etil-orto-silikat tarafından sentezlenmiştir (Balagopal, 1997).

Bahtiyar Öztürk ve arkadaşı kömür gazlaştırmadan üretilen Hidrojenin ayrımında silika temelli inorganik membranların kullanılabilirliğinin araştırılması konusunda çalışmalar yapmışlardır. Membrandaki dominant Hidrojen gaz taşınım mekanizması Knudsen ve aktif akım mekanizmalarının birleşimi olarak saptanmıştır. Bu özelliklere sahip bir membranın kömürün gazlaştırma ürünlerinden olan H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> gaz karışımındaki Hidrojeni ayırma performansına sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Yıldırım, 1998).

Ayrıca, literatürde paladyumun gözenekli Vycor cam ve paslanmaz çelik destek üzerine elektrosuz kaplanması ile ilgili de bazı çalışmalara rastlanmıştır (Volpe, 2006; Souleimanova, 2001).

Bunun yanında, Oyama ve arkadaşları Hidrojen ayırımı için yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip silika-alümina esaslı seramik membranlarla metanın karbondioksit ile katalitik kuru reformasyonu üzerinde çalışmışlar ve bu reaksiyonu, alümina destekli rodyum kataliz kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Basınç arttıkça reaktörde CO ve H<sub>2</sub> üretiminin maksimuma ulaştığı ve ardından düştüğü, çünkü basınçtaki artışla hidrojen ayırma hızı artmasına rağmen, basınç artışı ile reaktantların dönüşümünün azaldığı bulunmuştur (Oyama, 2004).

Yapılan çalışmalar inorganik esaslı mikrogözenekli membranların yüksek sıcaklık ve basınçlarda çalışmaya oldukça dayanıklı olduğunu, paladyumdan daha fazla geçirgenliğe sahip olmasına rağmen, silika ve alümina esaslı olmasından dolayı daha ucuz olduğunu, ayrıca, paladyum membranlarda akı basıncın karekökü ile doğru orantılı olarak değişirken, mikrogözenekli membranlarda akının basınçla doğru orantılı olarak değiştiğini göstermiştir (Kitao, 1990; DeLange, 1995).

Bu çalışmalara ilaveten yine literatürde mikrogözenekli membranlarda Hidrojen geçirgenliğinin ve seçiciliğin saptanması ile ilgili bir takım çalışmalara rastlanmış (Yıldırım, 2003; Nielsen, 1984) ancak, membran sentezi esnasında kullanılan metodların hangisinde hidrojen seçiciliği ve geçirgenliği yönünden optimum değerlere ulaşılabileceği ve membranların karakterizasyonu konusunda da TGA ve DSC ile ilgili çalışmalar gözlenmemiştir. Literatürde boşluk yaratan bu konuların üzerinde önemle durulması ve çalışmaların bu yönde hızlandırılması kaçınılmazdır. Çünkü yakıt pillerinde başlıca enerji taşıyıcılarından biri olan seçici hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması son derece önemli bir konudur. Bunun için en önemli seçenek ise mikrogözenekli membranın üretimidir. Hidrojen ayırımı sağlayacak mikrogözenekli membranın sentez metodları konusunda sağlanacak önemli gelişmeler hem Hidrojeni diğer gazlardan ayırmak için gereken önemli bir prosesi ortadan kaldırmış olacak, ayrıca, Hidrojen üretimi için gereken büyük reaktör ve ekipmanların tasarımına da gerek kalmayacağından üretimi de kolaylaştırmış olacaktır.

Silika membran üretmek için kullanılan gaz fazı reaksiyonlarının, geniş skalalı membran hazırlamada bazı pürüzleri çıkmaktadır. Fakat küçük skalalı membran için yararlıdır. Aslında hem silika sentezi için hem de biriktirme işlemi için yeterince yüksek bir ısıda geniş skalalı bir membran hazırlamak pratikte zordur. Fakat likit - faz reaksiyonları bu sorunu uzaklaştırabilir. Örneğin likit - faz reaksiyonlarının nispeten düşük ısılarda görülmesi sayesinde, tek bir ısı dağılımı sağlanabilir. Kontrollü hidroliz ve su-alkol solüsyonundaki TEOS yoluyla, silika membran sentezinde Klein ve Gallagher (Yoon, 2005) , mikro gözenekliliğin, çözücü miktarıyla ve öncelikli hidroliz koşuluyla kontrol edilebileceğini gösterirler. Trocha ve Koros (Sommer, 2004), kontrollü difüzyon yoluyla sulu koloidal silika kullanarak seramik membrana geniş gözenekler uyguladılar.

İki aşamalı gözenek modifikasyonu yoluyla silika-alümina bileşimli membran hazırlanışında kullanılan silindirik yapılı  $\alpha$ -alümina, asimetrik yapılı membran ultra filtreleme için yapıldı. Maddenin kendisi ince ve yoğun bir deri tabakası ve kalın pütürlü başka bir tabakanın bileşimidir. İlk önce, silika membran in-situ silika SOL-GEL metoduyla orta tabaka olarak  $\alpha$ -alümina içine doğru oluşturuldu. Sonra batırıp, ıslatma ve buhar biriktirme (SVD) yöntemiyle membran gözenek yüzeyine Pd parçacıkları yerleştirildi. Bu ilk adımın temel amacı ikinci aşama işlemleri için önem taşıyan deri tabakasında ki gözeneklerin etkili bir biçimde sıkılaştırılmasıydı. İkinci aşama uygulaması sadece hidrojen seçiciliğini belirgin şekilde arttırmakla kalmaz ayrıca uygulama açısından önem taşıyan, yüksek basınçlarda ayırıştırma yapabilmesine yetecek kadar da gözenekleri yoğunlaştırır. Önceleri Lee ve arkadaşları (Hoof, 2004), Pd parçacıklarını, Pd' leri alümina solüsyomu doğrudan karıştırarak  $\gamma$ -alümina membrana başarıyla batırmışlardı.

Son zamanlarda Lee ve ekibi, SVD yöntemiyle daha etkili paladyum parçacıklarını SOL-GEL'le idare edilen membrana batırmayı da başardılar. Bu membranlar çok çeşitli membran geçiş basınçlarında mükemmel gaz geçirgenliği sağladılar. Fakat membranlar hidrojen seçiciliğini sadece sınırlı basınçlarda (35 kPa' ın altındakilerde) üstün şekilde gerçekleştirdiler ve uygulamanın geliştirilmesi için ileri gözenek çalışmaları gerekli görüldü. Bu çalışmada gözenek yoğunlaştırılması ve yüzey



modifikasyonu, geçişen gaz molekülleri ve gözenek duvarı arasındaki etkileşime katkıda bulunup yüzey difüzyonunu etkin hale getirmek için iki aşamalı bir modifikasyon gerçekleştirildi.

Hidrojen ayrıştırması için, bir silika-alümina bileşimli membran hazırlandı. Bunu yaparken de in-situ silika SOL-GEL işlemi ve SVD metodu kullanıldı. İn-situ silika SOL-GEL metoduyla, Knudsen akımı gerçekleştirildi ve membran gözeneklerine doğrudan, nispeten daha büyük silika solüsyonları yerleştirildi. İki aşamalı gözenek uyarılma metoduyla hazırlanan gözenekli inorganik membran, seçicilik açısından oldukça başarılı sayılan polimerik membrana kıyasla, gayet yüksek geçirgenlik sergilediler ve yüksek ısı ve yüksek membran basınçlarında da başarıyla çalıştılar (Karataş, 2008).

Xu Vevark ve arkadaşları, daldırma ile kaplama, sol – gel emilimi ve kimyasal buhar biriktirme gibi (CVD) gibi farklı metotlarla Vycor cam membranlar hazırlanması hakkındadır. Burada bir membranın CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ile ilgili olarak % 100 hidrojen seçiciliği içinde, yüksek sıcaklıkta CVD ve tetraethylorthosilicate (TEOS) yöntemleriyle yapıldığı tespit edilmiştir. Hidrojen taşınması Knudsen difüzyon yoluyla sağlanmamıştır. Membran aynı zamanda sağlam ve ısıya dayanıklı testlerden geçmiştir. Bunlar yaklaşık 150 saatlik işlemler şeklindedir. Membran % 1 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör kullanılarak, kuru metan reformasyonu CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 2CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub> için katalitik reaktöre konulmuştur. Sonuç olarak, daha önceki aynı koşullarda uygulanmış aşırı denge seviyeli reaktörlerden daha başarılı sonuçlar ortaya koymuştur (Xu ve ark., 2006).

H. Kim ve arkadaşları, CO<sub>2</sub> kuru reformasyonu ve kısmi metan oksidasyon reaksiyonları bir membran reaktörde araştırılarak incelenmiş, membran, olarak gözenekli vycor cam üzerine, ince yoğun bir silika filmi CVD yoluyla sentezlenerek oluşturulmuştur. Metan dönüşümünde kayda değer bir artış, hem 500 hem de 750°C'lik sıcaklıklarda elde edilmiş, membran geçirgenliği H<sub>2</sub>O içeren besleyiciye maruz kalınmasının ardından yaklaşık %50 olarak açıklanmış, fakat bunun olmaması

halinde reaksiyon koşulları altında, mükemmel performans gösterdiği saptanmıştır (Kim, 2009).

Metanın reformasyonu için hızlı ve verimli çalışan katalitik membran reaktör Rh- $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 'ten oluşan kataliz yüzeyi ile hidrojen seçici silika membran reaktörün birleşmesi ile oluşturulmuştur. Katalitik yüzey dış yüzeydeki  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekleyici tüp ve silika membrandan meydana gelir, asıl amaç molekül geometrisini basitleştirmek ve sistem boyunca kütle ve ısı transferini geliştirmektir. Sistem düşük sıcaklıklarda ve metanın reformasyonunda gelişim gösterdi. Optimize edilmiş durumlar altında katalizör yüzeyi ile bütünleşen silika membranlar hidrojen ayrımının bir sonucu olarak denge dönüşüm seviyesinden yaklaşık %25 -30 gelişim sağlandı. Sistemin çalışması farklı proses parametrelerinin bir fonksiyonu olarak değerlendirildi. Sıkıştırma ve etkileyciliği nedeniyle bu sistem ayırıcı katalitik membrana sahip olan sıradan membran reaktörleri için bir alternatiftir (Joly, 1997).

Membran reaktörler ve dolgulu akımdaki metanın karbondioksit oluşumu için nikel destekli katalizörler; Sentez gazı ya da CO + H<sub>2</sub> gibi gaz karışımlarına karşı, CH<sub>4</sub> katalitik dönüşümü Fischer – Tropsch (Verissimo, 2005) reaksiyonu, metanol sentezi, besleyici hidroformasyonunu sağlamada kullanıldığı için, endüstriyel açıdan çok önemlidir.



Fischer ve Tropsch metan dönüşümüyle sentez gazı için bu yolu ilk ileri sürenlerdir. Son yıllarda, bu reaksiyon, sentez gazı üretmekte kullanılan diğer metotlara karşı uygulanabilir bir alternatif olarak oldukça ilgi görmüştür. Özellikle de, küresel ısınma ve doğal gazdan faydalanılması konularında önemi giderek artmaktadır. Metan ve karbondioksit sera gazlarıdır ve işlem de bu gazları endüstriyel açıdan önemli kimyasallara dönüştürmeyi sağlamaktadır. Birçok araştırmacı, sentez gazı üretimi için CH<sub>4</sub>'nin CO<sub>2</sub>'ye dönüşümü üzerine çalışmıştır. Birçok çalışma, metan dönüşüm reaksiyonu için, nikel ve soy metal katalizörleri üzerinde odaklanmışlardır. Çalışmalarda SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaY, MgO, CaO, SiO, BaO, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

SiO<sub>2</sub>, K/SiO<sub>2</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub>, MgO – CaO, aktive olmuş karbon, zeolit ve K ya da Ca ile yükseltilmiş zeolit gibi birçok madde Ni ile kayıtlara geçmiştir. Son zamanlarda β – Mo<sub>2</sub>C ve WC’ de metan dönüşüm reaksiyonunda kullanılmışlardır. Birçok araştırmacı, Ni katalizörlerinin dayanıklılıklarını düşük olarak kaydetmiştir. İyi dağılamamış katalizörlerden dolayı deaktivasyon da düşük bulunmuştur (Joly, 1997).

Soy metal katalizörleri genelde kömürleşmeye karşı daha az hassastır. Bununla birlikte, Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizöründe deaktivasyon gözlenmiş ve benzer bir aktivasyon kaybında, ilerleyen zamanla birlikte MgO ve TiO<sub>2</sub> üzerindeki Rh’ da da gözlenmiştir. Son zamanlarda 8 bar gibi yüksek basınç olması koşuluyla Mo<sub>2</sub>C dayanıklılığı ve aktivitesi mükemmel düzeyde kaydedilmiştir. Pt, Pd, Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O ile yükseltilmiş Rh içinde iyi derecede aktivite değerleri kaydedilmiştir. Metan karbondioksit dönüşümünde kullanılan bütün katalizörlerin anlaşılır bir özeti kayıtlara geçirilmiştir. Bu sonuçlardan çıkan temel sonuç; mevcut nikel katalizörlerinin büyük çoğunluğunun kömürleşmesi ve bunun sonucu olarak da deaktivasyona maruz kalmalarından dolayı yetersizlikleri şeklinde kabul görmüştür (Doğu, 1995).

Fakat endüstriyel bir açıdan bakıldığında, nikel bazlı katalizörlerin geliştirilmesi daha ekonomik olarak görülebilir. Çünkü soy metaller hem sınırlı miktarda bulunabilirler hem de pahalıdırlar (Schneider, 1968).

Birçok, hidrojenasyon, dehidrojenasyon reaksiyonları ve iyi düzeyde seçiciliğe sahip yüksek dönüşümlerde, soy metal membranlarının kullanıldığı, membran reaktör uygulamaları kayıtlara geçmiştir. Sonraki çalışmalar, inorganik seramik membranlar üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Metanın buharlı oluşum reaksiyonu için alüminyum membran reaktörler çalışılmıştır. % 200 dönüşüm ve dengeden %20 daha yüksek dönüşüm oranı rapor edilmiştir. Katalitik membran reaktörler alanında iyi sonuçlar içeren birçok araştırma raporu elde edilmiştir (Smith ve ark., 1976).

Membran reaktörlerin (MR) karakteristik özellikleri olan reaksiyon ve ayırma, bir sistem dahilinde, aynı anda gerçekleştirilebilir. Reaksiyon ürünlerinin seçici ve eş zamanlı çıkarımları, sadece verimliliği artırmaz, aynı zamanda da ilgilenilen

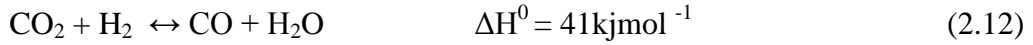
ürünlerin seçiciliklerine de katkıda bulunur. Bu avantajların çeşitli dehidrojenasyon reaksiyonları için, hidrojen seçici membran reaktörlerle gerçekleştirilebileceği bir dizi çalışmada sergilenmiş, çalışmalar arasında ise en büyük ilgiyi buharla ya da karbondioksit ile metanın katalitik dönüşümü toplamıştır (Hao ve ark., 2004).

Metanın oluşum reaksiyonu yüksek oranda endotermiktir ve yüksek sıcaklık ve düşük basınçlarda daha iyi çalışır. Reaksiyon stokiometrisinin 1,0 (H<sub>2</sub>/ CO) oranında olması umulmaktadır. Ama tersine su – gaz kayması reaksiyonu (RWGS) (4), ki bu da metan dönüşümü reaksiyonuna paralel şekilde ortaya çıkar, H<sub>2</sub>/ CO oranının 1,0'dan daha az olmasına yol açar.



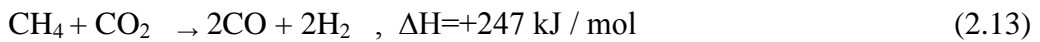
Dönüşüm reaksiyonları, endüstride, sentez gaz ve hidrojen üretimi açısından önem taşımaktadır. Fakat bu reaksiyonlardaki dönüşüm tersine dönebilir endotermik olmasından dolayı sınırlıdır ve yüksek dönüşüm sağlanabilmesi için de reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmek zorundadır. Yukarıdaki MR çalışmasının çoğu, yüksek miktarda ürünler elde edilebileceğini hatta bunların seviyelerinin zaman zaman daha da artabileceğini göstermektedir. Bu da üretilen hidrojenin reaksiyondan çıkarılmasıyla mümkün olmaktadır. Böyle sonuçlar ayrılan hidrojen oranı, reaksiyondan elde edilen hidrojen oranıyla kıyaslanabilir olduğunda sağlanmaktadır. Bir ürünün ayırımının arttırılması, yüksek seçici geçirgen bir membran kullanılması veya reaktör konfigürasyonlarının optimize edilmesi (reaktör hacmi ile membran alanının birbirine oranı), ya da işletim koşullarının çeşitlendirilmesi (bekleme süresi, reaksiyona giren maddelerin ve gaz emiliminin yönleri, gaz emilimi akım oranları gibi ) ile gerçekleştirilebilir. Bu faktörler yukarıdaki MR çalışmalarının birçoğunda tartışılmıştır. Bununla birlikte; membran reaktör literatürüne geçmemiş ve detaylarıyla çalışılmamış bir faktör kalmamıştır: hidrojen üretimini artırıcı basınç. Endüstriyel bir açıdan bakıldığında, mevcut reaktör hacminde, yüksek miktarda ürünler elde edebilmek için, dönüşüm reaksiyonunun yüksek basınçlarda yürütülmesi tercih edilmektedir. Örneğin, buhar dönüştürme reaksiyonu 20 -30 atm' de yürütülür.

Dengede olmayan koşullarda reaksiyonun mol oranında net bir artış sağladığı ve artan basınçtan dolayı, termodinamik olarak olumsuz etkilendiği membran reaktördeki basınç etkilerini ele alan pek çok çalışma yapılmıştır. Geçirgenliğin basınçla birlikte artması taşınma ve denge miktarları arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmaktadır. Metanın kuru reformasyonu hidrojen ayıran bir membran reaktörde farklı sıcaklık (873 ve 973 K) ve basınçlarda (1 -20 atm) gerçekleştirildi.



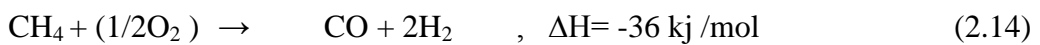
Oluşan RWGS reaksiyonu da yüksek basınçlarda üretilebilen hidrojen miktarlarını sınırlayarak, önemli bir rol üstlenmektedir. Reaksiyon farklı sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilmiş ve termodinamik denge üzerindeki basınç etkisinden dolayı, hidrojen üretimi ile geçirgenlik oranı arasındaki ilişki saptanabilmiştir. (Kirk, 1978).

Kuru ( $\text{CO}_2$ ) metan reformasyonu, bire bir yakın oranda  $\text{H}_2 / \text{CO}_2$  ile sentez gaz üretimi için alternatif bir yoldur. İlerisi görülebilen  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$  reaksiyonu uygulaması, solar ya da diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanan kimyasal enerji dönüşümü sistemidir.  $\text{CO}_2$  ile  $\text{CH}_4$  reaksiyonu, endotermik bir reaksiyondur (Otman, 2006).

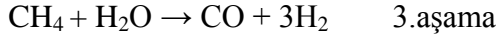
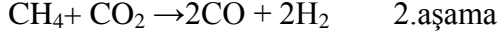
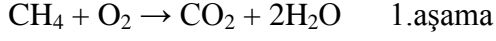


Metanın tamamen dönüştürülmesi için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. ( $800^\circ\text{C}$ 'den büyük).  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  ile eş zamanlı  $\text{CH}_4$  reaksiyonu, istenilen  $\text{H}_2 / \text{O}$  oranında sentez gaz üretmek için endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır.

Sentez gaza, kısmi metan oksidasyonu, alternatif bir yol olarak son yıllarda epey ilgi çekmiştir (Hull, 1984).



Kısmi oksidasyon yolunun avantajı, metan kısmının ilk tutuşmasıyla sağlanan, reaksiyon aşamaları için gerekli olan ısıdır.



Termodinamik sınırlamalar nedeniyle, 800°C'den daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları, %95'i aşan metan dönüşümü için gerekmektedir. Reaksiyon boyunca hidrojeni diğer karışımdan seçici bir şekilde ayırabilen bir membran reaktör, metan dönüşümüne ve daha düşük sıcaklıklarda operasyon yürütülebilmesine olanak sağlayabilir. Sınırlı-denge reaksiyonlarında, hidrojen geçirgenliğine sahip inorganik membran uygulamaları literatürde yerini almıştır. Membran reaktörde, metanın buhar dönüşümü birçok araştırmacının üzerinde çalıştığı bir konudur (Kaw, 1997).

Metanın katalitik kısmi oksidasyonu da, membran reaktörle çalışıldı. Bu membran, silikayla muamele edilmiş gözenekli bir alüminyum tüpten oluşmaktaydı. Metanın dönüşüm reaksiyonu 800°C civarlarında gerçekleştirildi (Davis, 1970).

Farklı bir tipteki hidrojen seçiciliğine sahip membran reaktör kısmi metan oksidasyonu ve CO<sub>2</sub> ile metan dönüşüm işleminde kullanılmıştır. Bu membran reaktör, gözenekli vycor cam tüpünün içteki yüzeyleri üzerinde, yoğun bir silika tabakasının kaplanmasıyla oluşturulmuştur. Paladyum bazlı membranlara kıyasla, silika membranlarının avantajları;(850°C'ye kadar) yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, kimyasal durgunluk, sabitlik(kömürleşme ya da karbon birikimine tepkisiz) ve düşük maliyetli oluşudur. Gelişimin bu aşamasında, paladyum bazlılara kıyasla, silika membranların hidrojen geçirgenliğinin daha düşük olduğu da kaydedilmiştir. Böyle bir membran türü, izobütan dehidrojenasyonunda uygulanmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Nielsen, 1984).

SiO<sub>2</sub> membranları, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> kullanılan metan dönüşüm işlemlerinde tatmin edici derecede dayanıklılık göstermiş ve üstün seçicilik sağlamışlardır.

(Souleimanova, 2001). Reaksiyon esnasında başlangıç ve sonuçtaki karışıma su buharı katılmasının ardından, SiO<sub>2</sub> membranlarının geçirgenlikleri düşük değerlere ulaşmaktadır. (başlangıç geçirgenliği yaklaşık olarak %50'dir.) (Balagopal, 1997) . SiO<sub>2</sub> kaplı Vycor cam membranları çok düşük hidrojen geçirgenliklerine sahiptir. Bu nedenle, metan dönüşümünde kayda değer gelişmeler sağlanabilmesi alan sapmalarının yeteri kadar düşük olmasına bağlıdır (Otmer, 1978).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Yapılacak çalışmada amaç gelecekte büyük enerji kaynağı olması düşünülen Hidrojenin silika kaplı alümina esaslı membran kullanarak üretilmesi ve ayrılmasıdır.

En iyi geçirgenliği sağlayan membran tipinin gözenekli inorganik membranlar olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın amacı, hidrojen üretimi için büyük önem taşıyan hidrojen seçiciliğinin ve geçirgenliğinin sağlanacağı orijinal katalitik membranların üretimi ile karakterizasyonunu sağlamaktır. Membran üretimi toz halindeki 3 farklı alüminyum oksit pelet haline getirildikten sonra üzerine katalitik işlem uygulanması ile elde edilecektir. Öncelikle membrana katalitik işlem uygulamadan önce H<sub>2</sub> gazının geçirgenliği belirlenecektir. Katalitik işlem uygulandıktan sonra da ardından yine H<sub>2</sub> gazının geçirgenliği saptanacak ve yine membranların geçirgenliğini etkileyen yüzey alan dağılımları saptanacak, elde edilen bu değerler teorik değerlerle karşılaştırılarak uygulanan metotların etkinliği anlaşılacaktır. Membranın karakterizasyonu ise TGA-DSC ve SEM cihazlarını kullanarak sağlanacaktır. TGA' da sıcaklık artışı ile membranda ne kadar ağırlık kaybı olacağı ve etkin kullanım sıcaklığı, DSC'de ise sıcaklık artışı ile ısı kapasitesindeki değişim SEM ile gözenek boyutu XRD ile de mikro yapısının incelenmesi mümkün olacaktır.

Literatürde, katalitik membran sentezi esnasında kullanılan metotların hangisinde hidrojen seçiciliği ve geçirgenliği yönünden optimum değerlere ulaşılabileceği ve membranların karakterizasyonu konusunda da TGA ve DSC ile ilgili çalışmalar gözlenmemiştir. Literatürde boşluk yaradan konuların üzerinde önemle durulması ve çalışmaların bu yönde hızlandırılması kaçınılmazdır. Çünkü, yakıt pillerinde başlıca enerji taşıyıcılarından biri olan seçici hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması son derece önemli bir konudur. Bunun için en önemli seçenek mikrogözenekli membranın sentez metotları konusunda sağlanacak önemli gelişmeler hem hidrojeni diğer gazlardan ayırmak için gereken önemli bir prosesi ortadan kaldırmış olacak, ayrıca, hidrojenin üretimi için gereken büyük reaktör ve ekipmanların tasarımına da gerek kalmayacağından üretimi de kolaylaştırmış olacaktır.



Bu çalışmanın amacı, geleceğin enerjisi hidrojenin üretimini ve ayırımını aynı anda gerçekleştirecek orijinal membranların üretilmesi ve karakterizasyonudur. Pellet haline getirilen 3 farklı toz alümina üzerine katalitik işlem uygulanması ile elde edilecek bu membranların hidrojen geçirgenliği açısından değerlendirilecek, buna bağlı olarak toplam yüzey alanı belirlenerek TGA-DSC ve SEM ile XRD cihazlarının kullanımı ile üretilen membranın karakterizasyon çalışmaları da tamamlanacaktır.

### **Deneysel Yöntem ve Çalışma Şartları**

Öncelikle katalitik membran hazırlamak için Boehmite (  $\sim\text{AlOOH}$  ) sol hazırlandı. Boehmite sol ise alüminyum tri sec-butoksit'e damıtık su ekleyerek ve  $80^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırarak hazırlandı. Sodyum etoksit ekendikten sonra sulandırılmış nitrik asit ilave edildi. Süspansiyonda alkolün büyük çoğunluğu buharlaşmaya kadar kaynatıldığından kararlı bir boehmite sol oluşturmak için  $80^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde 16-20 saat geri döngü yapıldı. Sol'un konsantrasyonu asiditeyi korumak için saf su yerine sulandırılmış nitrik asit ekleyerek veya buharlaştırarak ayarlandı. Ayarlanan sol'u kararlı hale getirmek için  $80^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde 16-20 saat geri döngü yaptırıldı. En son olarak konsantrasyon belli bir miktar sol'u  $700^{\circ}\text{C}$  de yakarak ve kalan alüminayı tartarak belirlendi. Sol'un asiditesi nitrik asit ilave ederek ve ardından  $80^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde 16-20 saat geri döngü yaptırarak ayarlandı. Sol'un asiditesi ve viskozitesi sırasıyla asitmetre ve viskozmetre kullanarak saptandı. Ardından ağırlıkça % 1 oranında  $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Rodyum) ve %1 oranında da polivinil alkol (PVA) Boehmite sol'a eklendi ve boehmite konsantrasyonu ya buharlaştırma ya da iyonları alınmış su ile sulandırarak polivinil alkoldeki boehmite'in 0,6 mol/litresinde ağırlıkça % 1 Rodyum olacak şekilde ayarlandı. Daha sonra hazırlanmış olan pelet haline getirilen 3 farklı toz alümina sol'a daldırılarak kaplandı. Kaplanan tabaka  $50^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulur ve  $25^{\circ}\text{C}$ /saat ısıtma ve soğutma hızı ile  $600^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edildi. Daldırarak kaplama ve kalsinasyon işlemleri çatlaksız bir Rh/Y- $\text{Al}_2\text{O}_3$  tabaksı elde etmek için 2 kez tekrarlandı. Polimerik silika sol ise kataliz görevi gören nitrik asitle etanoldeki TEOS'un hidroliz ve yoğunlaşması ile hazırlandı. Sulandırılmış nitrik asit (1 mol/lit) olacak şekilde ve TEOS, su, etanol ve nitrik asit oranlarını sırasıyla 1:1:26:11.76

olarak koruyacak şekilde TEOS ve etanol karışımına yavaş yavaş karıştırarak eklendi. Daha sonra karışım oda sıcaklığında 30 dakika tutuldu ve ardından karışımın sıcaklığı 70°C'ye çıkarıldı ve sonra karışıma istenen sol kalitesini elde etmek için bu sıcaklıkta geri döngü yaptırıldı. Silika sol'u 0.1 mol/lit konsantrasyona düşürmek için etanol ile sulandırıldı. Rh/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzeyli ticari alümina silika sol'e 10 s süre ile daldırıldı ve 40°C' de % 60 bağıl neme sahip fırında kurutuldu. Son olarak numune kataliz tabakasının üzerinde ince bir silika tabakası elde etmek için 600°C'de kalsine edildi.

%99 saflıkta 3 farklı alüminyum oksit tozu ise 136 bar basınç altında her biri 10 dakika preslenerek disk haline getirildi. Preslenmiş olan bu diskler daha sonra 1200°C'de 22 saat pişirilerek kalsinasyon işlemine tabi tutuldu ve böylece sodyum silikat çözeltisinin (cam suyu) bağlayıcı özelliği sayesinde alüminyum oksit tozlarının tamamen birbirine yapışması sağlandı. Kalsinasyon işlemi sonucunda alümina disk elde edildi. Elde edilen bu diskler yine aynı şekilde PVA ve Rodyum içeren boehmite sol'a daldırıldı. Kurutma ve kalsinasyon işleminin ardından Rh/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakalı diskler elde edildi. Daha sonra yine aynı şekilde TEOS, etanol ve nitrik asitten oluşan silika sol'a daldırılarak kaplandı. Son olarak da kurutma ve kalsinasyon işlemi yapıldı.

Hazırlanan bu numuneler kaplamadan önce ve sonra olmak üzere H<sub>2</sub> gaz geçirgenlik testlerine tabi tutulur. Ayrıca hazırlanan numuneler için TGA, DSC, SEM, BET, XRF ve XRD analizleri yapıldı.

## **Karakterizasyon teknikleri**

### **TGA cihazı**

Termal analiz için kabul edilen genel tanım; maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir.

Tam bir termal analiz sisteminde maddenin ağırlık kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri, boyut değişimleri, viskoelastik özellikleri gözlenir. Bu ölçümler kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerinin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolü açısından faydalı olur.

Termogravimetrik analizde (TGA) kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Bu analiz tekniği bir maddenin sıcaklığındaki değişim sırasında meydana gelen dönüşümlerdeki ağırlık değişimlerini kantitatif olarak verir. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. Bu esnada meydana gelen uçucu maddeler ortamdan ayrılacağı için ağırlıkta azalma meydana gelir. TGA verileri çeşitli kimyasal tepkimelerin mekanizmasını ve termodinamiğini aydınlatılabileceği gibi oluşan ürünler hakkında da bilgiler verir.

TGA cihazlarında; duyarlı bir analitik terazi, fırın, inert gaz atmosferi temin etme sistemi, mikro işlemci bulunur. Ağırlık değişim prosesinde mutlaka bir enerji değişimi de olur. Bu esnada absorplanan veya serbest kalan enerji miktarı DTA veya DSC yoluyla ölçülebilir. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir.



**Resim 3.1.** TGA cihazı

### **DSC cihazı**

DSC analiz; parçanın ısıtılması, soğutulması ve eşsıcaklıkta tutulmasıyla oluşan enerji farklılıklarındaki değişimlerini analiz eder. Enerji farklılıklarıyla, numunede nicel olarak gözlenen hal değişimi ve de olduğu noktalarda sıcaklığın bulunmasına ve ayrıca erime sürecine bağlı olarak malzeme karakterizasyonuna, cam hal değişim ölçümlerini ve bunlar gibi çok sayıda karmaşık durumda kullanıcıya ölçme ve analiz etme olanağı sağlar. DSC sistemlerinin ortam sıcaklığı başlangıçta 30C° civarındadır. Genel olarak termal analizin yaygın olarak kullanılan tarama hızı 10C°/k' dır. Ancak ticari olarak kullanılan aygıtlarda çalışma bölgesi 0.001-500C°/k arasında olabilir. Tarama hızı aralığı hassasiyet, sıcaklık ayarı, kararlılık, analiz zamanı, hal değişimine faktörlerine göre değişiklik gösterebilir. DSC ile enerjinin sıcaklığa ve zamana bağlı olarak değişimi elde edilir (-70°C-730°C)

- Polimer ve plastiklerde karakterizasyon, kalite kontrol, organik maddelerde polimorfizm, saflık tayini, termal kararlılık; inorganik maddelerde dehidrasyon, faz geçişi, dekompozisyon; metallerde faz geçişi gibi alanlarda kullanılmaktadır.
- Kinetik analizi yapılabilir ve ısı kapasitesi hesaplanabilir.

DSC ve DTA testleri Doğal ve sentetik esaslı tekstil malzemelerinin erime, bozunma, camsı geçiş ve kristallenme sıcaklıklarının tespitinde kullanıldığı gibi

kristallenme oranlarının tespitinde de hem AR-GE hem de kalite kontrol maksadı ile kullanılabilir. DSC cihazı



**Resim 3.2.** DSC cihazı

### **SEM cihazı**

Taramalı Elektron Mikroskop cihazı (SEM), katı örneklerin, karakteristik mikroyapıların incelenmesi ve analizlerin yapılması için kullanılan bir cihazdır. SEM’de görüntü yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Cihazla hacimce çok yoğun cisimler incelendiğinde yüksek ayırım gücü elde edilmektedir. Bir diğer avantajı da alanın geniş derinliğinin direkt sonucu olan numune görüntüsünün üç boyutlu olarak belirmesidir. SEM’de alanın geniş derinliği de numunenin bileşimi ve topografik yapısı hakkında bilgi verir. SEM’de numune üzerine hızlandırılarak gönderilen elektron demeti, numuneye tek bir yerden çarpar.

Elektron demetinin, numune ile etkileşmesi sonucu bir çok sinyal oluşur. Bunlar; Sekonder elektronlar, geri saçılma elektronları, soğurulan elektronlar, auger elektronlar, iletken elektronlar, karakteristik ve sürekli X ışınları, katodoluminesans. SEM cihazında sekonder ve geri saçılma elektronları en çok ilgilenilen sinyallerdir. Çünkü bunlar numune boyunca elektron demeti tarafından taratılan, yüzey topografisindeki farklılıklardan dolayı değişir.

Taramalı elektron mikroskobu; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olarak üç temel kısımdan oluşmaktadır.

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilim uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.

Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Mikroskopta bir seferde 10 mm yüksekliğinde 9 mm çapında 4 adet numune incelenebilir. Numuneler genellikle inorganik ve organik olarak iki grupta toplanabilir. Ayrıca inorganik numuneler de metal ve metal olmayan şekilde iki

gruba ayrılabilir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapmadan incelenebilir. Ancak metal olmayan yalıtkan numunelerin yüzeyleri en fazla 20 nm mertebesinde iletkenliği sağlayan altın veya karbon ile kaplanması gerekmektedir. Karbon kaplama genellikle X-ışınları ile yapılacak analizlerde uygulanır. Yüksek çözünürlüğe ve kontrasta sahip numune görüntüsü elde etmek için, incelenecek numuneler metal olsa bile yüzeylerine altın kaplama işlemi uygulanmalıdır. Organik numunelerin incelenebilmesi için numunelerin yüksek vakuma dayanıklı olması gerekmektedir. Organik numuneler kurutulduktan ve altın kaplandıktan sonra düşük voltaj altında incelenebilir. Ancak hücre incelemesi yapılamamaktadır.

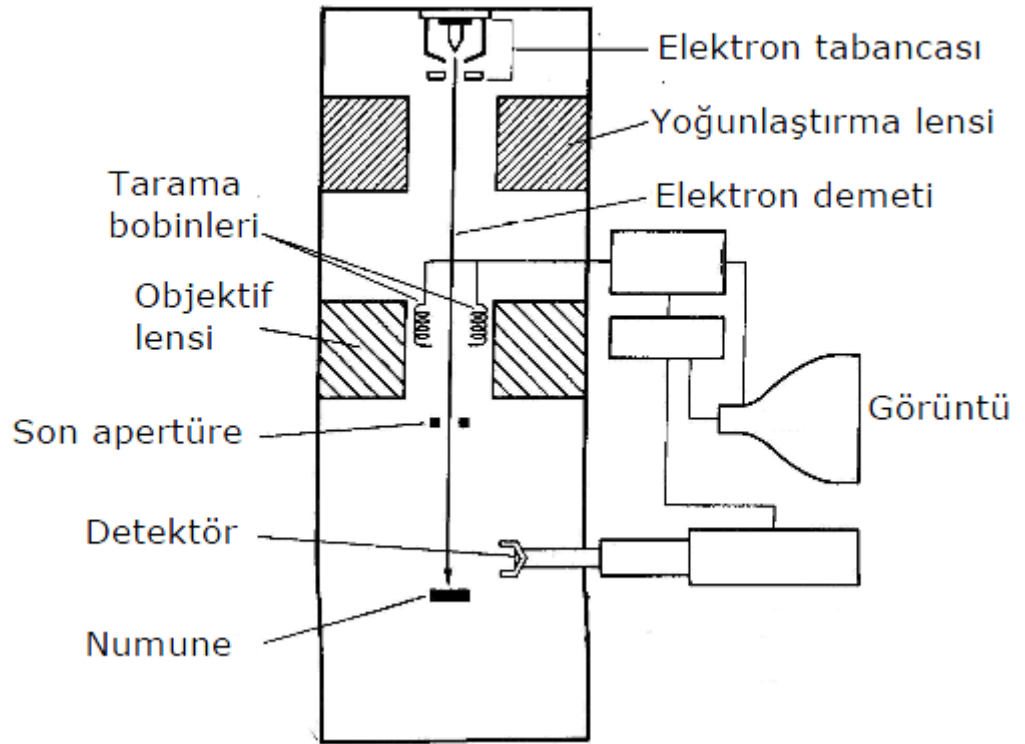
Taramalı elektron mikroskopunda incelenecek numunelerin her şeyden önce vakumda buharlaşmayan, katı halde, temiz, iletken yüzeyli olması gerekir. Numune yüzeyinde oluşabilecek buharlaşma mikroskopun kirlenmesine, ortamdaki gazın algılayıcıların üzerinde yoğunlaşması ile algılama duyarlılığının ve filament ömrünün azalmasına neden olur. Buharlaşan madde miktarının fazla olması durumunda ise vakum problemleri meydana gelir. Temizlik hem sağlıklı bir görüntü hem de vakum sisteminin temiz kalması için gereklidir. Elektron demetinin numunenin yüzeyini düzgün şekilde taraması gerekmektedir. Bu nedenle numune yüzeyinin düzgün olması gerekir.



**Resim 3.3.** SEM cihazı

Tipik bir Taramalı Elektron Mikroskopunun diyagramı aşağıda verilmiştir:

- Elektron Tabancası
- Saptırma Bobinleri
- Yoğunlaştırıcı EM lensler
- Vakum
- Detektör



**Resim 3.4.** Taramalı elektron mikroskopunun diyagramı

### **X-Ray Diffraction (XRD) cihazı**

XRD veya elektron kırınım yöntemlerinin mineralojik tanımlama prensipleri aynı olup, her bir kristalin maddenin kendisine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X ışınları veya elektronları karakteristik bir düzen içerisinde kırma esasına dayanır. X-ışınları difraktometresi ile yapılan ölçümler, kristal yapıya sahip bileşiklerin



üzerlerine farklı açılarda düşen ışınları kendilerine özgü bir şekilde kırarak yansıtma ilkesine dayanmaktadır.

Difraktometre kristalli yüzeylerdeki bilinmeyen boşluklara bilinen dalga boylarında ışınlar göndererek belirlemede kullanılır yada tersi durumlarda bilinen boşluklara sahip kristalli yapılara gönderilen ışının dalga boyunu belirlemede kullanılır.

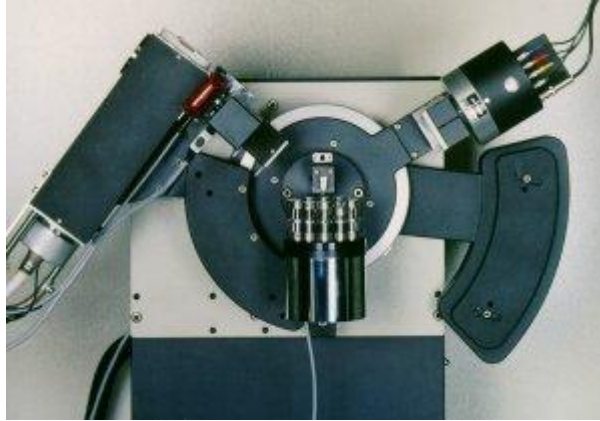
Difraktometrede genellikle monokromatik radyasyon kullanılarak ölçümlerin yapılması sağlanır. Ölçümler tek kristalli yada çok kristalli modellerde yapılır. Difraktometre, Bragg kanununa göre çalışır. Bir X-ışın demeti bir kristal yüzeyine  $\theta$  açısıyla çarptığında, bir kısım yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılır. Işın demetinin saçılmayan kısmı ikinci atom tabakasına ulaşır. Bu tabakada yine bir kısım saçılırken, geriye kalan kısım üçüncü tabakaya geçer. X-ışını kırınımı için; atom tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyuyla aynı olmalıdır, saçılma yapan merkezler çok düzgün ve tekrarlanır bir düzende bulunmalıdır.

X-ışını kırınımında kullanılan cihazlar beş ana parçadan meydana gelir. Bunlar; kaynak, gelen ışının dalga boyu aralığını ayıran bir düzenek, bir numune tutucu, bir ışın dedektörü veya transducer, bir sinyal işlemcisi ve okuma düzeneğidir.

Analitik difraksiyon çalışmalarında, kristalli numunelerin; ince, homojen, toz halleri temel alınır. 90  $\mu$  elekten geçirilerek toz haline getirilen numune, numune kabı içerisine konur ve cam bir lamelle numunenin üstü düzeltilir. Numune kabı numune odasına yerleştirilir. X-ışın tüpü devreye alınır. Ganyometre ile numunenin çeşitli açılarda hareket etmesi sağlanır. Böylece, çok sayıda küçük kristal mümkün olan her doğrultuya yönlendirilmektedir. Numune üzerinden X-ışınları geçtiğinde, önemli sayıda parçacık, Bragg yasasına göre, mümkün olan her doğrultuda yüzey boşluklarından yansır. Numuneler, ince duvarlı camlar yada selofan kapiler tüplerde X-ışınına maruz bırakılırlar. Difraktometrede, difraksiyona uğramış ışınların şiddeti, gaz içinde üretilen iyonlaşma yada katı içinde meydana gelen flüoresans ile ölçülür.

Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanılarak tanımlanması, çizgilerin  $\theta$  veya  $2\theta$  cinsinden pozisyonlarına ve bağıl şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı  $2\theta$  belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir; Bragg eşitliği yardımıyla bu d mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atom yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır. Elde edilen difraktogramlar, Uluslar arası Kırınım Verileri Merkezi indeks kayıtlarıyla karşılaştırılır. İndeks kartlarında; inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin, d mesafelerini ve bağıl çizgi şiddetlerini gösteren toz verileri yer almaktadır. Veriler en şiddetli çizginin d değerlerine göre sıralanmıştır. Muhtemel bileşikler ayrıldıktan sonra d aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre eleme yapılarak bilinmeyene yaklaşılr.

Kırınım çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımların kantitatif analizini yapmak mümkündür.



**Resim 3.5.** XRD' de ışını üreten sol üst başlık ile dedektör (sağ üst) birbirine V şeklinde bir açıyla bağlanmıştır. Bu açı değişebilmekte olup orta hazne örnek yüklemesi için kullanılmaktadır.

Fourier Transform devriminden sonra XRD makineleri de bayağı profesyonelleşmiştir. Önceleri her açıyı ayrı ayrı analizleyip toplu değer sunan makineler şimdi geniş açıları çok dar zamanda ve uygun çıktı ile verebilmektedir.

XRD'yi çok kullanışlı yapan şey kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasında yatmaktadır.

### **BET cihazı**

Adsorpsiyon ilkesine dayanan bu cihaz izotermeler yardımıyla maddenin gözenekliliği, gözenek boyut dağılımı, yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, katı yoğunluğu gibi maddenin özelliklerinin tanımlanması için kullanılır. Bilinen bu özelliklerle adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan maddeler tayin edilebilir ve bu maddeler endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. Su arıtma, baca gazı temizlenmesi, gaz maskeleri gibi yerlerde kullanılmaktadır.

Bu cihaz BET izotermi esas olarak çalışır. Özelliklerin belirlenmesinde değişik metodlar kullanılır. Gözenek boyut dağılımı (mezogözenek) için BJH metodu , DH metodu, Langmuir metodu ile yüzey analizi (mikrogözenek), mikrogözeneklilik analizi için V- t plot metot, Alfa metot, MP metot, Dubinin-Radushkevich(DR) Metodu, Dubinin-Astakhov (DA) Metodu, Horvath-Kawazoe (HK) Metodu, Saito-Foley(SF) Metodu, Fonksiyonel Yoğunluk Teorisi (DFT) Metodu ve Monte Carlo Simulation Metodu , yüzey alanı için multi point BET ve single point BET kullanılır. Cihaz iki ana kısımdan oluşmaktadır.

Bunlardan ilki degas ünitesidir. Numuneler safsızlıklardan arındırılmak için (su buharı, yağ gibi) vakum altında ısıtılır. Degas işleminden sonra analizin yapılacağı adsorpsiyon ünitesine alınır. Burada gaz katı numunelerle temas ettirilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilir. Adsorbant olarak genellikle yüksek saflıkta azot kullanılır. Adsorpsiyon işleminde soğutma yapılır. Soğutucu olarakta genellikle sıvı azot kullanılır. Yukarıdaki yöntemler yardımıyla numunenin özellikleri belirlenir.

### **XRF cihazı**

X ışını floresans analizi (XRF) her çeşit numunede, sıvı, katı ve toz farkı olmadan elemental analiz yapmak için kullanılan en iyi analitik tekniklerden birisidir. XRF

basit ve hızlı numune hazırlığıyla Berilyumdan (Be) Uranyuma (U) kadar olan element konsantrasyonlarını %100 ppm seviyesinin altında yüksek kesinlik ve doğruluk oranıyla vermektedir. X-ışınları Flöresans (XRF) spektroskopisi elementel kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Hızlı, duyarlı, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmadaki önemi daha da artmaktadır. X-ışınları flöresans tekniği, genel olarak foton-madde etkileşmesi sonucu meydana gelen karakteristik X-ışınları ve saçılma fotonlarının nicel ve nitel değerlendirilmesine bağlı olarak uygulanan bir tekniktir. XRF cihazları temel olarak 2 farklı ölçüm prensibi kullanırlar. EDXRF (Enerji Dağılımı XRF) olarak adlandırılan sistemler analiz edilen örnekten elde edilen X ışınlarının enerjisini hesaplayarak elementleri tayin ederken gelen ışınları da sayarak element miktarlarının belirlenmesini sağlarlar. Diğer XRF sistemi (WDXRF) ise örnekten elde edilen X ışınlarını önce özel kristallerde yansıttıktan sonra yansıma açılarını tespit ederek elementleri ve ışınları sayarak da miktarlarını belirler. Genel olarak EDXRF sistemlerinin hassasiyeti kullanılan dedektörün çözünürlüğüne, WDXRF sistemlerde ise hassasiyet, kullanılan X ışını tüpünün gücüne göre değişmektedir.



**Resim 3.6.** XRF cihazı

Bor (B) dan Uranyum (U) a kadar olan tüm elementleri, ppm seviyesinden %100 seviyesine konsantrasyon aralığında;

- Katı (mineral, metal, polimer),
- Sıvı (su, yağ, petrol ürünleri),
- İnce film ve preslenmiş toz gibi her formdaki numunede standart numune setine ihtiyaç duymadan kantitatif elementer analiz yapılabilir.

### **Deneysel analiz ölçümleri**

#### **XRD**

X-ışını Difraksiyon (XRD) analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker AXS D8 Advance model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 3 farklı tabakadan oluşan her bir numune için ölçümlerde Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partiküllerinin Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matriks içerisindeki dağılımının az veya çok olduğu 2θ açısıyla, 5-90° tarama aralığında, 2°/dk tarama hızında XRD analizleri yapılmıştır.

#### **SEM**

3 farklı tabakadan oluşan her bir film numunesinde tabakaların ayrı ayrı kalınlıklarının ve partikül boyutunun belirlenmesi ve bu değişimlerin gözlenmesi 1200° C kalsine edilmiş bu peletlerin 20-150 büyütmeyle SEM görüntüleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Leo 440 Computer Controlled Digital marka SEM cihazı kullanılarak fotoğrafları çekilmiştir.

#### **TGA**

Destek bileşimleri farklı olan 9 adet Rh/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diskin 25-1200 ° C sıcaklık aralığında, 10 ° C/dk ısıtma hızı ile TGA cihazını kullanarak termogravimetrik analizlerinin yapılması ODTÜ Merkez Laboratuvarı AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde yapılmıştır.

**DSC**

-196-830 ° C sıcaklık aralığında, 10 ° C/dk tarama hızında katı haldeki numunelerin her biri ısıtma, soğutma işlemlerine tabi tutularak minimum ve maksimum sıcaklık dayanım sıcaklık oranları, camsı geçiş sıcaklığı ve enerji değerleri UNİDO-ICHET AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde DSC analizleri ile belirlenmiştir.

**BET**

Numunelerin yüzey alanı ölçümü yapılmadan önce 300 ° C'de minimum 12 saat vakum altında ısıtılan, adsorpsiyon gazı olarak azot kullanılan, volumetrik ölçüm tekniğiyle çalışan BET cihazı ile numunelerin tanecikler arası boşluk çapı ve metrekare başına numune miktarının yüzey alanı UNİDO-ICHET AR-GE Eğitim ve Ölçme Merkezinde belirlenmiştir.

## 4. SONUÇLAR

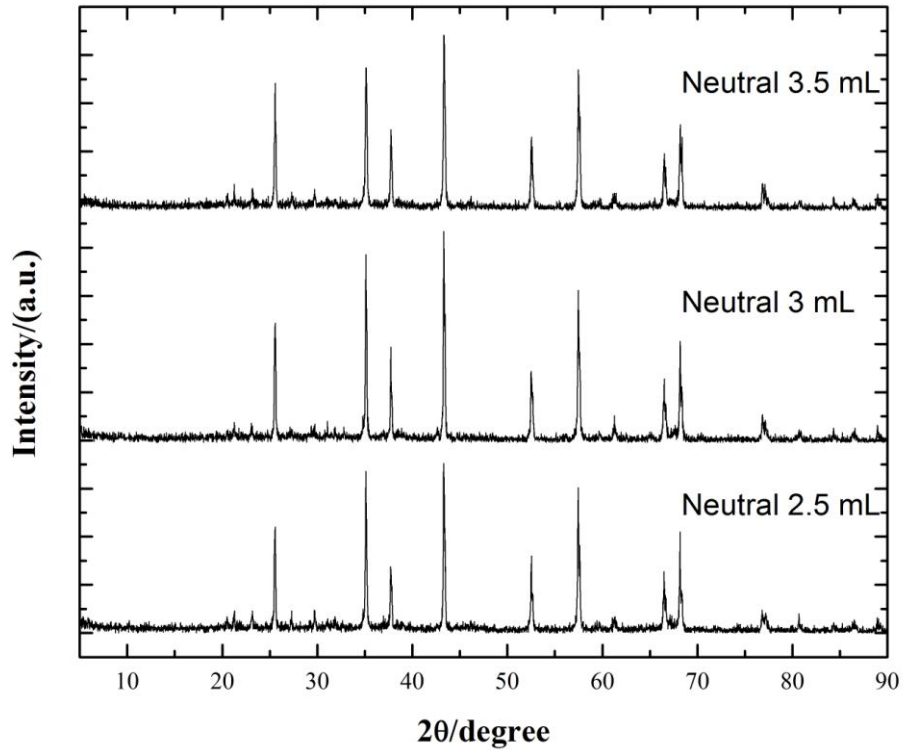
### 4.1. Nötr Alümina İçin Analiz Sonuçları

Nötr alümina içeren pelletlerin her biri için XRD, DSC, TGA, SEM ve BET analizleri yapıldı ve test sonuçları açıklamalarıyla birlikte ayrıntılı olarak verildi.

#### 4.1.1. Nötr alümina için XRD sonuçları

1200°C’de kalsine edilen Nötr alümina ve çeşitli oranlarda cam suyu içeren 3 farklı numunenin her birinin  $2\theta$  açısıyla çekilen XRD grafikleri Şekil 4.1.’ de ayrıntılı olarak verilmiştir. Her bir numune 3 farklı tabakadan oluşmaktadır. En alt tabaka  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ortadaki tabaka Rh/ $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ve en üst tabaka ise  $\text{SiO}_2$  ’den oluşmaktadır. Kalsine edilen bu numunelere yapılan XRD analizi sonucuna göre Şekil 4.1.’de görülen yapının Nepheline  $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$  ve Alümina oksit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  olduğu belirlenmiştir.

XRD’ de bileşikler konsantrasyonları ölçüsünde pik şiddeti verir. Çizelge 4.1. -4.2. - 4.3.’ de görüldüğü üzere 01,02 ve 03 kodlu nötr alümina içeren pelletlerin kristal sisteminin hexagonal olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.1.-4.2., Çizelge 4.3.-Çizelge 4.4., Çizelge 4.5.-Çizelge 4.6.’ da numunelerin kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.1. Nötr alümina içeren numunelerin XRD grafikleri

Çizelge 4.1. 01 kodlu nötr alümina içeren pelletin kristal sistemi

Bileşimin Numarası	PDF No	Bileşimin		Kristal Sistemi
		İsmi	Kapalı formül	
1	88-1231	Nepheline	Na(AlSiO <sub>4</sub> )	Hexagonal
2	81-1667	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal



**Çizelge 4.2.** 01 kodlu nötr alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri

Birim Hücre Parametreleri						Bravais Örgüsü	Z*
a	b	c	Alfa	beta	gama		
9.995	9.99500	24.797	90.000	90.000	120.000	Primitive	24
4.76000	4.76000	12.99300	90.000	90.000	120.000	Primitive	6

**Çizelge 4.3.** 02 kodlu nötr alümina içeren pelletin kristal sistemi

Bileşimin Numarası	PDF No	Bileşimin		Kristal Sistemi
		İsmi	Kapalı formül	
1	88-1231	Nepheline	Na(AlSiO <sub>4</sub> )	Hexagonal
2	81-1667	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal

**Çizelge 4.4.** 02 kodlu nötr alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri

Birim Hücre Parametreleri						Bravais Örgüsü	Z*
a	b	c	Alfa	beta	gama		
9.995	9.99500	24.797	90.000	90.000	120.000	Primitive	24
4.76000	4.76000	12.99300	90.000	90.000	120.000	Primitive	6

**Çizelge 4.5.** 03 kodlu nötr alümina içeren pelletin kristal sistemi

Bileşimin Numarası	PDF No	Bileşimin		Kristal Sistemi
		İsmi	Kapalı formül	
1	88-1231	Nepheline	Na(AlSiO <sub>4</sub> )	Hexagonal
2	81-1667	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal

**Çizelge 4.6.** 03 kodlu nötr alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri

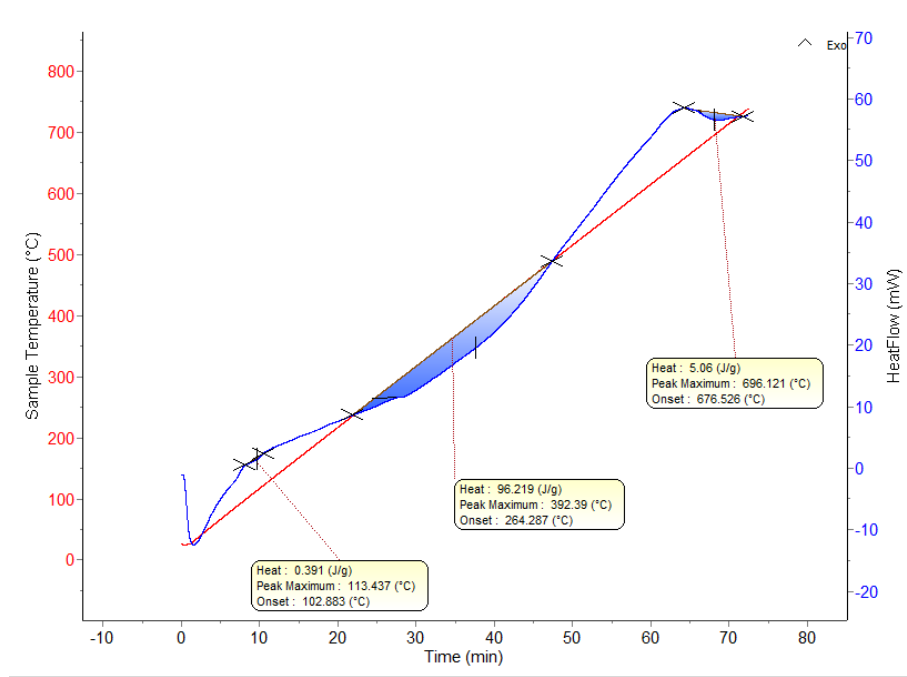
Birim Hücre Parametreleri						Bravais Örgüsü	Z*
a	b	c	Alfa	beta	gama		
9.995	9.99500	24.797	90.000	90.000	120.000	Primitive	24
4.76000	4.76000	12.99300	90.000	90.000	120.000	Primitive	6

#### 4.1.2. Nötr alümina için DSC sonuçları

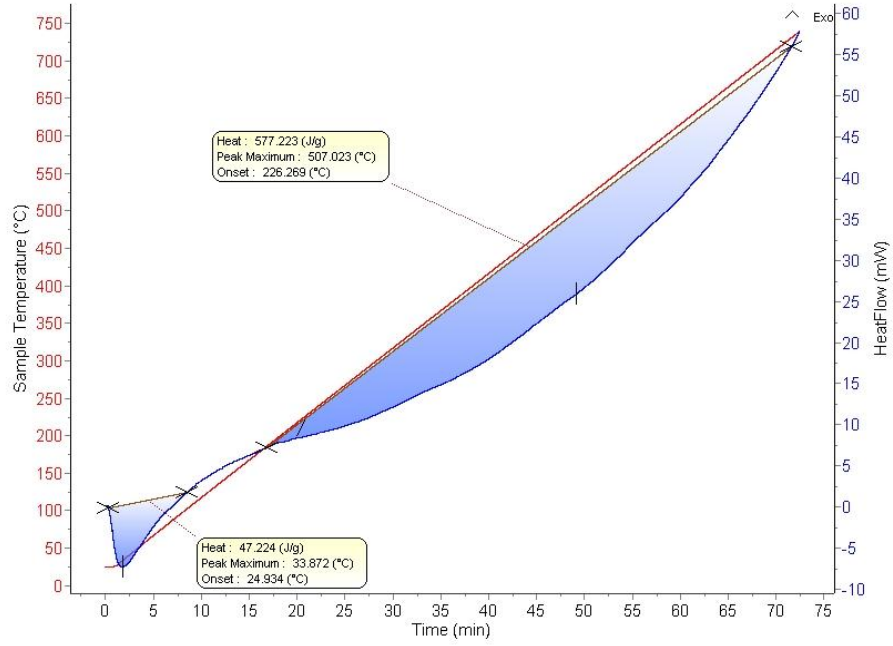
DSC analiz; parçanın ısıtılması, soğutulması ve eşsıcaklıkta tutulmasıyla oluşan enerji farklılıklarındaki değişimlerini analiz eder. Enerji farklılıklarıyla, numunede nicel olarak gözlenen hal değişimi ve de olduğu noktalarda sıcaklığın bulunmasına ve ayrıca erime sürecine bağlı olarak malzeme karakterizasyonuna, cam hal değişim ölçümlerini ve bunlar gibi çok sayıda karmaşık durumda kullanıcıya ölçme ve analiz etme olanağı sağlar. Katı haldeki numunelerin her biri ısıtma, soğutma işlemlerine tabi tutularak minimum ve maksimum sıcaklık dayanım sıcaklık oranları, camsı geçiş sıcaklığı ve enerji değerleri belirlenmiştir. (Bkz. Şekil 4.2., Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.).

750 °C'ye kadar ısıtılan DSC cihazının sonuçları incelendiğinde nötr alümina içeren 01,02,03 kodlu 3 farklı numunenin de endotermik yapıda olduğu gözlenmiştir. (Bkz. Şekil 4.2, Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.).

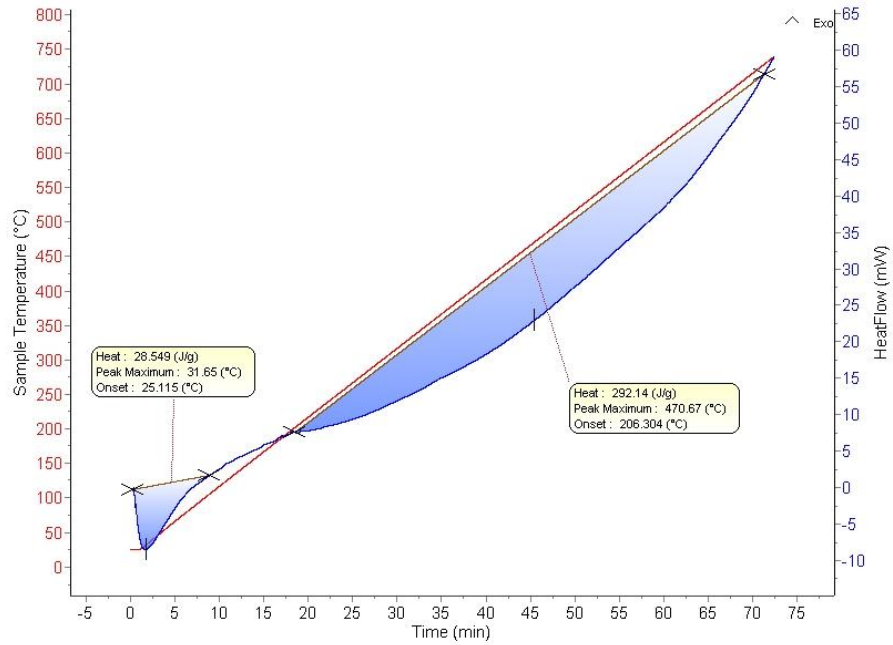
Şekil 4.2., Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'e bakıldığında belli sıcaklıktan sonra ortamdan ısı almaya ve enerji kaybı yaşanmaya başladığı gözlenmektedir.



**Şekil 4.2.** 01 kodlu nötr alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü



Şekil 4.3. 02 kodlu nötr alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü

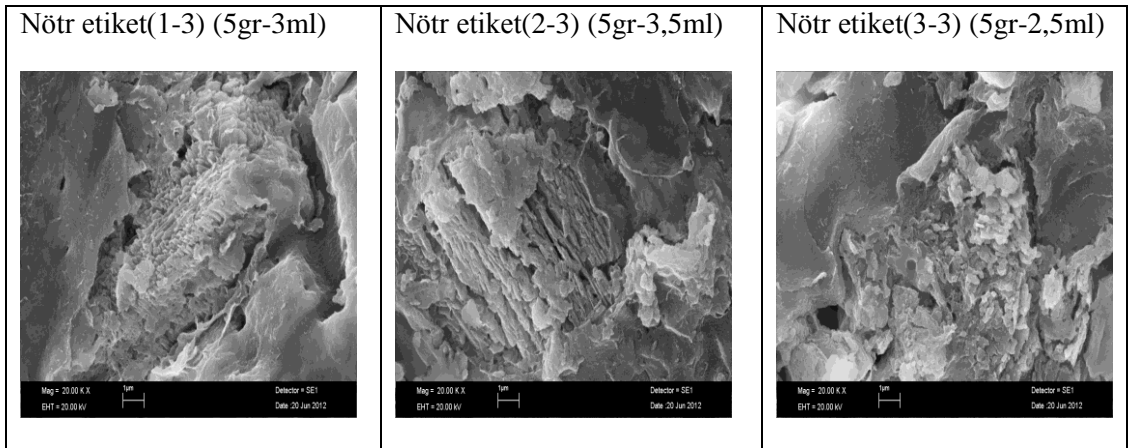


Şekil 4.4. 03 kodlu nötr alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü

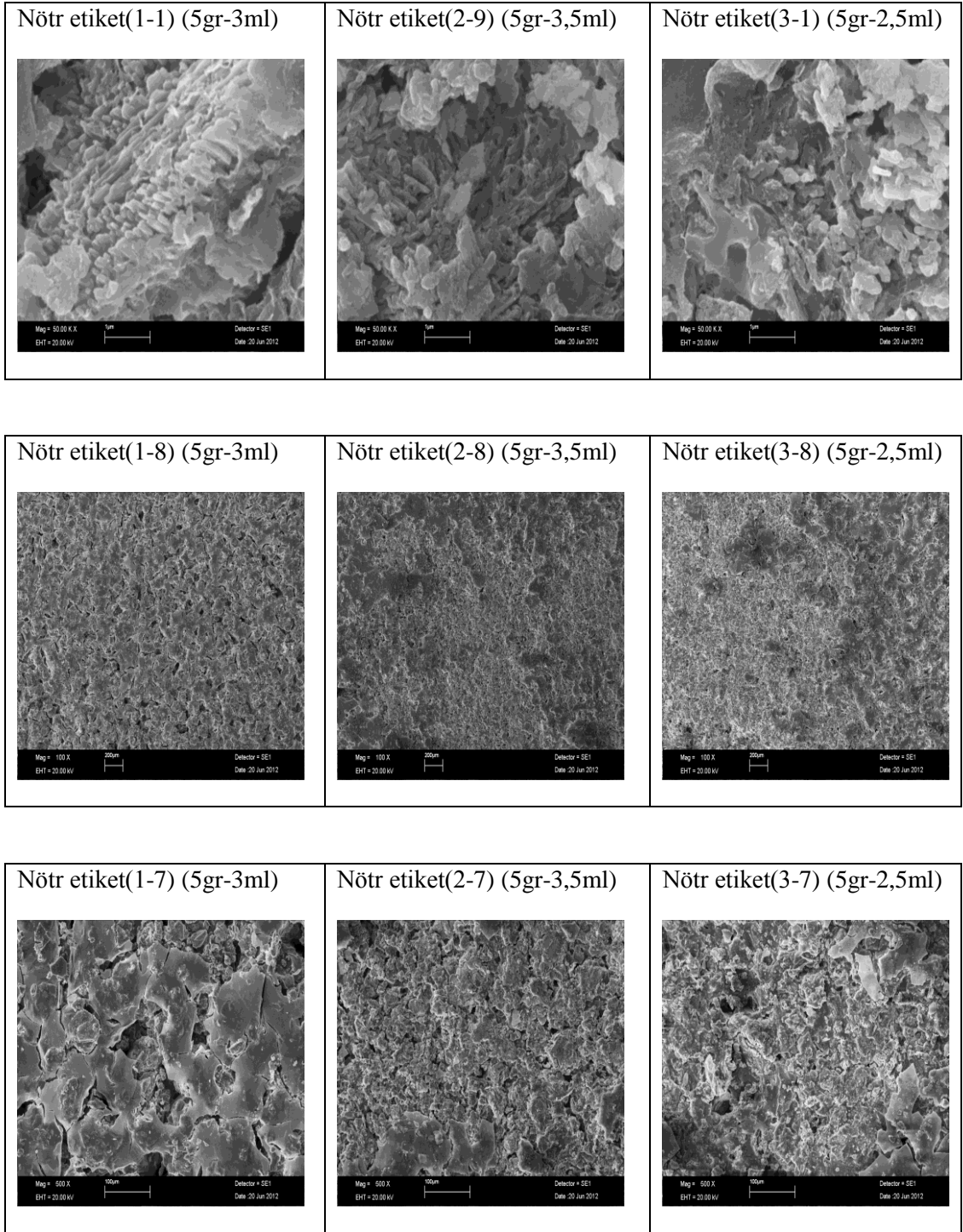
### 4.1.3. Nötr alümina için SEM sonuçları

SEM ile malzemelerin yüzey yapısı incelenir. 1200° C de kalsine edilen nötr alümina içeren pelletlerin Resim 4.1.'e kadar numaralanmış SEM görüntüleri verilmiştir. Resimler incelendiğinde nötr alümina içeren pelletlerin yüzey tabakalarında çatlaklıklar ve kalkmalar görülmektedir. Numunelerin yüzey ve yüzey altı yapılarına bakıldığında tanecik yapılarının dairesel olduğu ve camsı bir görüntüye sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca numunelerin çatlayan ve kalkan yüzey tabakası altında çubuksu yapıların olduğu görülmektedir. Nötr etiket(1-16, 2-16, 3,16) resimlerine bakıldığında taneciklerin homojen dağıldığı ve yüzeyin gözenekli olduğu gözlenmektedir.

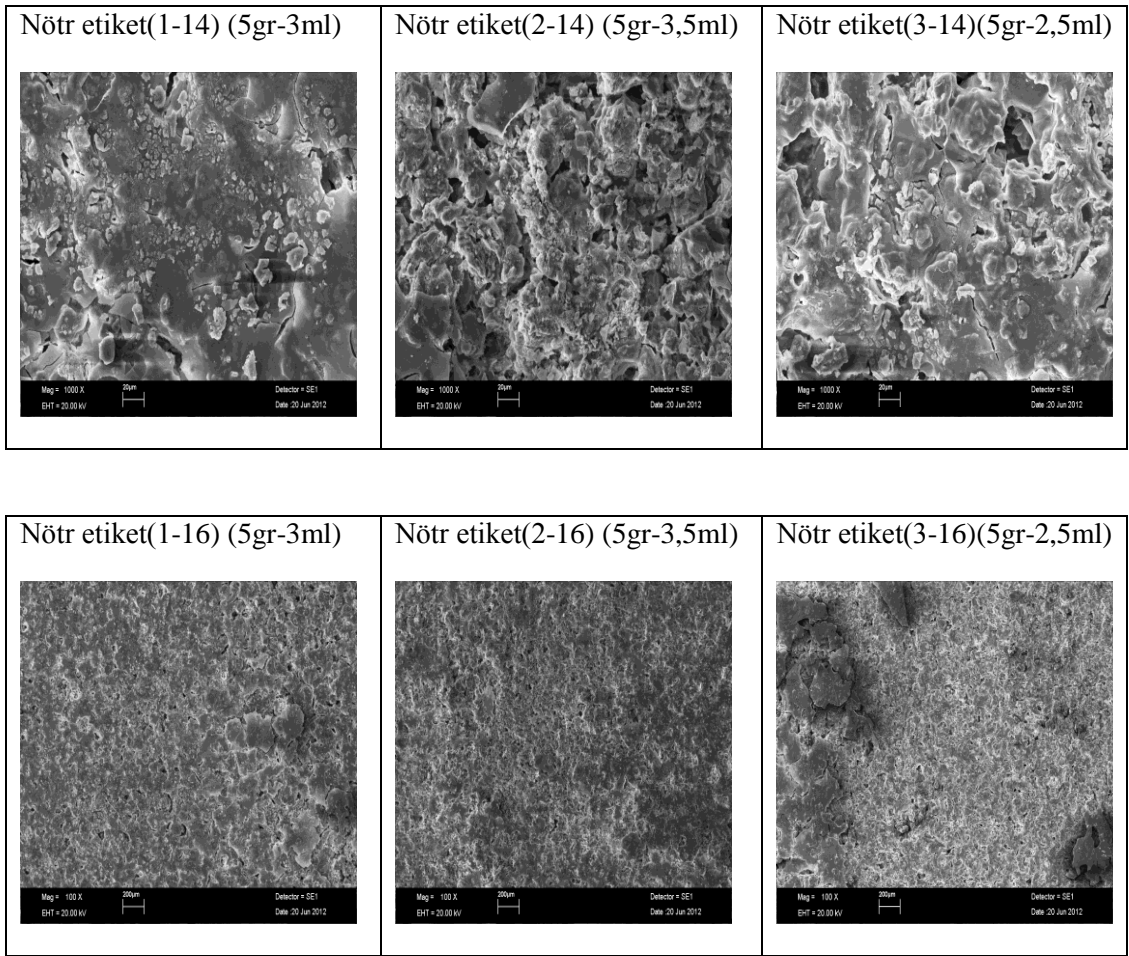
#### 4.1.3.1. Nötr alümina içeren pelletlerin numune için SEM görüntüleri



**Resim 4.1.** 01, 02, 03 kodlu nötr alümina içeren pelletlerin numune için SEM görüntüleri



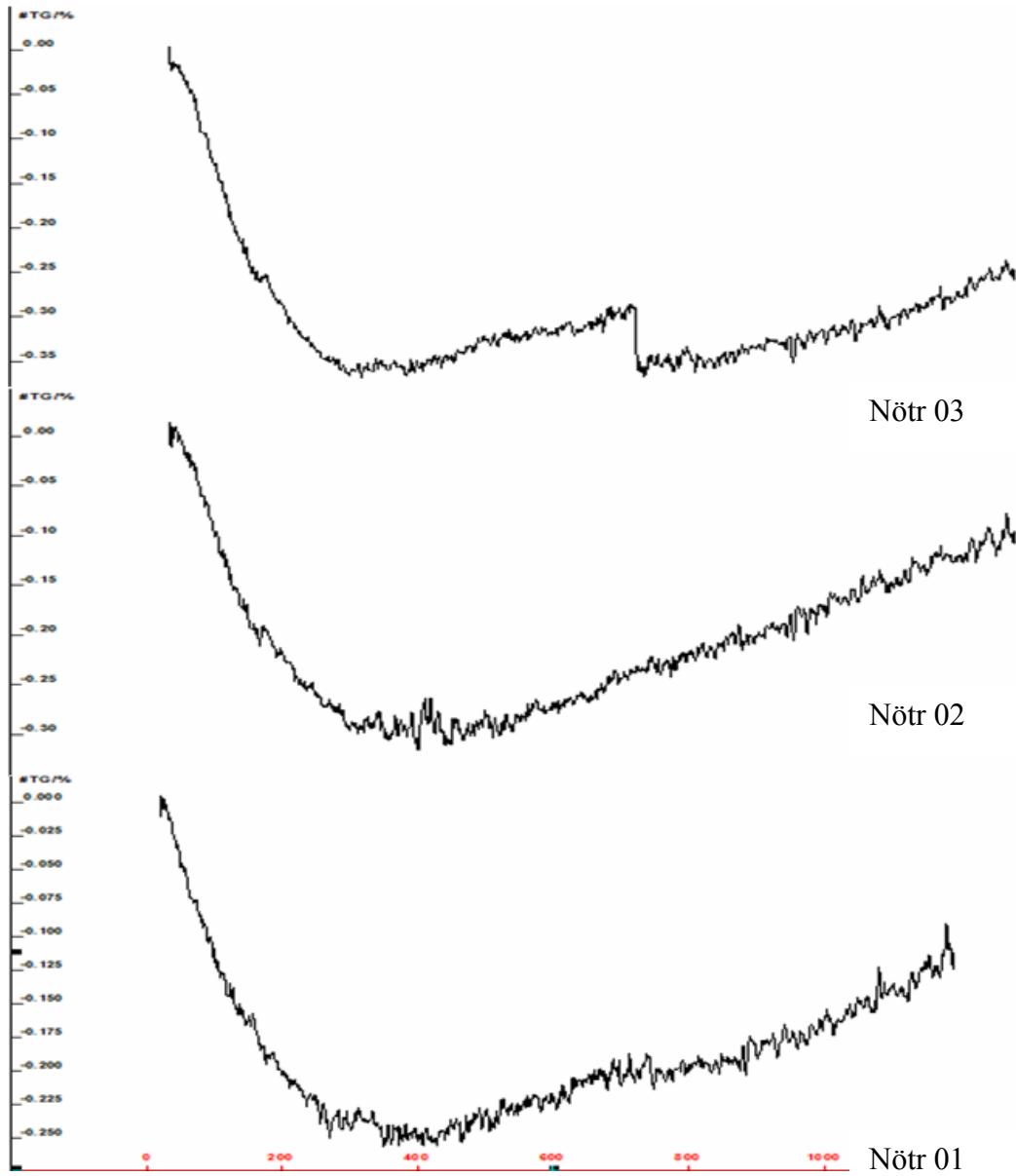
**Resim E4.1.** 01, 02, 03 kodlu nötr alümina içeren pelletlerin numune için SEM görüntüleri



**Resim E4.1.** 01, 02, 03 kodlu nötr alümina içeren pelletlerin numune için SEM görüntüleri

#### 4.1.4. Nötr alüminalar için TGA sonuçları

Kalsine edilen geliştirdiğimiz membranlar 1200°C'ye kadar ısıtılarak yapısındaki termal kararlılık incelenmiştir. Nötr alümina içeren numunelerin TGA grafikleri incelendiğinde ağırlık kaybının olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.5. Bazik alümina içeren numunelerin TGA termogramı

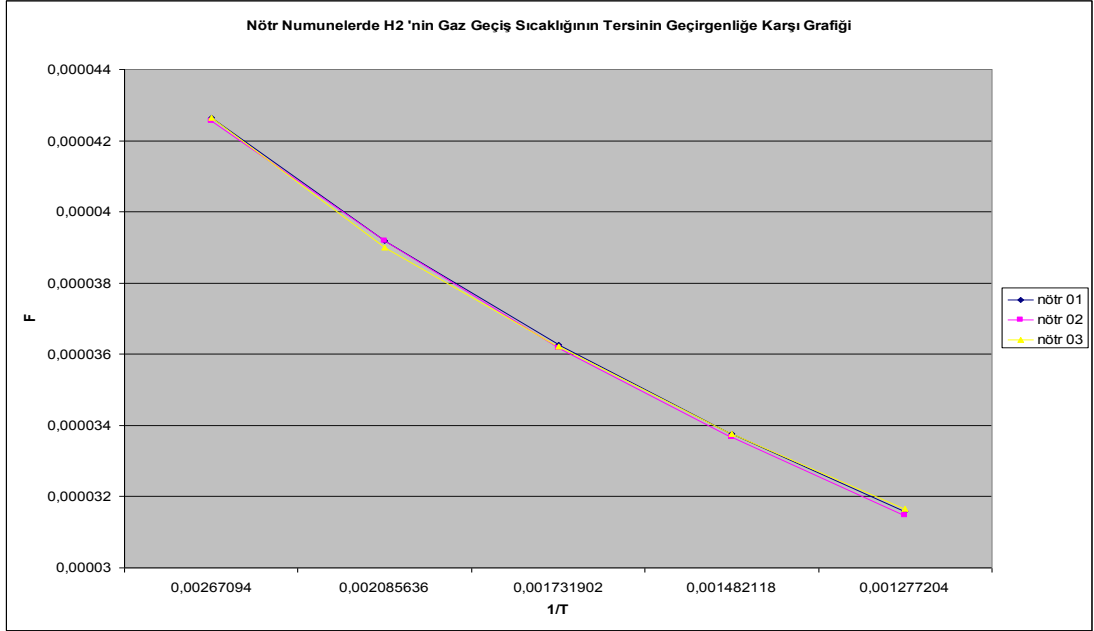
#### 4.1.5. Kaplanmış ve kaplanmamış nötr alümina içeren pelletlerde gaz geçirgenlik testleri

##### 4.1.5.1. Kaplanmamış nötr alümina içeren pelletlerin gaz geçirgenlik testleri

Kaplanmamış nötr alümina içeren 01, 02 ve 03 kodlu pelletlerin F-1/T ve F-delta(P) grafikleri incelendiğinde gaz geçirgenlik oranlarının birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Fakat resimler büyütülerek incelendiğinde nötr 03 kodlu numunenin geçirgenliğinin en iyi olduğu belirlenmiştir.

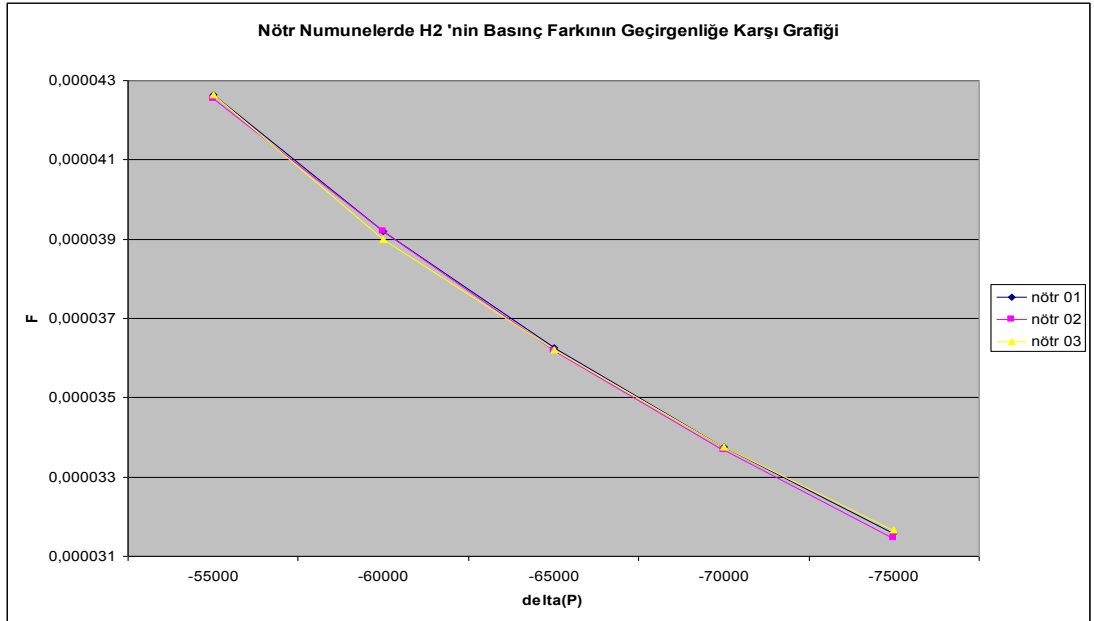


### F-1/T grafiği



Şekil 4.6. Nötr numunelerde H2 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

### F-delta(P) grafiği

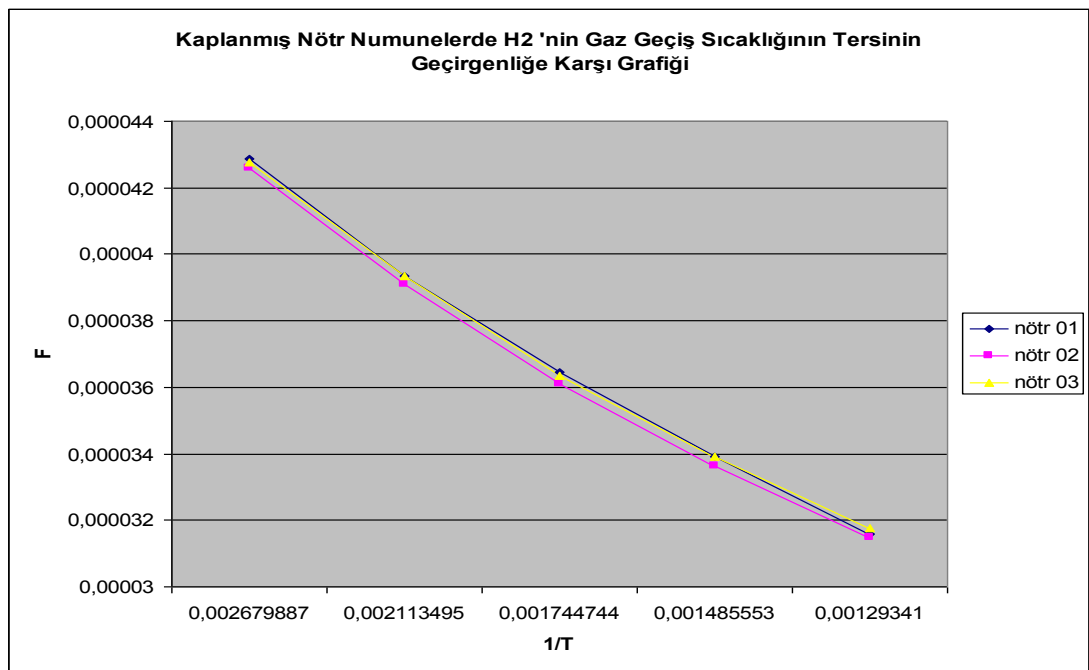


Şekil 4.7. Nötr numunelerde H2 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği

#### 4.1.5.2. Kaplanmış Nötr alümina içeren pelletlerin gaz geçirgenlik testi

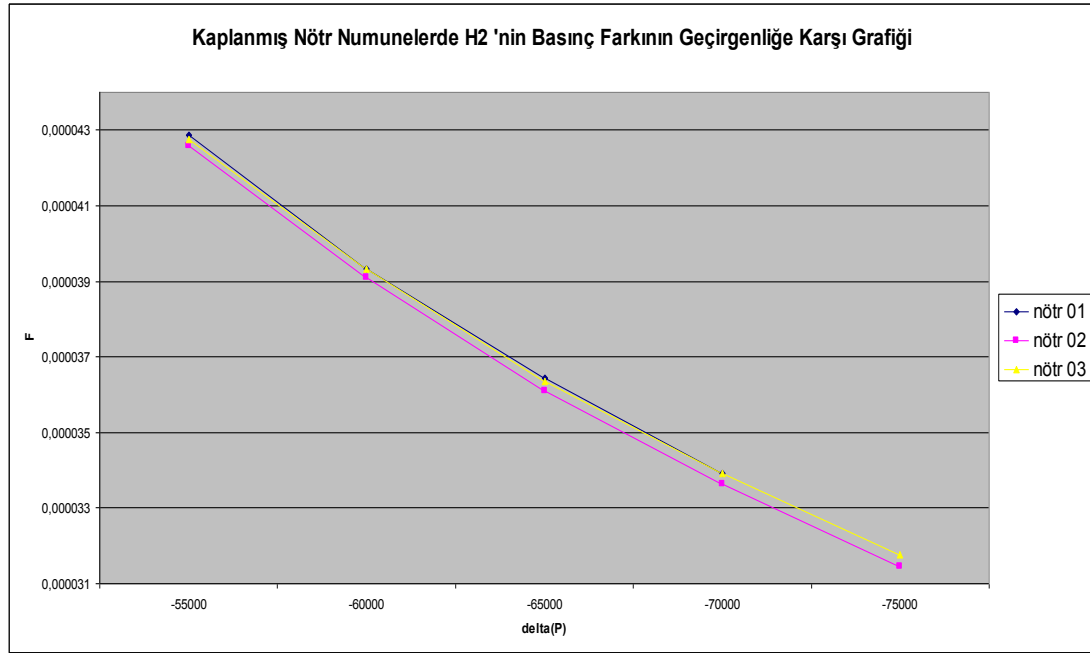
Silika sol ile kaplanmış nötr 01, nötr 02 ve nötr 03 kodlu numunelerin F-1/T ve F-delta(P) grafiklerinde nötr 01 ve nötr 03 kodlu numunelerinin gaz geçirgenliklerinin birbirine çok yakın olduğu fakat nötr 03 kodlu numunenin nötr 01 kodlu numuneden biraz daha iyi geçirgenliğe sahip olduğu gözlenmiştir.

#### F-1/T grafiği



**Şekil 4.8.** Nötr numunelerde H<sub>2</sub> 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

## F-delta(P) grafiği



**Şekil 4.9.** Nötr numunelerde H2 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği

## 4.2. Asidik Alümina İçin Analiz Sonuçları

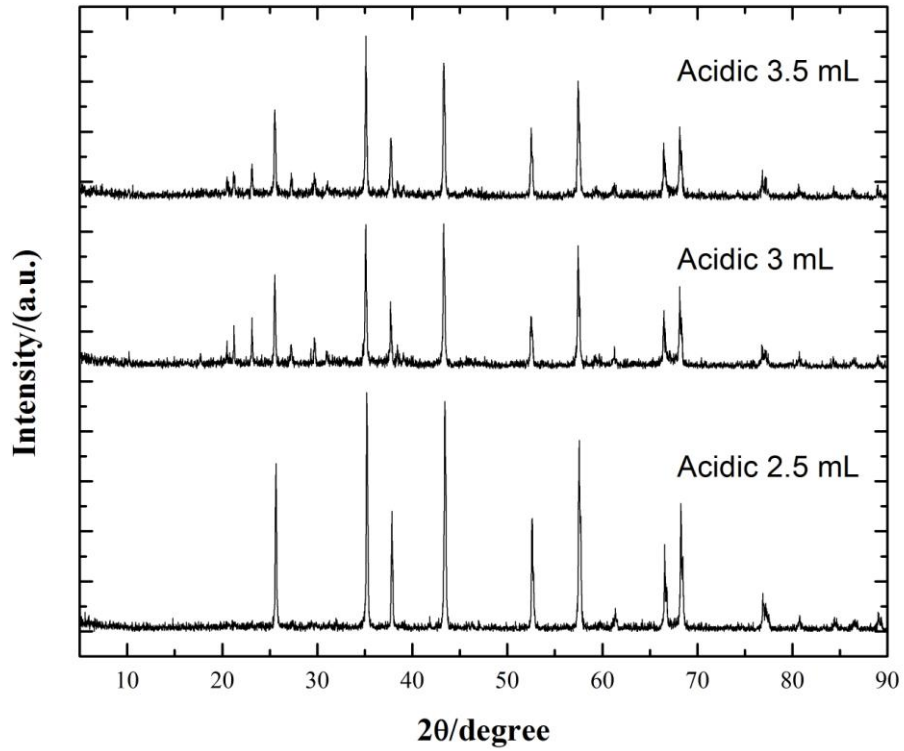
Asidik alümina içeren pelletlerin her biri için XRD, DSC, TGA, SEM ve BET analizleri yapıldı ve test sonuçları açıklamalarıyla birlikte ayrıntılı olarak verildi.

### 4.2.1. Asidik alümina için XRD sonuçları

Asidik alümina ve çeşitli oranlarda cam suyu içeren 3 farklı numunenin her birinin  $2\theta$  açısıyla çekilen XRD grafikleri Şekil 4.10' da ayrıntılı olarak verilmiştir.  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  kalsine edilen bu numunelere yapılan XRD analizi sonucuna göre Şekil 4.10' da 04 ve 05 kodlu asidik alümina içeren pelletlerde görülen yapının Nepheline  $\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$  ve Alümina oksit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  olduğu 06 kodlu asidik alümina içeren pelletin ise yapısında Alümina oksit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. - 4.8. - 4.9.' da görüldüğü üzere 04,05 ve 06 kodlu asidik alümina içeren pelletlerin kristal sisteminin hexagonal olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.7. Çizelge

4.8., Çizelge 4.9., Çizelge 4.10., Çizelge 4.11., Çizelge 4.12.’ de numunelerin kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



**Şekil 4.10.** Asidik alümina içeren numunelerin XRD grafikleri

**Çizelge 4.7.** 04 kodlu asidik alümina içeren pelletin kristal sistemi

Bileşimin Numarası	PDF No	Bileşimin		Kristal Sistemi
		İsmi	Kapalı formül	
1	88-1231	Nepheline	Na(AlSiO <sub>4</sub> )	Hexagonal
2	81-1667	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal

**Çizelge 4.8.** 04 kodlu asidik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri

Birim Hücre Parametreleri						Bravais Örgüsü	Z*
a	b	c	Alfa	beta	gama		
9.995	9.99500	24.797	90.000	90.000	120.000	Primitive	24
4.76000	4.76000	12.99300	90.000	90.000	120.000	Primitive	6

**Çizelge 4.9.** 05 kodlu asidik alümina içeren pelletin kristal sistemi

Bileşiğin Numarası	PDF No	Bileşiğin		Kristal Sistemi
		İsmi	Kapalı formül	
1	88-1231	Nepheline	Na(AlSiO <sub>4</sub> )	Hexagonal
2	81-1667	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal

**Çizelge 4.10.** 05 kodlu asidik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri

Birim Hücre Parametreleri						Bravais Örgüsü	Z*
a	b	c	Alfa	beta	gama		
9.995	9.99500	24.797	90.000	90.000	120.000	Primitive	24
4.76000	4.76000	12.99300	90.000	90.000	120.000	Primitive	6

**Çizelge 4.11.** 06 kodlu asidik alümina içeren pelletin kristal sistemi

Bileşimin Numarası	PDF No	Bileşimin		Kristal Sistemi
		İsmi	Kapalı formül	
1	81-1667	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal

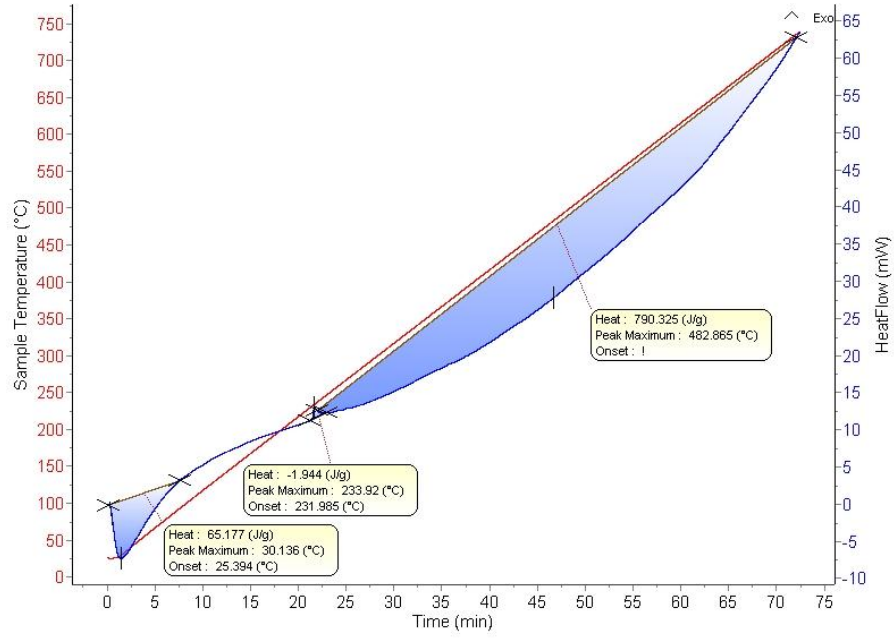
**Çizelge 4.12.** 06 kodlu asidik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri

Birim Hücre Parametreleri						Bravais Örgüsü	Z*
a	b	c	Alfa	beta	gama		
4.76000	4.76000	12.99300	90.000	90.000	120.000	Primitive	6

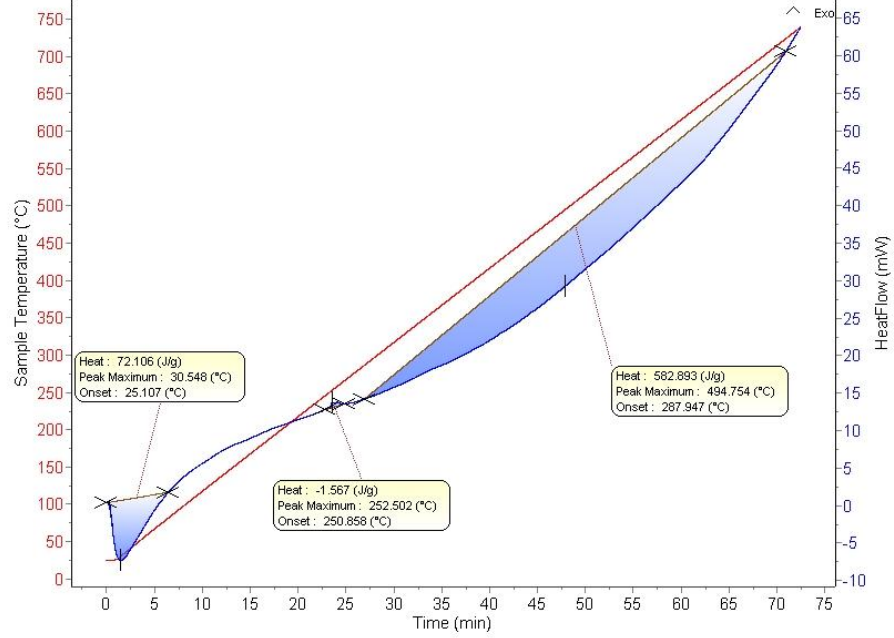
#### 4.2.2. Asidik alümina için DSC sonuçları

750 °C'ye kadar ısıtılan DSC cihazının sonuçları incelendiğinde asidik alümina içeren farklı cam suyu oranlarındaki 04,05,06 kodlu 3 farklı numunenin de endotermik yapıda olduğu gözlenmiştir. (Bkz. Şekil 4.11-Şekil4.13).

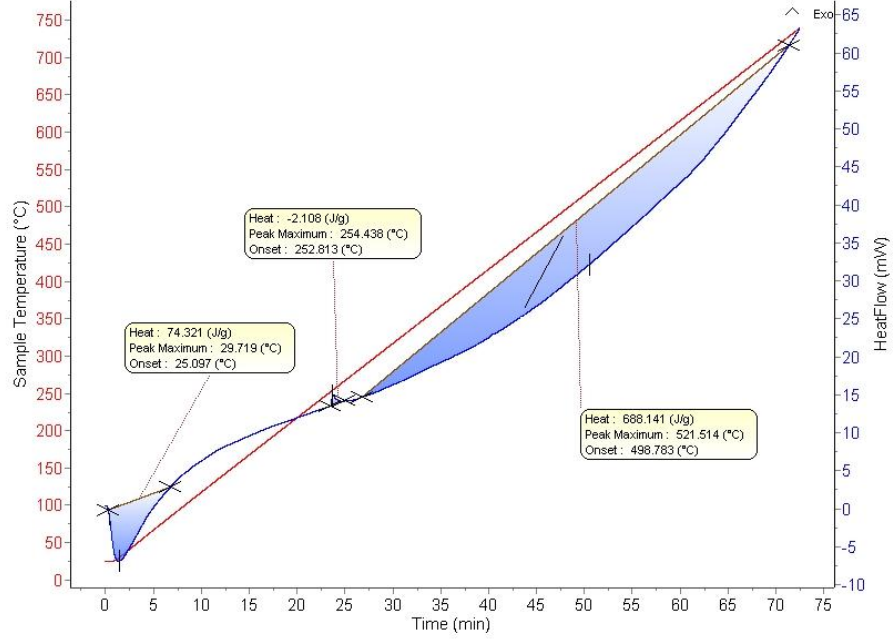
Şekil 4.11-4.12-4.13'e bakıldığında belli sıcaklıktan sonra ortamdan ısı almaya ve enerji kaybı yaşamaya başladığı gözlenmektedir. 3 numunenin de enerji kaybetmeye başladığı sıcaklığın birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.11. 04 kodlu asidik alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü



Şekil 4.12. 05 kodlu asidik alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü

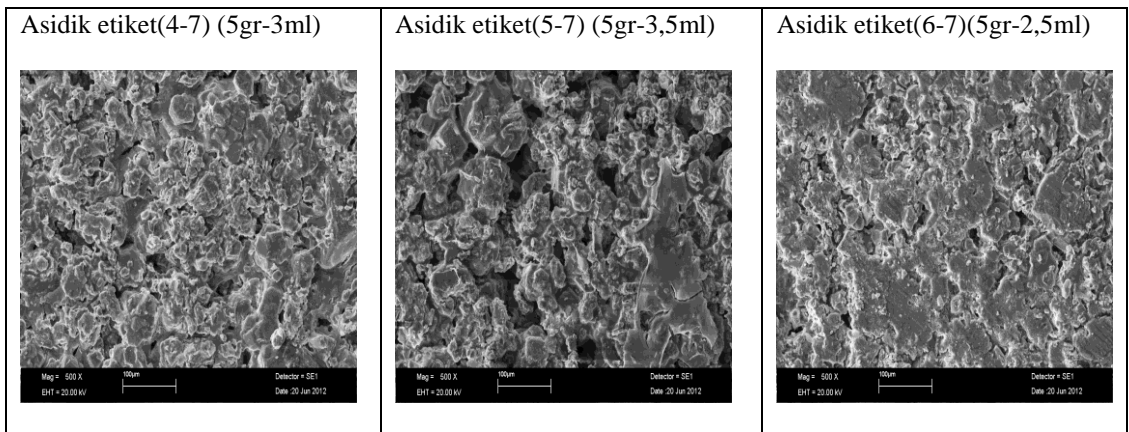
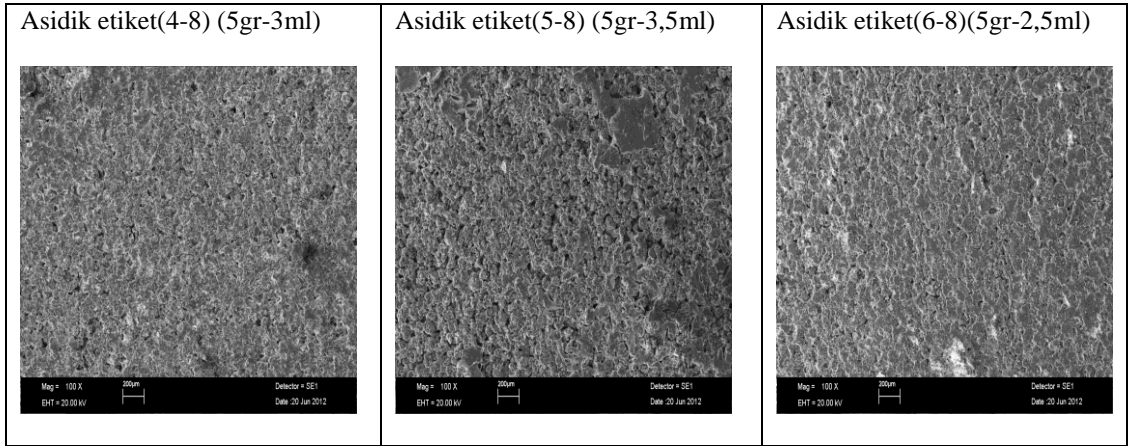
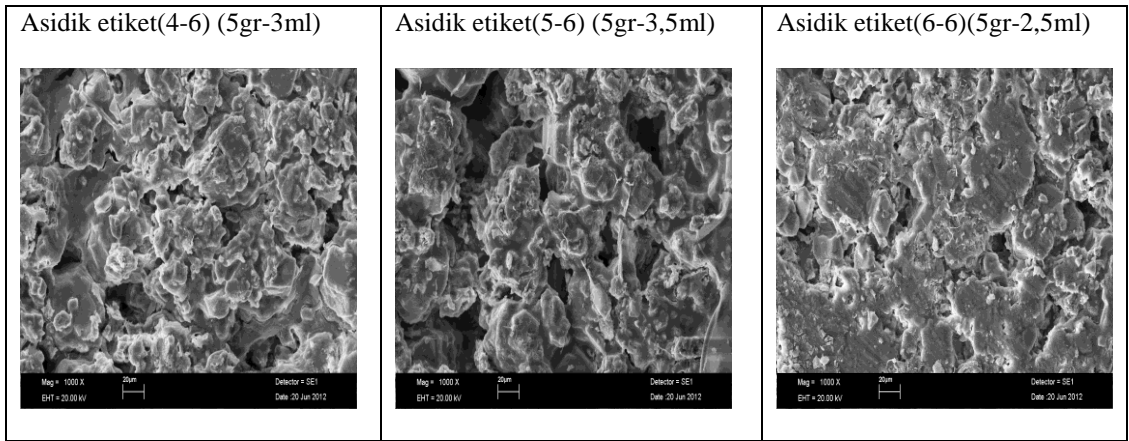


Şekil 4.13. 06 kodlu asidik alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü

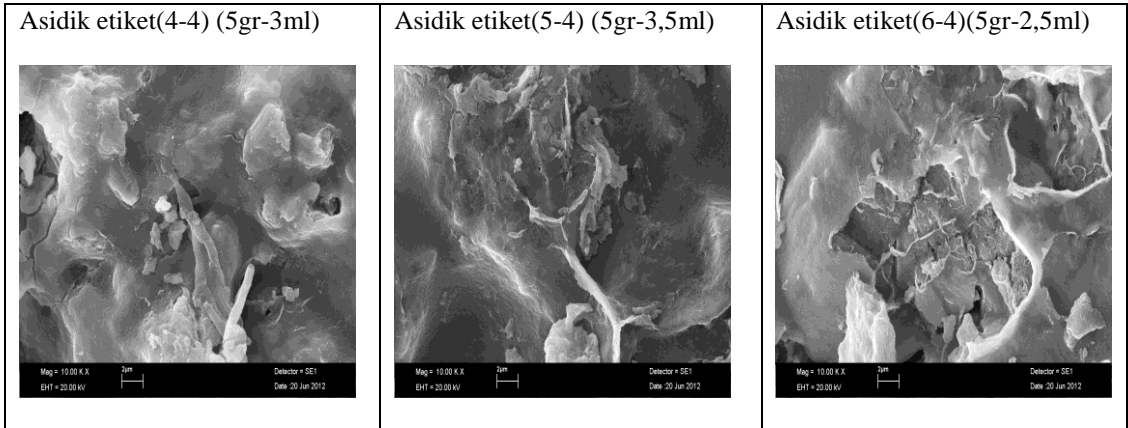
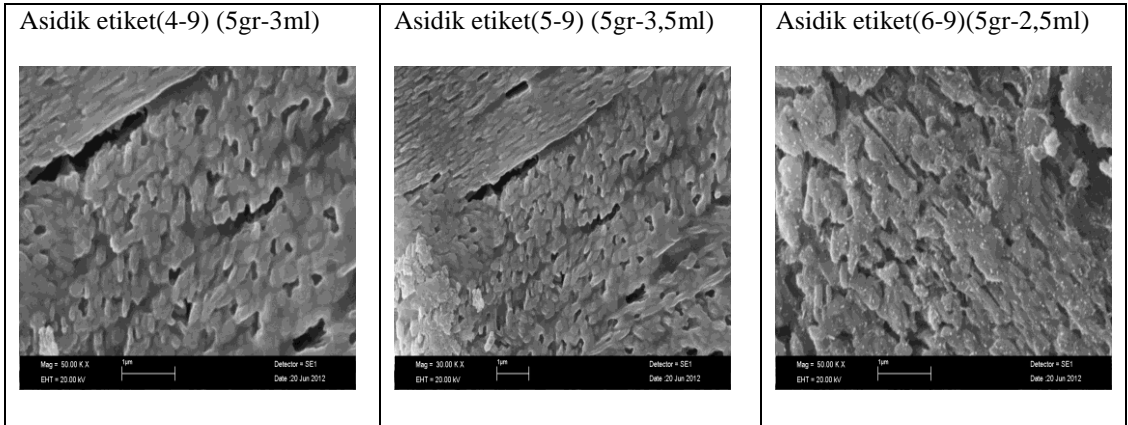
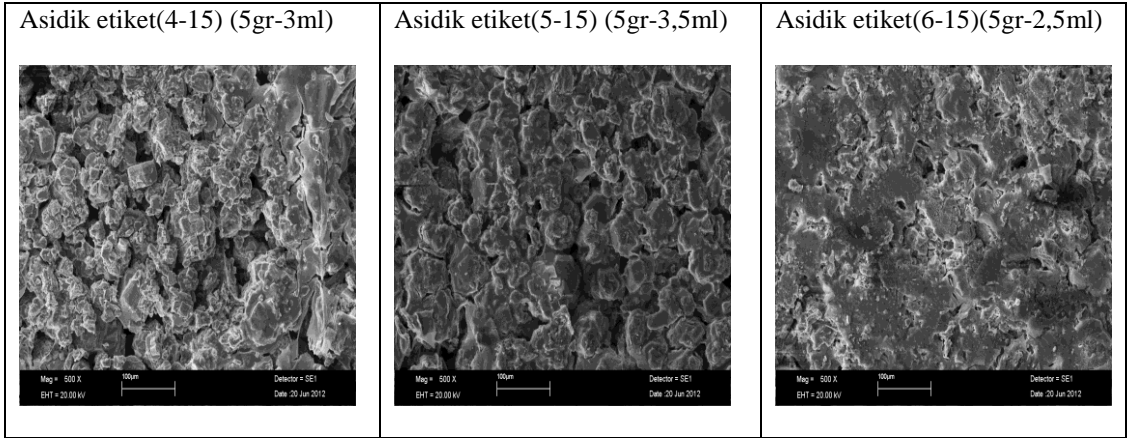
#### 4.2.3. Asidik alümina için SEM analizi sonuçları

SEM ile malzemelerin yüzey yapısı incelenir. 1200° C de kalsine edilen asidik alümina içeren pelletlerin Resim 4.4'e kadar numaralanmış SEM görüntüleri verilmiştir. Resimler incelendiğinde asidik alümina içeren pelletlerin yüzey tabakalarında çatlaklıklar ve kalkmalar görülmektedir. Yüzey tabakalarındaki çatlaklıklar ve kalkmaların nötr alüminalara göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Numunelerin yüzey ve yüzey altı yapılarına bakıldığında tanecik yapılarının köşegenimsi olduğu ve camsı bir görüntüye sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca numunelerin çatlayan ve kalkan yüzey tabakası altında çubuksu yapıların olduğu görülmektedir. Asidik etiket(Bkz. 4-8, 5-8, 6,8) resimlerine bakıldığında taneciklerin homojen dağıldığı ve yüzeyin gözenekli olduğu gözlenmektedir.





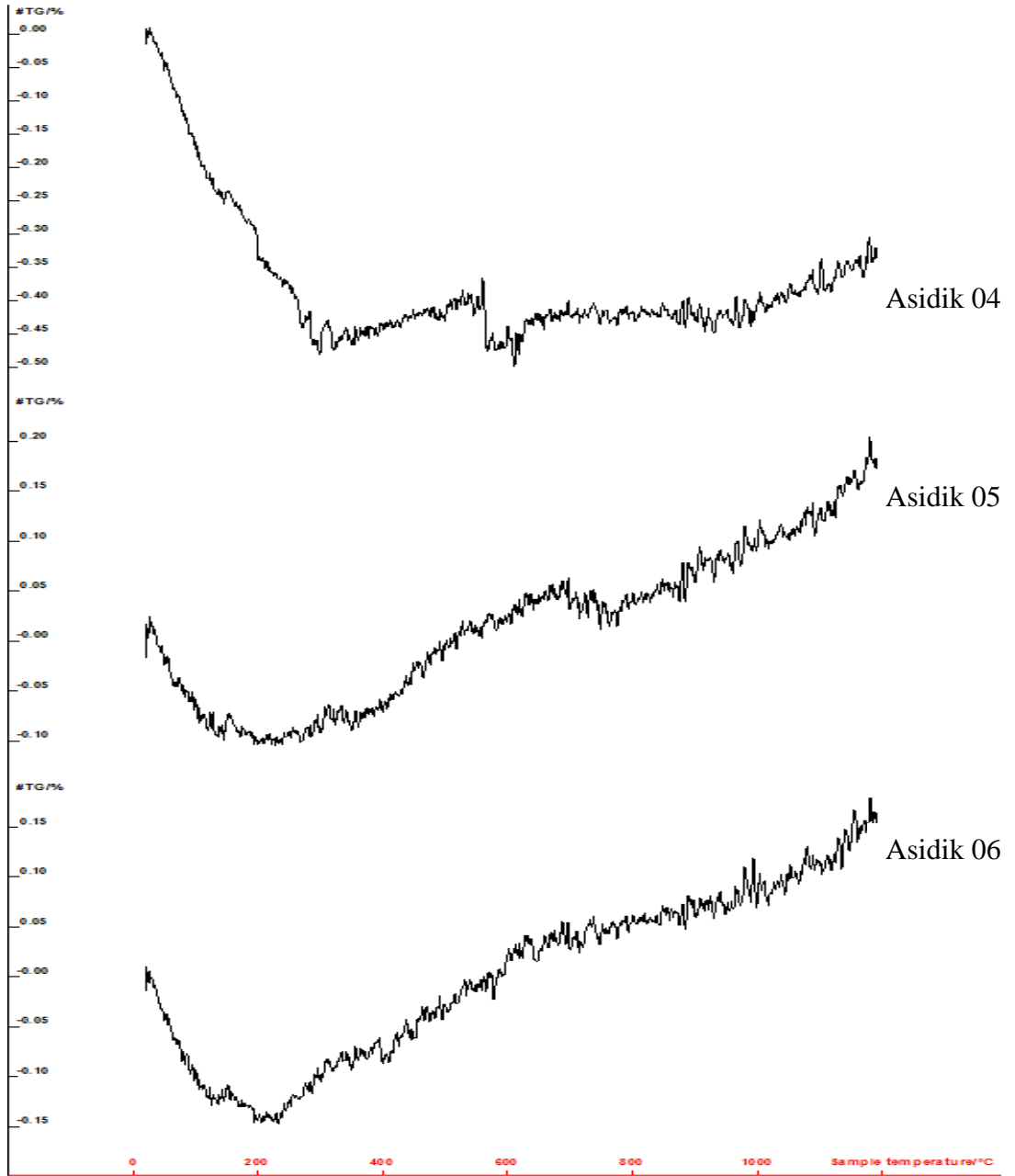
**Resim 4.2.** 04, 05, 06 kodlu asidik alümina içeren pelletlerin numune için SEM görüntüleri



**Resim E4.2.** 04, 05, 06 kodlu asidik alümina içeren pelletlerin numune için SEM görüntüleri

#### 4.2.4. Asidik alüminalar için TGA sonuçları

Asidik alümina içeren numuneler 1200°C'ye kadar ısıtılarak yapısındaki termal kararlılık incelenmiştir. Asidik alümina içeren numunelerin TGA grafikleri incelendiğinde kütle kaybının olmadığı gözlenmiştir.



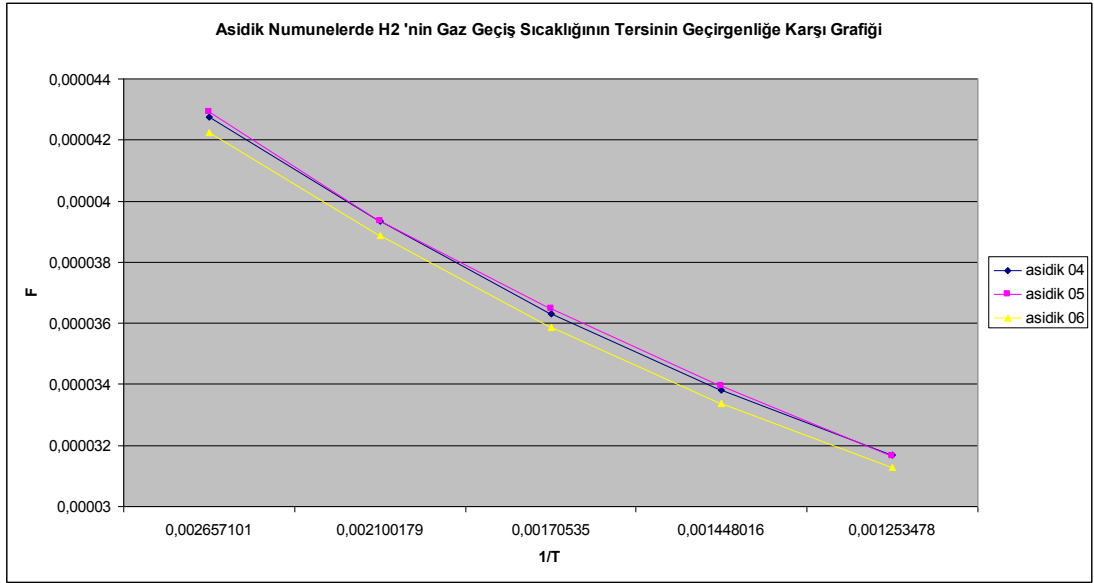
Şekil 4.14. Asidik alümina içeren numunelerin TGA termogramı

#### 4.2.5. Kaplanmış ve kaplanmamış asidik alümina içeren pelletlerde gaz geçirgenlik testleri

##### 4.2.5.1. Kaplanmamış asidik alümina içeren pelletlerin gaz geçirgenlik testleri

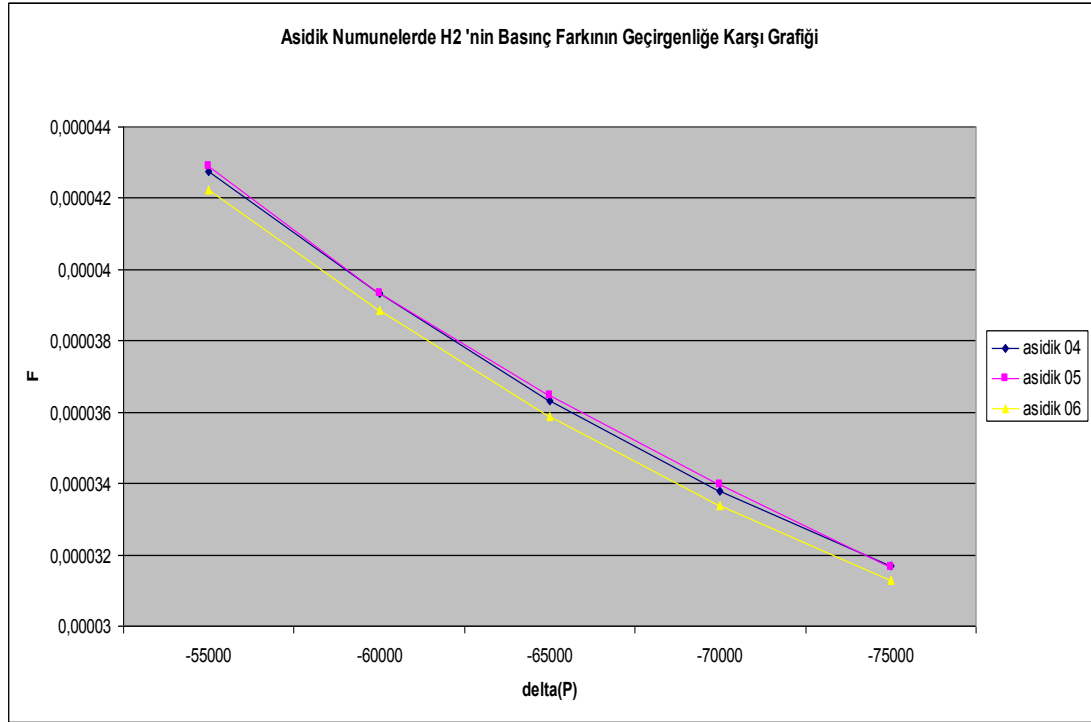
Kaplanmamış asidik alümina içeren 04,05 ve 06 kodlu pelletlerin H<sub>2</sub> gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı ve H<sub>2</sub>'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı (F-1/T ve F-delta(P)) grafikleri incelendiğinde gaz geçirgenlik oranlarının birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Fakat resimler büyütülerek incelendiğinde asidik 05 kodlu numunenin geçirgenliğinin en iyi olduğu belirlenmiştir.

##### F-1/T grafiği



**Şekil 4.15.** Asidik numunelerde H<sub>2</sub> 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

### F-delta(P) grafiği

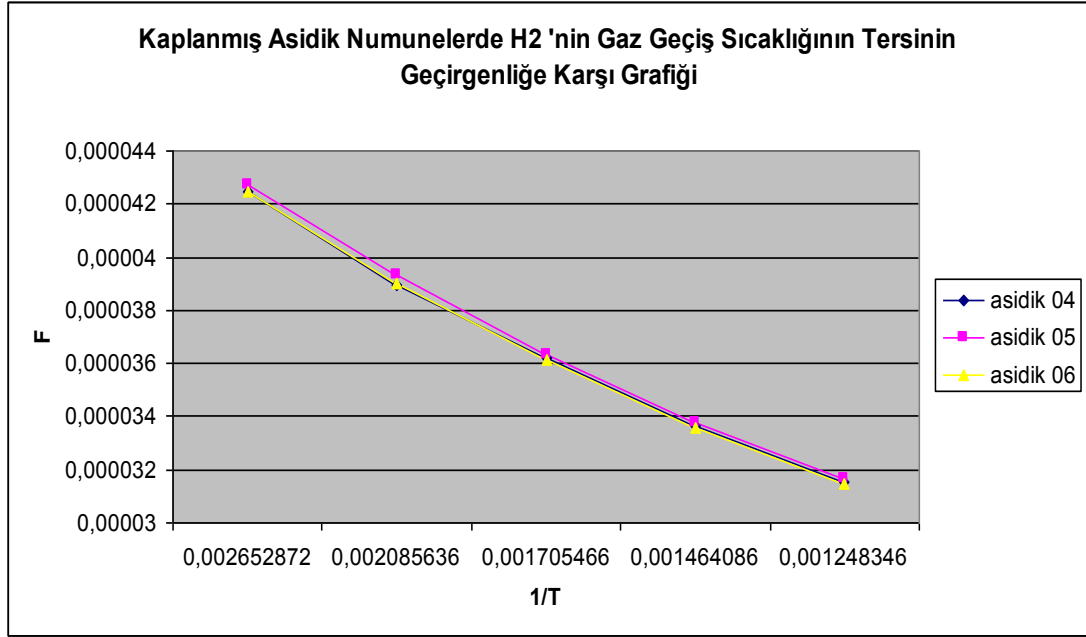


**Şekil 4.16.** Asidik numunelerde H2 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği

#### 4.2.5.2. Kaplanmış asidik alümina içeren pelletlerin gaz geçirgenlik testleri

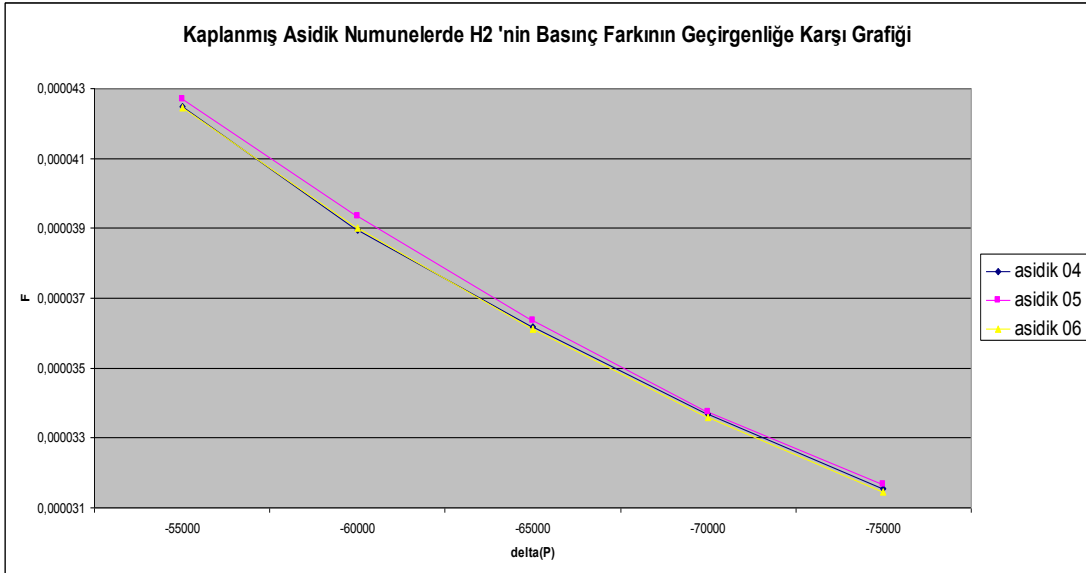
Silika sol ile kaplanmış asidik 04, asidik 05 ve asidik 06 kodlu numunelerin F-1/T ve F-delta(P) grafiklerinde asidik 05 ve asidik 06 kodlu numunelerinin gaz geçirgenliklerinin birbirine çok yakın olduğu fakat asidik 05 kodlu numunenin asidik 06 kodlu numuneden biraz daha iyi geçirgenliğe sahip olduğu gözlenmiştir.

### F-1/T grafiği



**şekil 4.17.** Asidik numunelerde H2 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçişgenliğe karşı grafiği

### F-delta(P) grafiği



**şekil 4.18.** Asidik numunelerde H2 'nin basınc farkının geçişgenliğe karşı grafiği

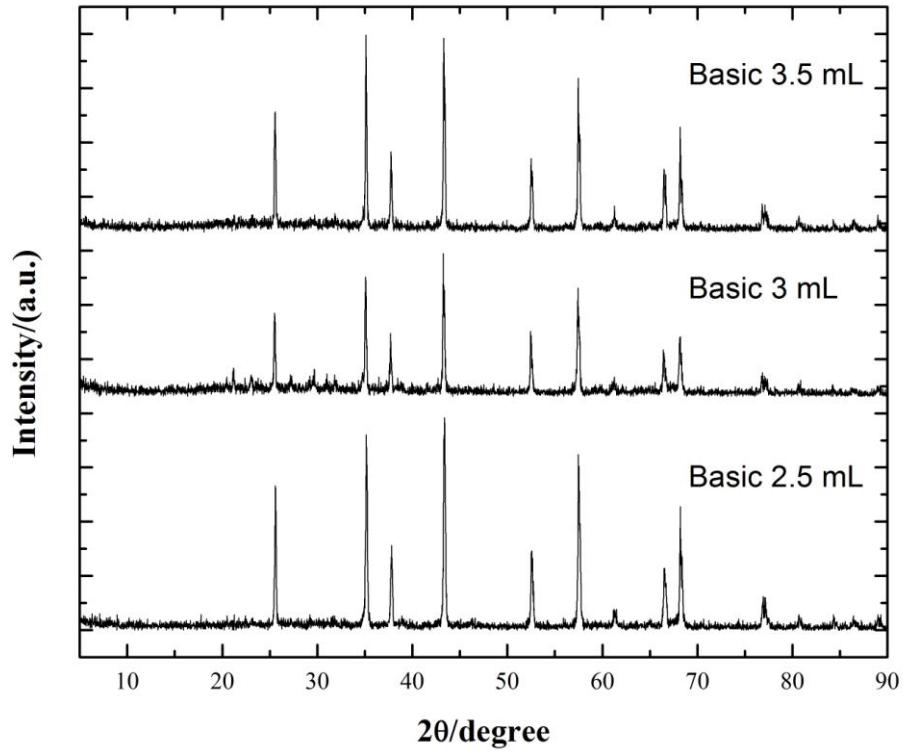
### 4.3. Bazık Alümina İçin Analiz Sonuçları

Bazık alümina içeren pelletlerin her biri için XRD, DSC, TGA, SEM ve BET analizleri yapıldı ve test sonuçları açıklamalarıyla birlikte ayrıntılı olarak verildi.

#### 4.3.1. Bazık alüminalar için XRD sonuçları

1200°C'de kalsine edilen Bazık alümina ve çeşitli oranlarda cam suyu içeren 3 farklı numunenin her birinin  $2\theta$  açısıyla çekilen XRD grafikleri Şekil 4.19.' da ayrıntılı olarak verilmiştir. XRD analizi yapılan bazık alümina ve farklı oranlarda cam suyu içeren her bir numunede en alt tabaka  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ortadaki tabaka Rh/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve en üst tabaka ise SiO<sub>2</sub> 'den oluşmaktadır. Kalsine edilen bu numunelere yapılan XRD analizi sonucuna göre Şekil 4.19' da 07 kodlu (basic 3ml) numunede görülen yapının Nepheline Na(AlSiO<sub>4</sub>) ve Alüminyum oksit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olduğu, 08 (basic 3,5ml) ve 09 (basic 2,5ml) kodlu numunelerde görülen yapının ise Alüminyum oksit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.13. - 4.14. - 4.15.' de görüldüğü üzere 07, 08 ve 09 kodlu bazık alümina içeren pelletlerin kristal sisteminin hexagonal olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.13.- Çizelge 4.14., Çizelge 4.15. - Çizelge 4.16., Çizelge 4.17. - Çizelge 4.18' de numunelerin kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.19. Bazık alümina içeren numunelerin XRD grafikleri

Çizelge 4.13. 07 kodlu bazık alümina içeren pelletin kristal sistemi

Bileşiğin Numarası	PDF No	Bileşiğin		Kristal Sistemi
		İsmi	Kapalı formül	
1	88-1231	Nepheline	Na(AlSiO <sub>4</sub> )	Hexagonal
2	81-1667	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal



**Çizelge 4.14.** 07 kodlu bazik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri

Birim Hücre Parametreleri						Bravais Örgüsü	Z*
a	b	c	Alfa	beta	gama		
9.995	9.99500	24.797	90.000	90.000	120.000	Primitive	24
4.76000	4.76000	12.99300	90.000	90.000	120.000	Primitive	6

**Çizelge 4.15.** 08 kodlu bazik alümina içeren pelletin kristal sistemi

Bileşiğin Numarası	PDF No	Bileşiğin		Kristal Sistemi
		İsmi	Kapalı formül	
1	81-1667	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal

**Çizelge 4.16.** 08 kodlu bazik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri

Birim Hücre Parametreleri						Bravais Örgüsü	Z*
a	b	c	Alfa	beta	gama		
4.76000	4.76000	12.99300	90.000	90.000	120.000	Primitive	6

**Çizelge 4.17.** 09 kodlu nötr alümina içeren pelletin kristal sistemi

Bileşiğin Numarası	PDF No	Bileşiğin		Kristal Sistemi
		İsmi	Kapalı formül	
1	81-1667	Aluminum Oxide	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal

**Çizelge 4.18.** 09 kodlu bazik alümina içeren pelletin birim hücre parametreleri

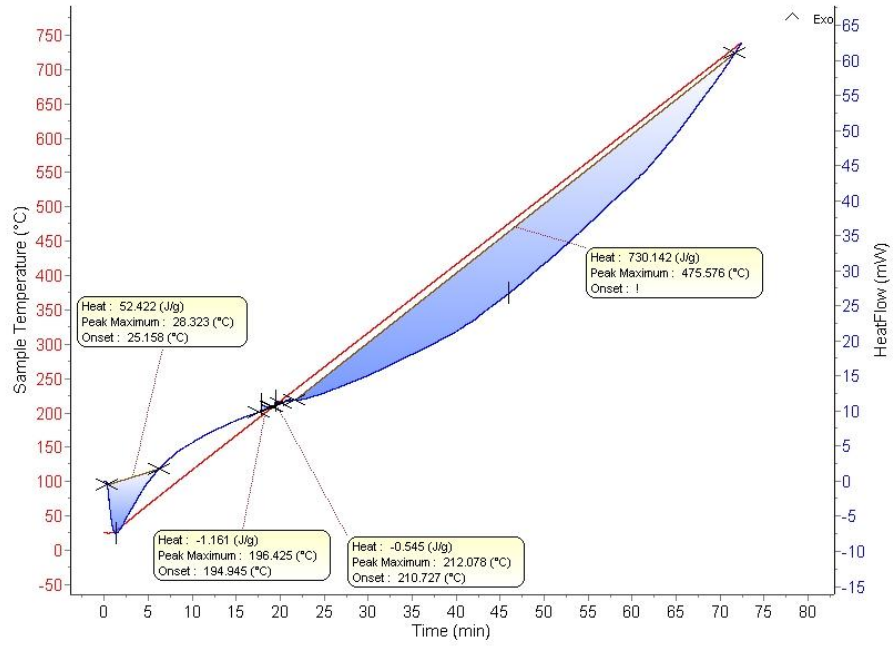
Birim Hücre Parametreleri						Bravais Örgüsü	Z*
a	b	c	Alfa	beta	gama		
4.76000	4.76000	12.99300	90.000	90.000	120.000	Primitive	6

#### 4.3.2. Bazik alüminalar için DSC sonuçları

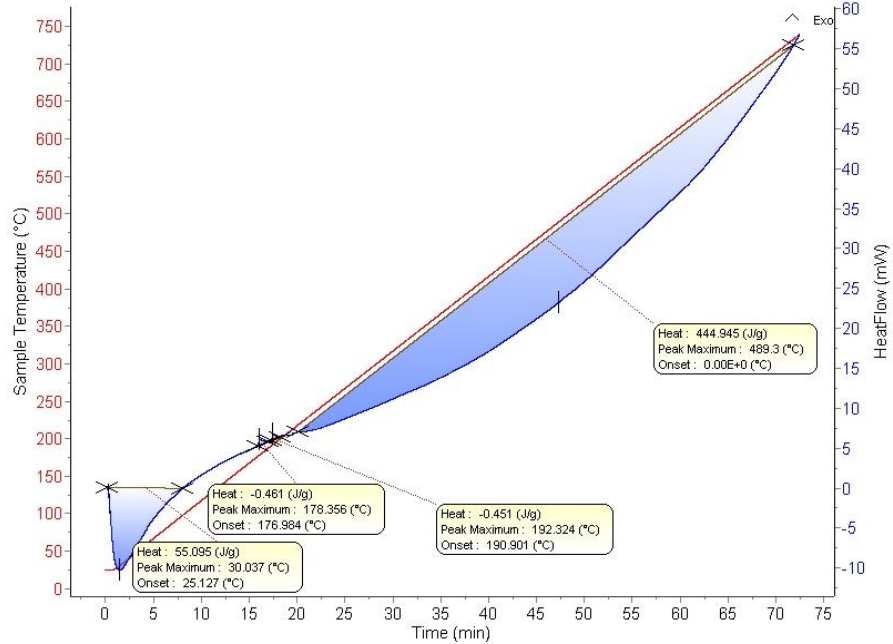
Katı haldeki numunelerin her biri ısıtma, soğutma işlemlerine tabi tutularak minimum ve maksimum sıcaklık dayanım sıcaklık oranları, camsı geçiş sıcaklığı ve enerji değerleri belirlenmiştir. (Bkz. Şekil 4.20.-Şekil 4.22.).

750 °C'ye kadar ısıtılan DSC cihazının sonuçları incelendiğinde bazik alümina içeren 07, 08, 09 kodlu 3 farklı numunenin de endotermik yapıda olduğu gözlenmiştir. (Bkz. Şekil 4.20.-Şekil4.22.).

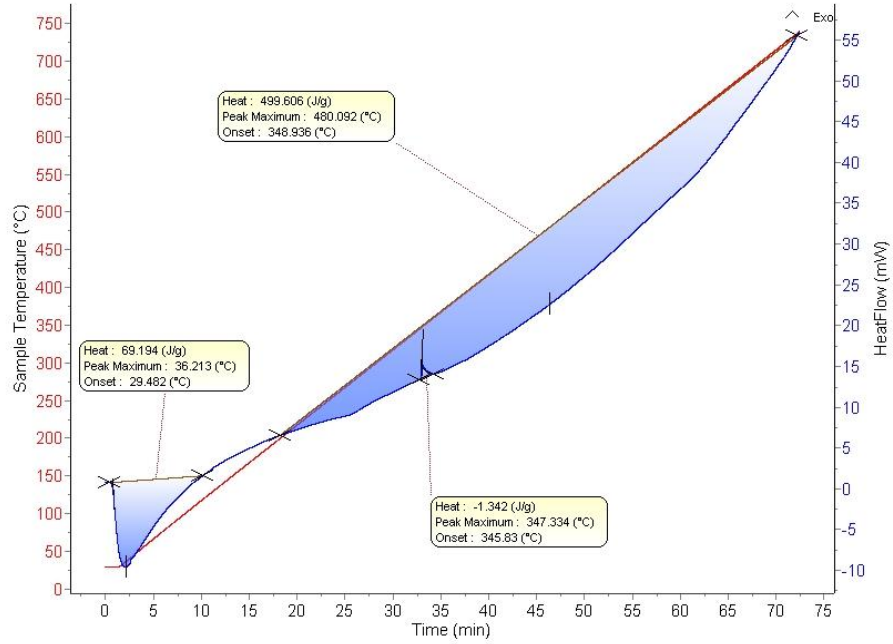
Şekil 4.20. – 4.21. – 4.22.'ye bakıldığında belli sıcaklıktan sonra ortamdaki ısı almaya ve enerji kaybı yaşanmaya başladığı gözlenmektedir. Bazik alümina içeren bu 3 farklı numunenin de enerji kaybetmeye başladığı sıcaklıkların birbirine yakın olduğu gözlenmiştir .



Şekil 4.20. 07 kodlu bazık alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü



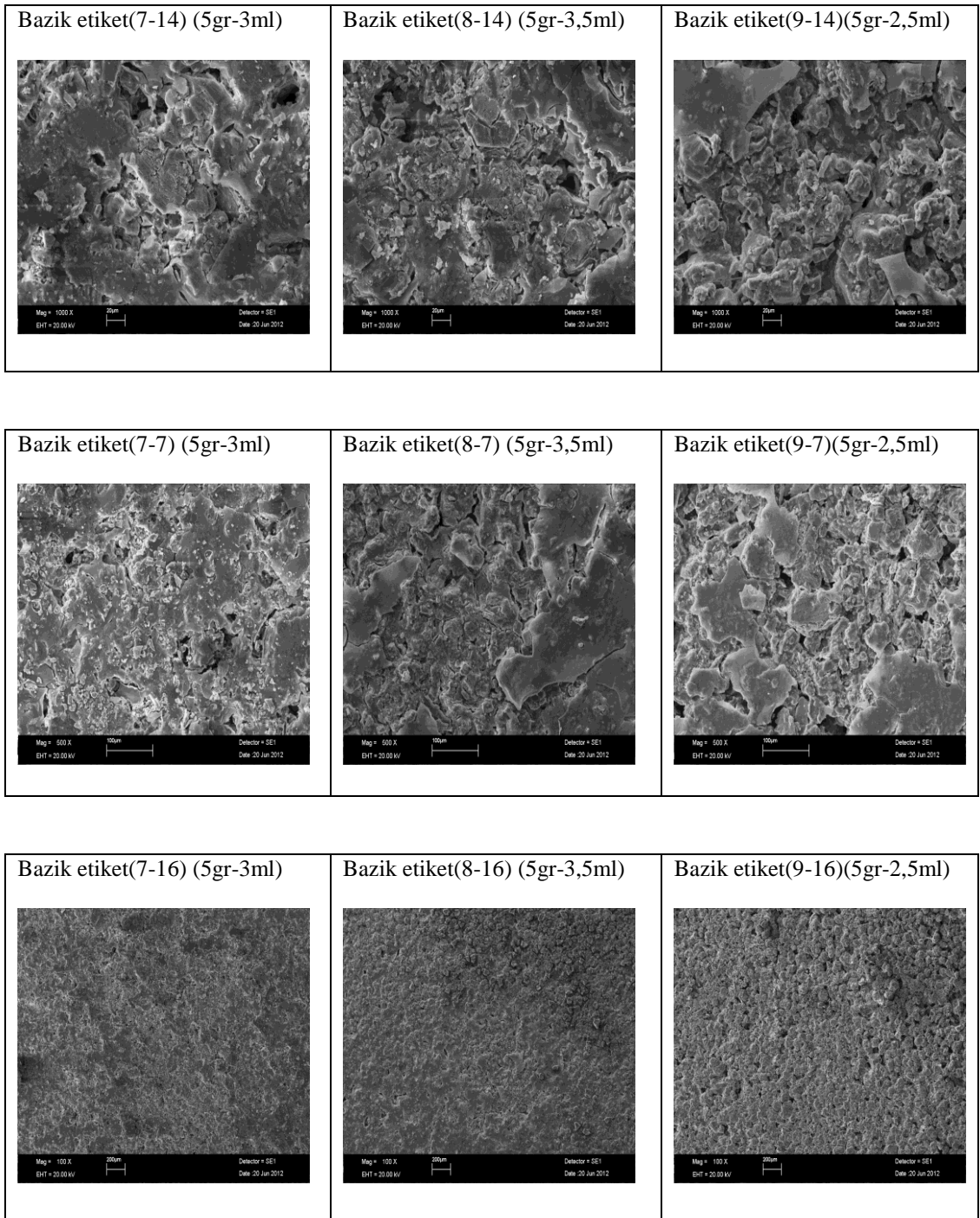
Şekil 4.21. 08 kodlu bazık alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü



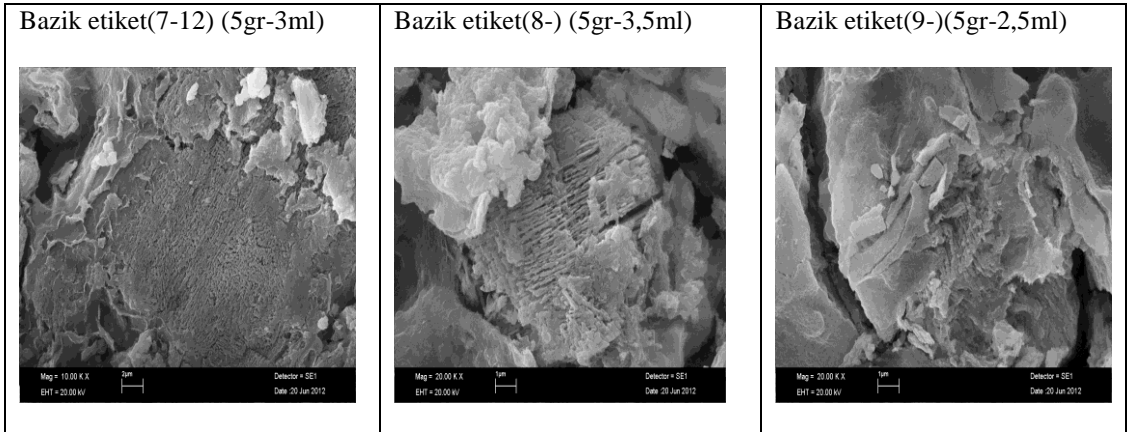
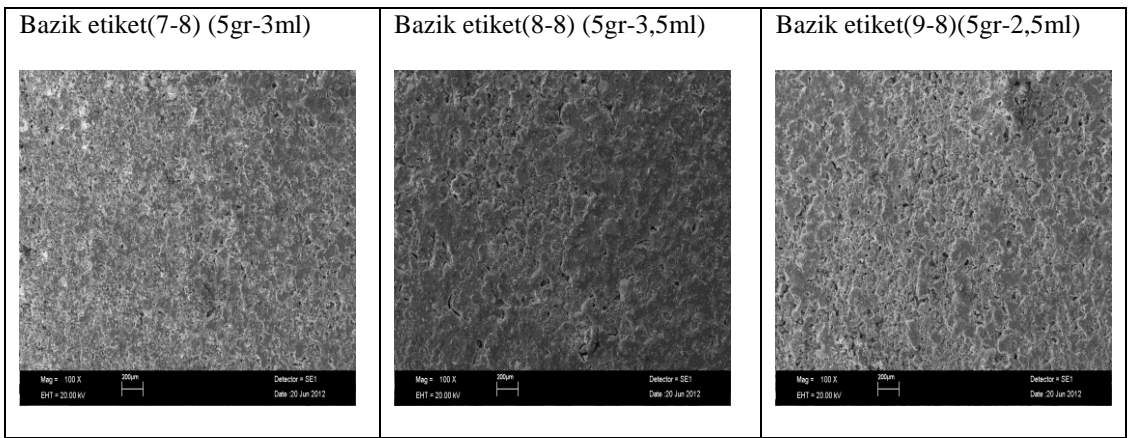
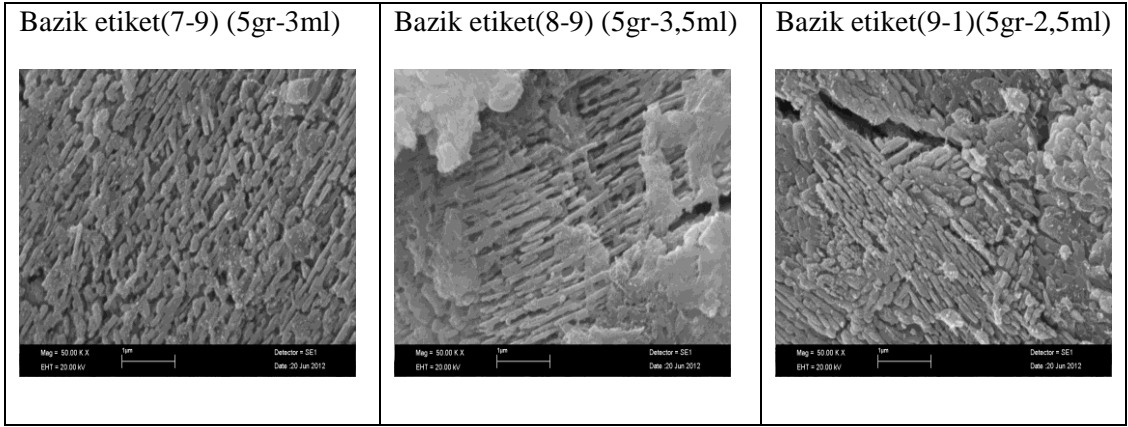
Şekil 4.22. 09 kodlu bazık alümina içeren numunenin DSC analiz görüntüsü

### 4.3.3. Bazık alüminalar için SEM görüntüleri

1200° C de kalsine edilen bazık alümina içeren pelletlerin Resim 4.3.3.1'e kadar numaralanmış SEM görüntüleri verilmiştir. Resimler incelendiğinde bazık alümina içeren pelletlerin diğer numuneler gibi yüzey tabakalarında çatlaklıklar ve kalkmalar görülmektedir. Numunelerin yüzey ve yüzey altı yapılarına bakıldığında tanecik yapılarının dairesel olduğu hatta bu bazık numunelerde küresel yapılar gözlenmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde numunelerin camsı bir görüntüye sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca numunelerin çatlayan ve kalkan yüzey tabakası altında çubuksu yapıların olduğu görülmektedir. Bazık etiket(7-8, 8-8, 9-8) resimlerine bakıldığında taneciklerin homojen dağıldığı ve yüzeyin gözenekli olduğu gözlenmektedir.



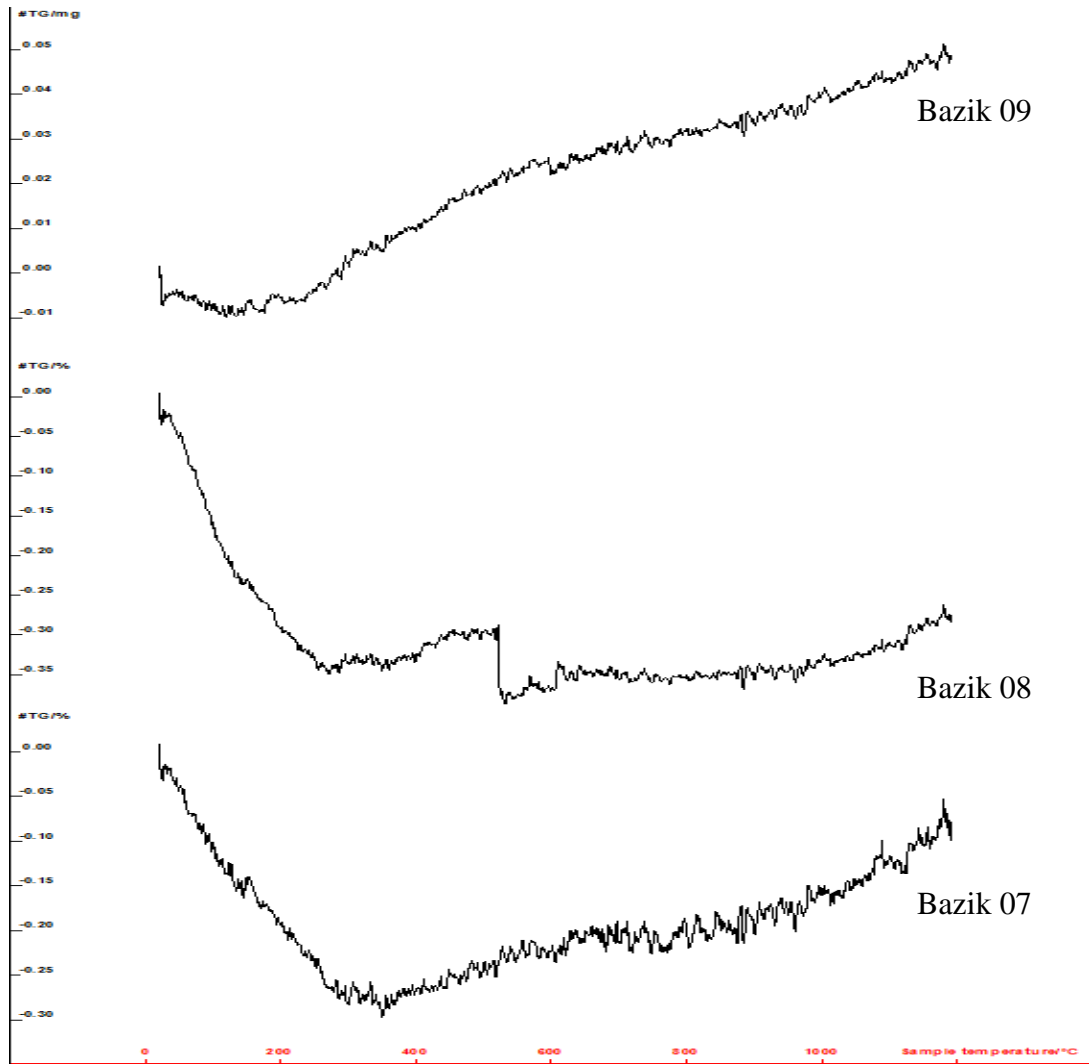
**Resim 4.3.** 07, 08, 09 kodlu bazik alümina içeren pelletlerin numune için SEM görüntüleri



**Resim E4.3.** 07, 08, 09 kodlu Bazik alümina içeren pelletlerin numune için SEM görüntüleri

#### 4.3.4. Bazık alüminalar için TGA sonuçları

Bazık 07, Bazık 08 ve Bazık 09 kodlu numunelerin 1200°C'ye kadar ısıtılarak yapısındaki termal kararlılık incelenmiştir. Bazık alümina içeren numunelerin TGA grafikleri incelendiğinde kütle kaybının olmadığı gözlenmiştir.



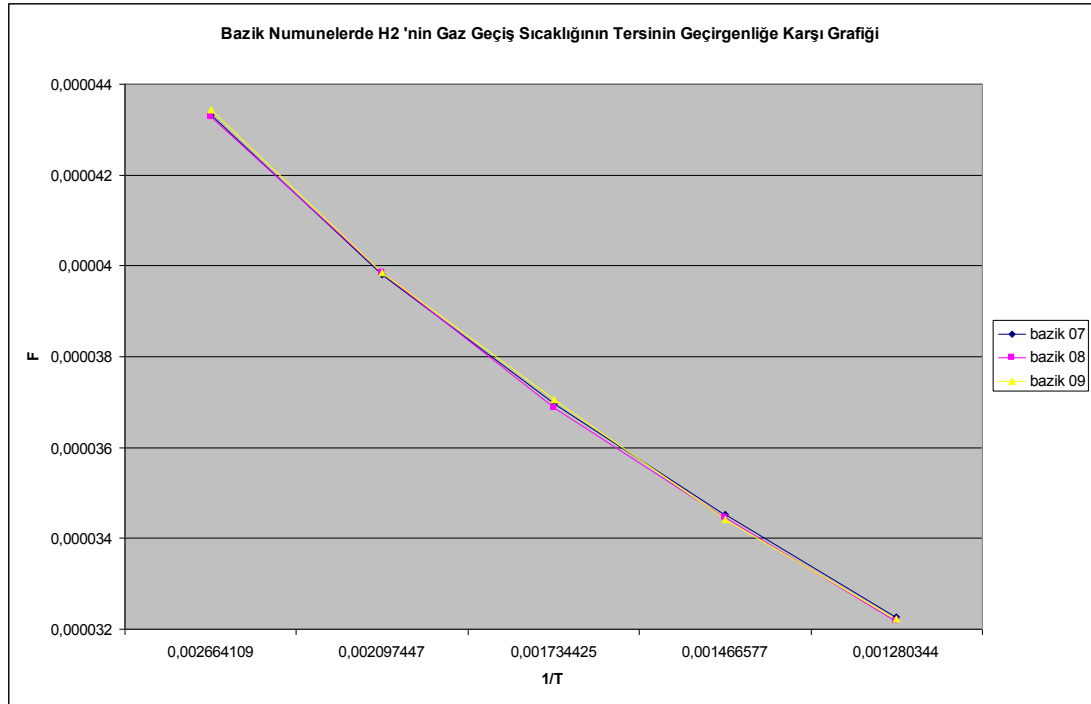
Şekil 4.23. Bazık alümina içeren numunelerin TGA termogramı

### 4.3.5. Kaplanmış ve kaplanmamış bazik alümina içeren pelletlerde gaz geçirgenlik testleri

#### 4.3.5.1. Kaplanmamış bazik alümina içeren pelletlerin gaz geçirgenlik testleri

Kaplanmamış bazik alümina içeren 07,08 ve 09 kodlu pelletlerin F-1/T ve F-delta(P) grafikleri incelendiğinde gaz geçirgenlik oranlarının birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Fakat resimler büyütülerek incelendiğinde bazik 09 kodlu numunenin geçirgenliğinin en iyi olduğu belirlenmiştir.

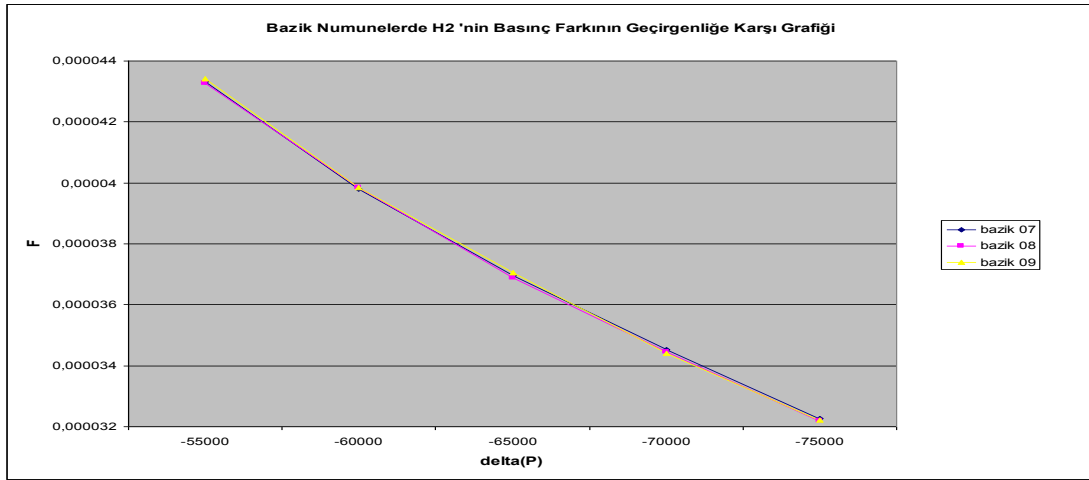
#### F-1/T grafiği



**Şekil 4.24.** Bazik numunelerde H<sub>2</sub> 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği



### F-delta(P) grafiği

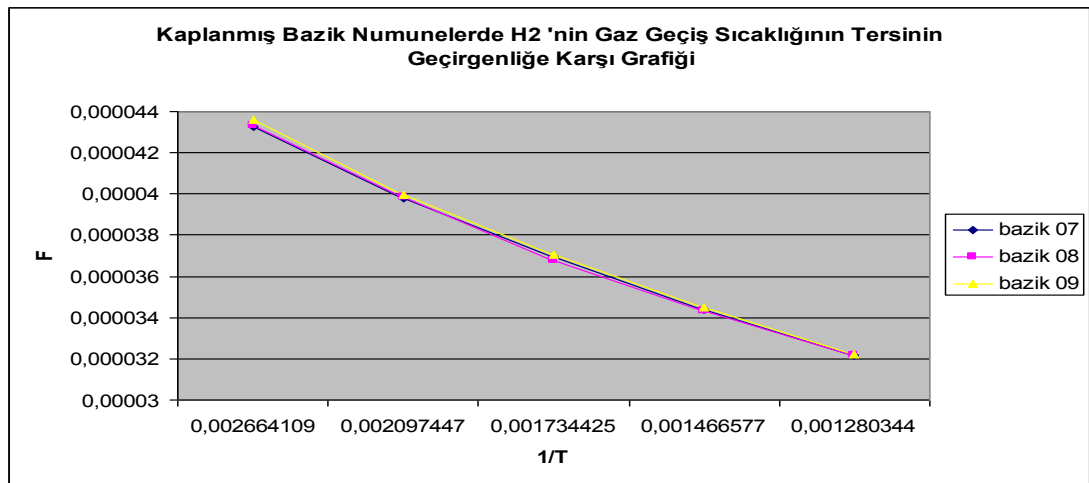


Şekil 4.25. Bazik numunelerde H2 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği

### 4.3.5.2. Kaplanmış Bazik alümina içeren pelletlerin gaz geçirgenlik testleri

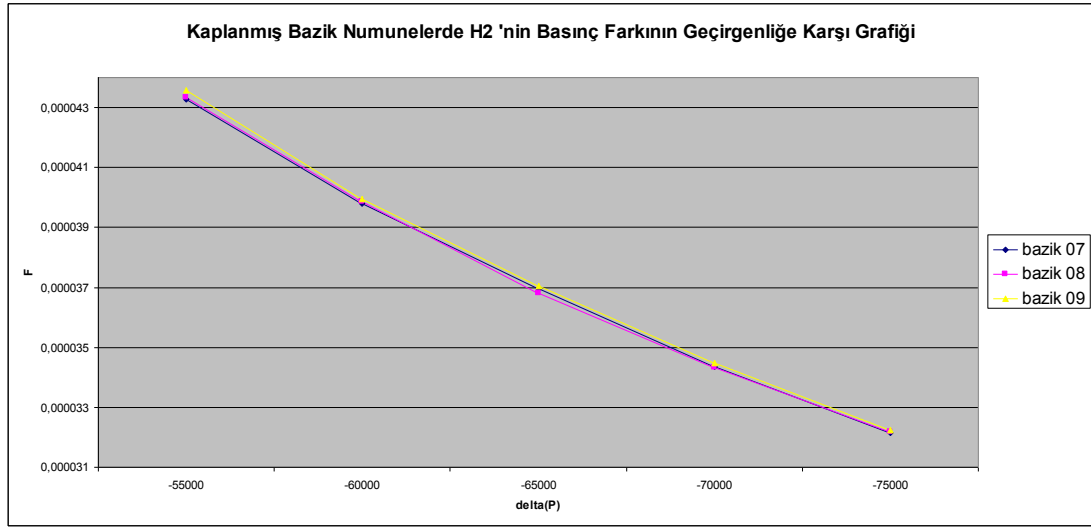
Silika sol ile kaplanmış bazik 07, bazik 08 ve bazik 09 kodlu numunelerin F-1/T ve F-delta(P) grafiklerinde bazik 07 ve bazik 09 kodlu numunelerinin gaz geçirgenliklerinin birbirine çok yakın olduğu fakat bazik 09 kodlu numunenin bazik 07 kodlu numuneden biraz daha iyi geçirgenliğe sahip olduğu gözlenmiştir.

### F-1/T grafiği



Şekil 4.26. Bazik numunelerde H2 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

### F-delta(P) grafiği



**şekil 4.27.** Bazık numunelerde H2 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği

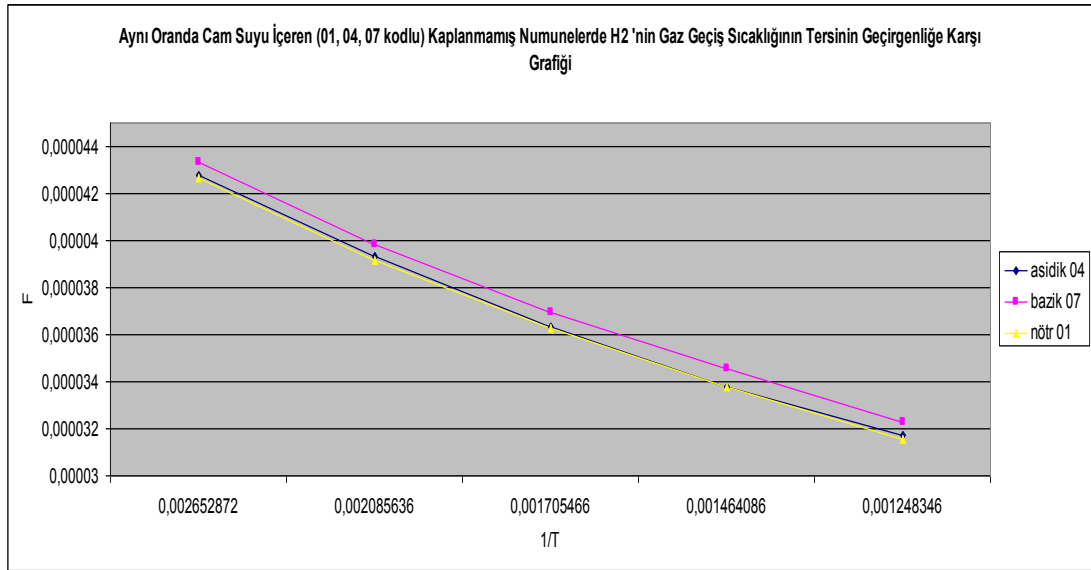
#### 4.4. Aynı oranlarda cam suyu içeren kaplanmış ve kaplanmamış membranların gaz geçirgenlik testlerinin karşılaştırılması

Aynı oranda cam suyu içeren numunelerin 100 °C-500 °C gaz geçiş sıcaklığında geçirgenlikleri belirlendi ve elde edilen verilerle grafikler çizilerek gaz geçirgenliklerinin karşılaştırılması sağlandı.

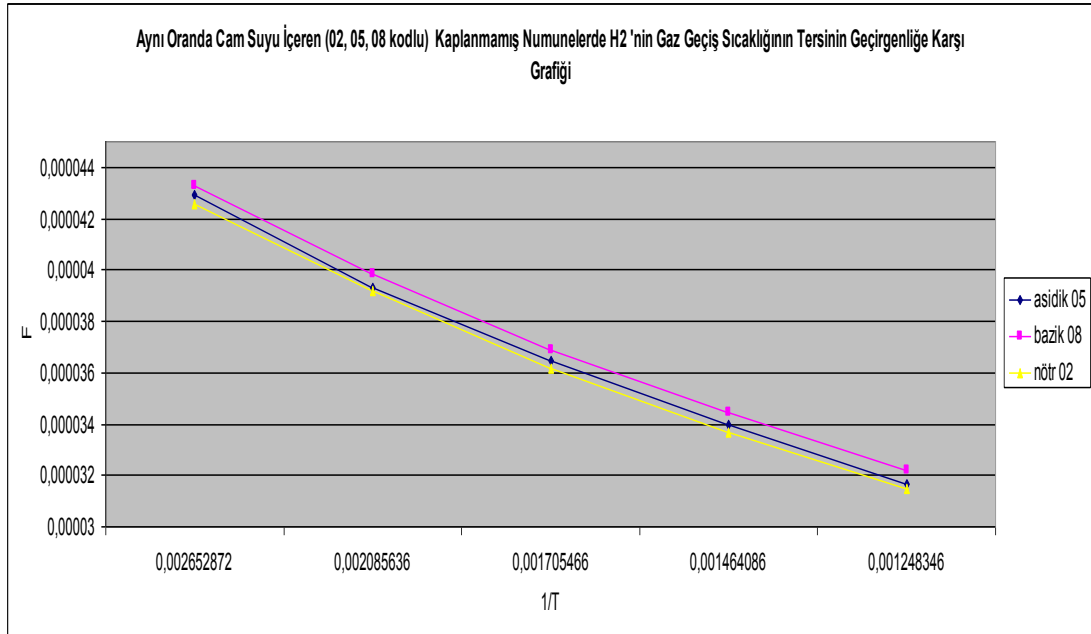
##### 4.4.1. Aynı oranlarda cam suyu içeren kaplanmamış pelletlerin gaz geçirgenlik testlerinin karşılaştırılması

Aynı oranda cam suyu içeren kaplanmamış pelletlerin gaz geçirgenlik testleri karşılaştırılarak en iyi geçirgenliğe sahip numunenin belirlenmesi sağlandı. Aşağıda ki grafikler incelendiğinde Nötr 03, Asidik 06 ve Bazık 09 kodlu numunelerin diğer kodlu numunelere oranla daha iyi geçirgenliğe sahip olduğu gözlendi.

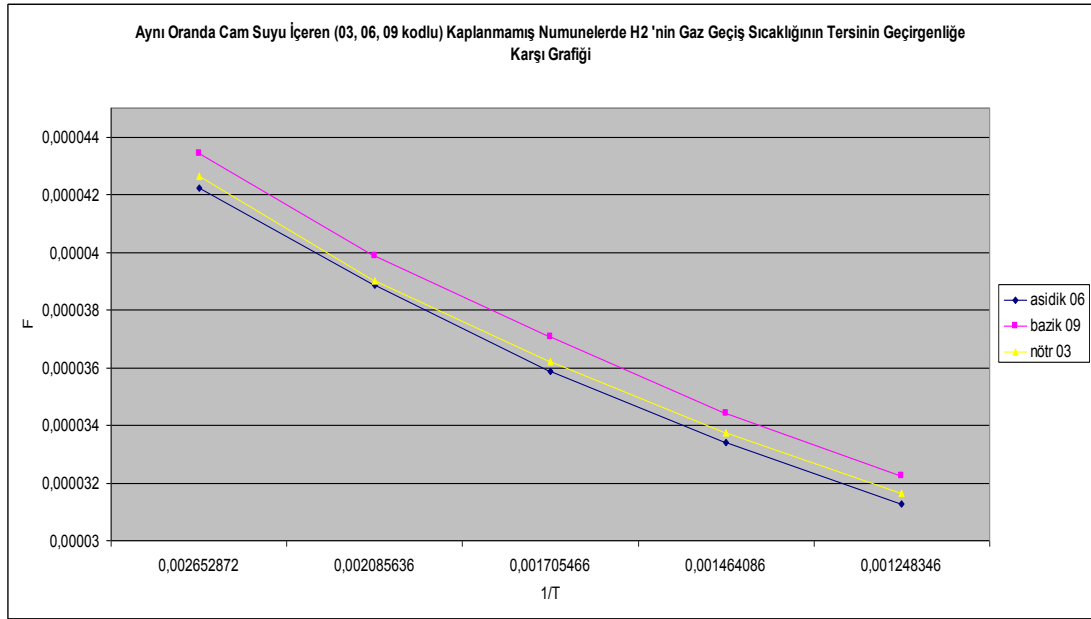
### F-1/T grafikleri



**Şekil 4.28.** Aynı oranda cam suyu içeren (01, 04, 07 kodlu) kaplanmamış numunelerde H<sub>2</sub>'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

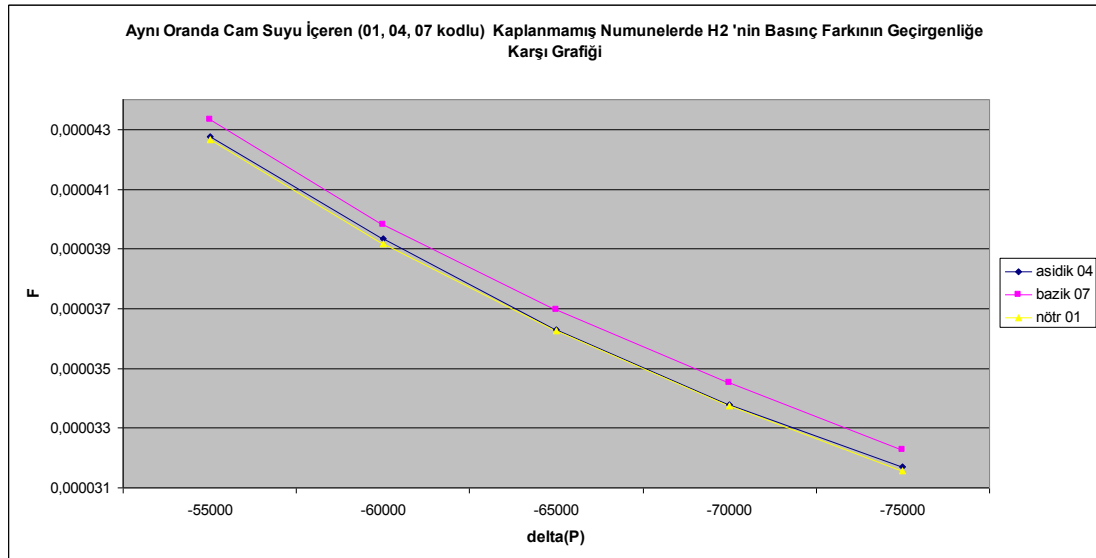


**Şekil 4.29.** Aynı oranda cam suyu içeren (02, 05, 08 kodlu) kaplanmamış numunelerde H<sub>2</sub>'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

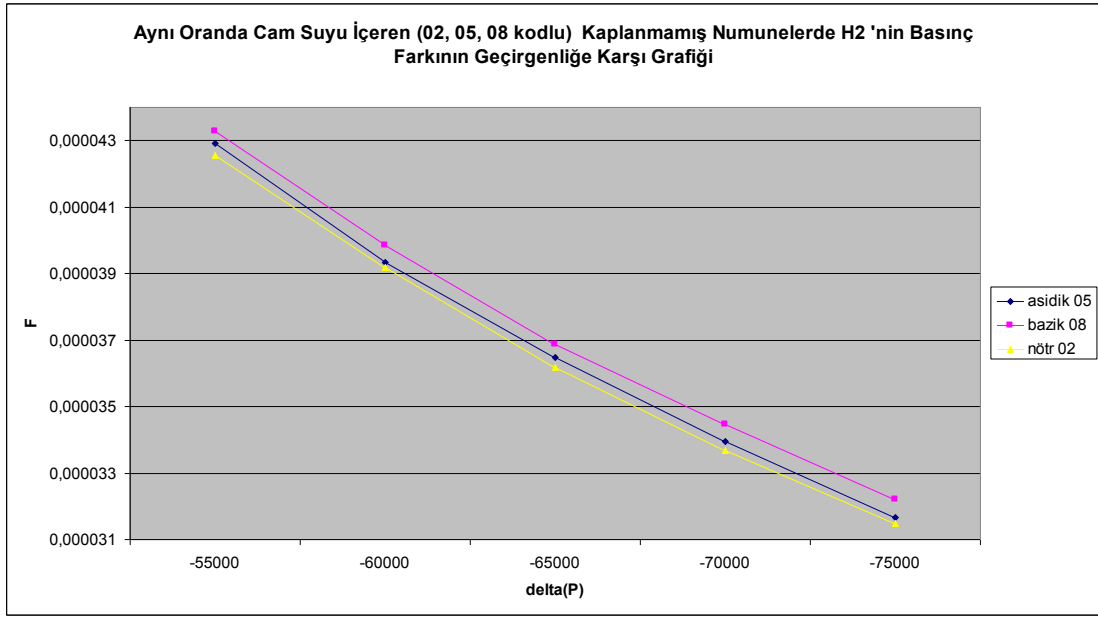


**Şekil 4.30.** Aynı oranda cam suyu içeren (03, 06, 09 kodlu) kaplanmamış numunelerde H<sub>2</sub> 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

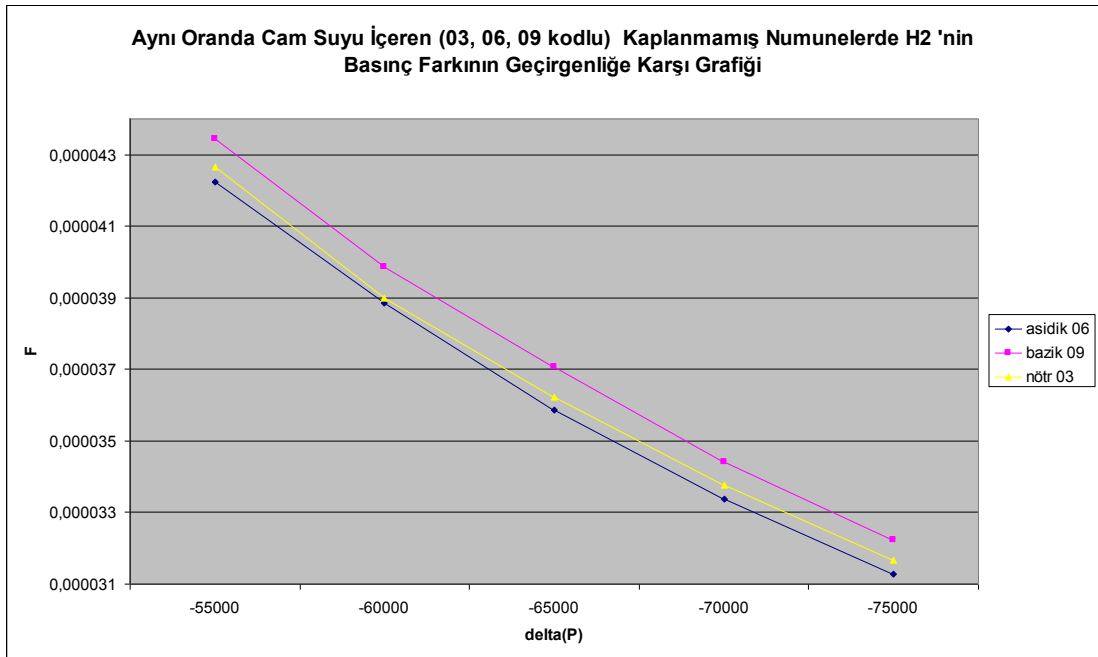
### F-delta(P) grafikleri



**Şekil 4.31.** Aynı oranda cam suyu içeren (01, 04, 07 kodlu) kaplanmamış numunelerde H<sub>2</sub> 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği



**Şekil 4.32.** Aynı oranda cam suyu içeren (02, 05, 08 kodlu) kaplanmamış numunelerde H2 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği

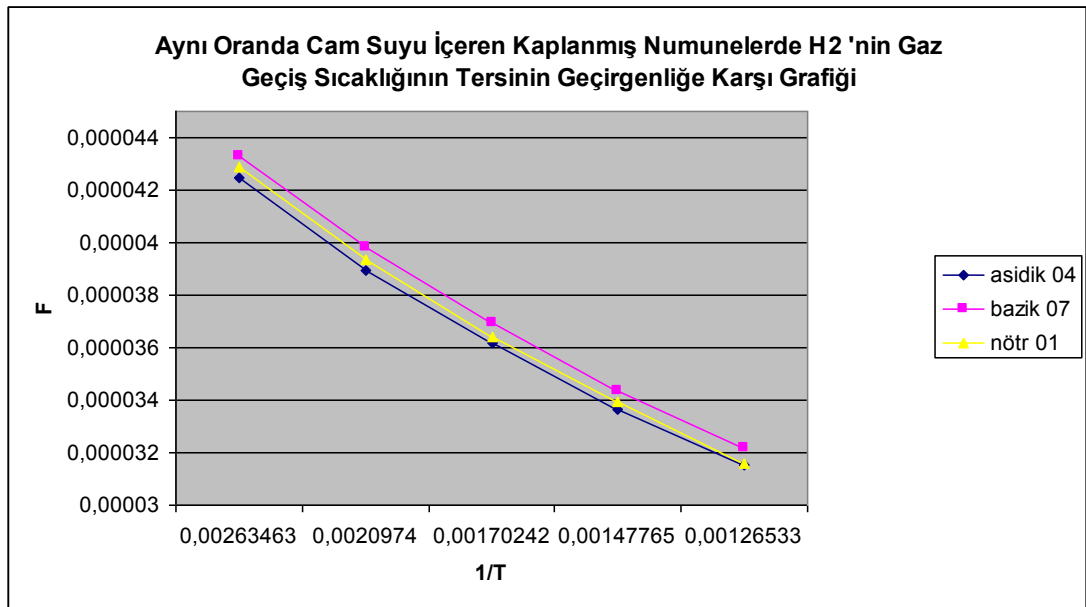


**Şekil 4.33.** Aynı oranda cam suyu içeren (03, 06, 09 kodlu) kaplanmamış numunelerde H2 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği

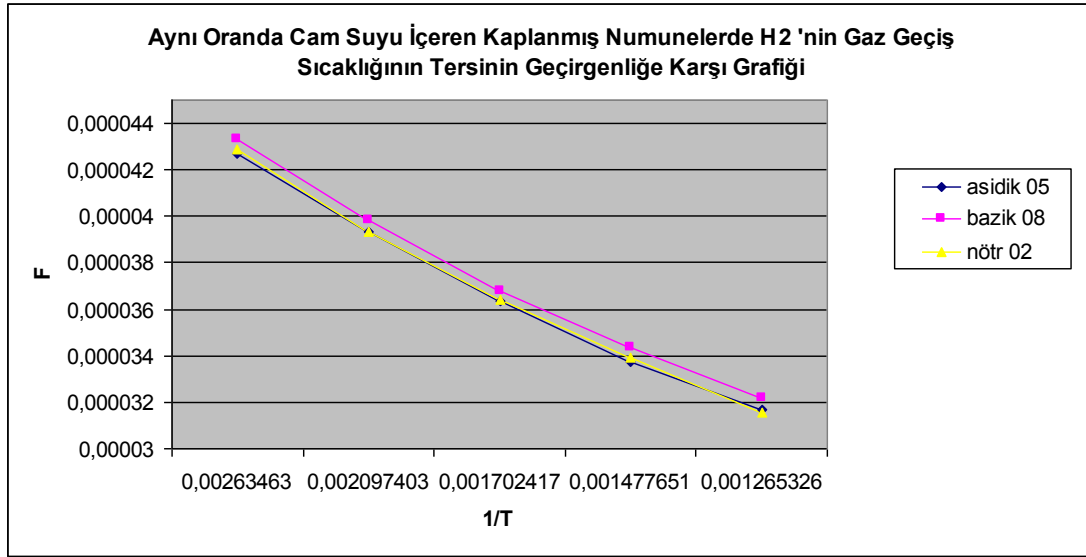
#### 4.4.2. Aynı oranlarda cam suyu içeren kaplanmış pelletlerin gaz geçirgenlik testlerinin karşılaştırılması

Aynı oranda cam suyu içeren kaplanmış pelletlerin gaz geçirgenlik testleri karşılaştırılarak en iyi geçirgenliğe sahip numunenin belirlenmesi sağlandı. Şekil 4.34., Şekil 4.35., Şekil 4.36., Şekil 4.37., Şekil 4.38. ve Şekil 4.39., incelendiğinde Nötr 03, Asidik 06 ve Bazik 09 kodlu kaplanmış numunelerin diğer kodlu numunelere oranla daha iyi geçirgenliğe sahip olduğu gözlemlendi.

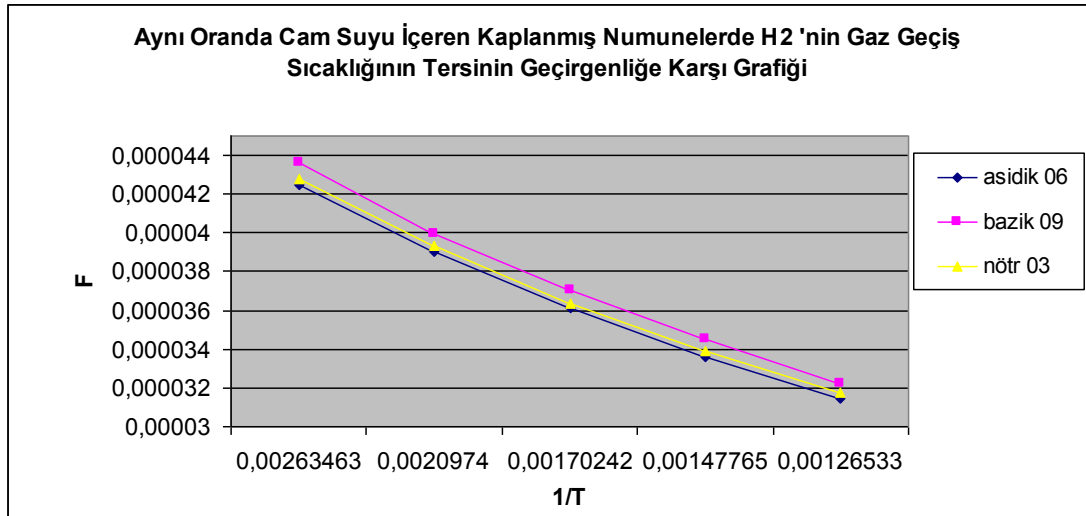
#### F-1/T grafikleri



**Şekil 4.34.** Aynı oranda cam suyu içeren (01, 04, 07 kodlu) kaplanmış numunelerde H<sub>2</sub> 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

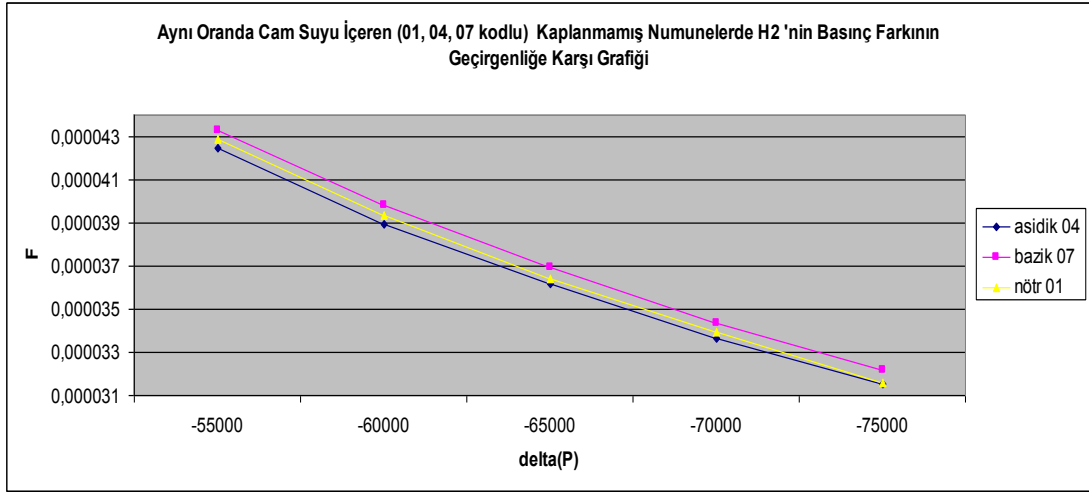


**Şekil 4.35.** Aynı oranda cam suyu içeren (02, 05, 08 kodlu) kaplanmış numunelerde H<sub>2</sub> 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

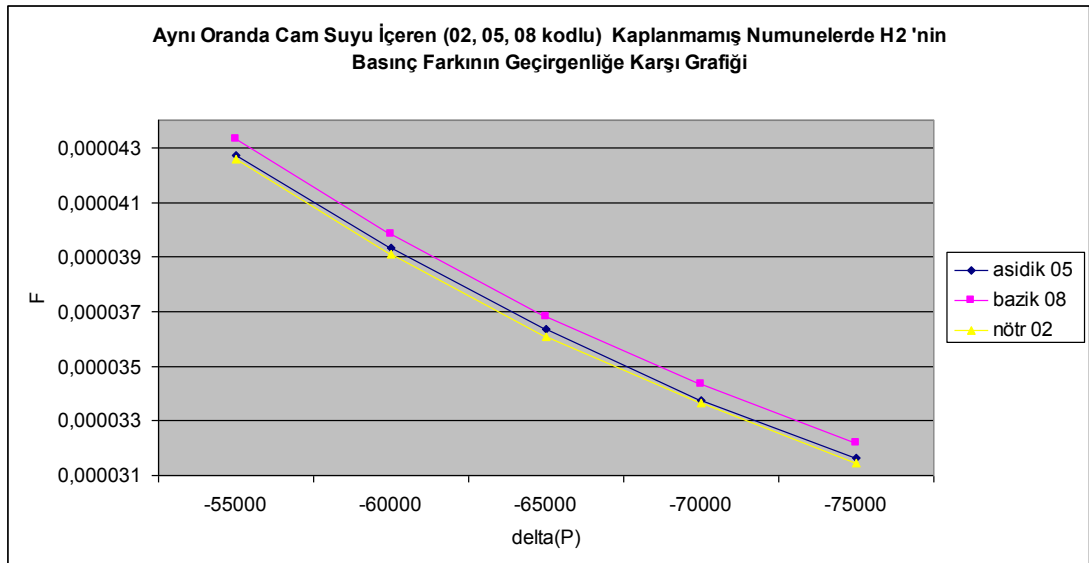


**Şekil 4.36.** Aynı oranda cam suyu içeren (03, 06, 09 kodlu) kaplanmış numunelerde H<sub>2</sub> 'nin gaz geçiş sıcaklığının tersinin geçirgenliğe karşı grafiği

### F-delta(P) grafikleri

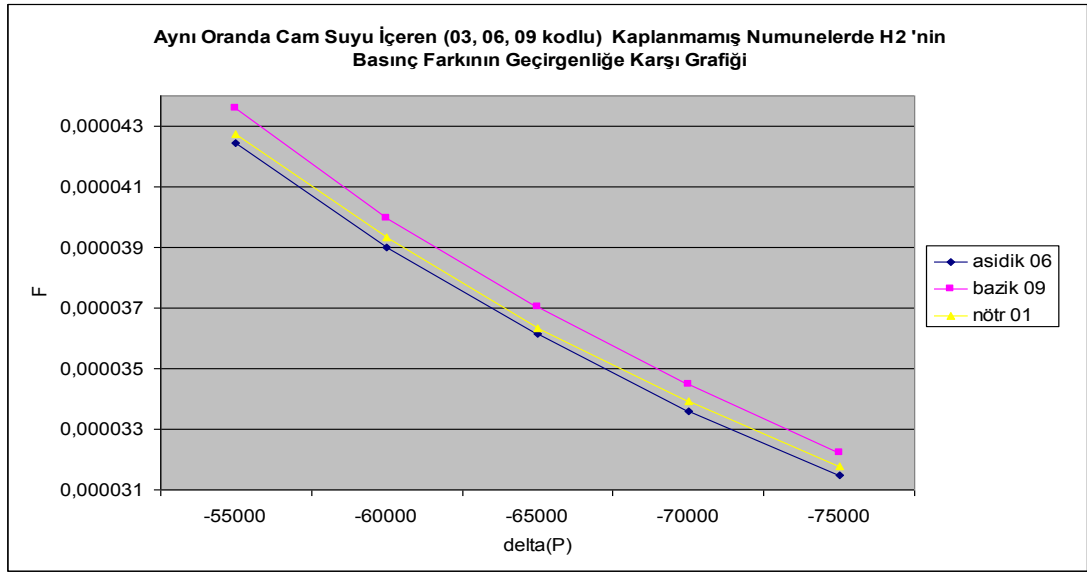


**Şekil 4.37.** Aynı oranda cam suyu içeren (01, 04, 07 kodlu) kaplanmış numunelerde H2 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği



**Şekil 4.38.** Aynı oranda cam suyu içeren (02, 05, 08 kodlu) kaplanmış numunelerde H2 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği

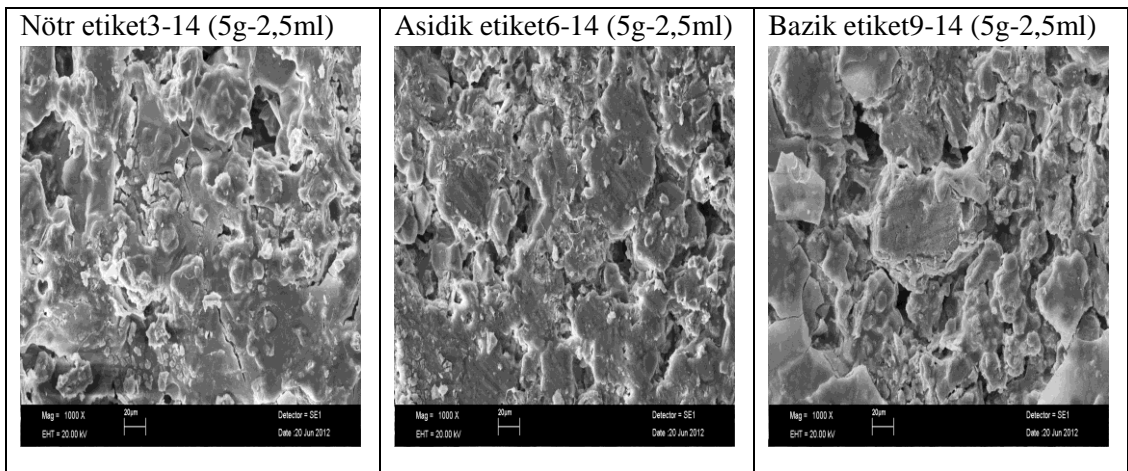




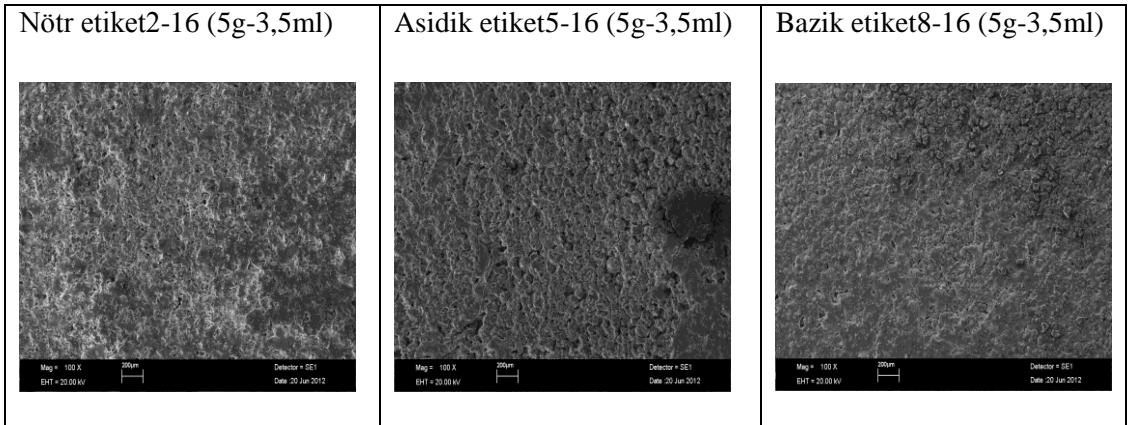
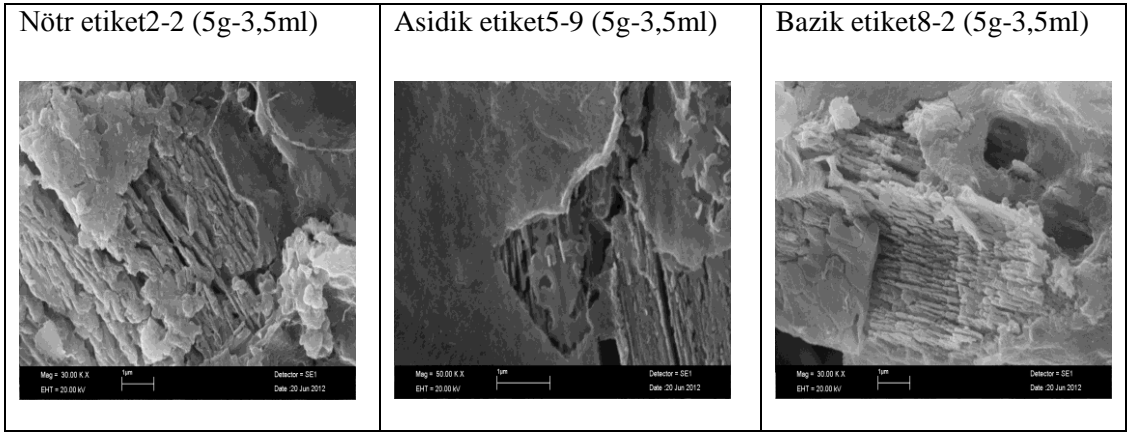
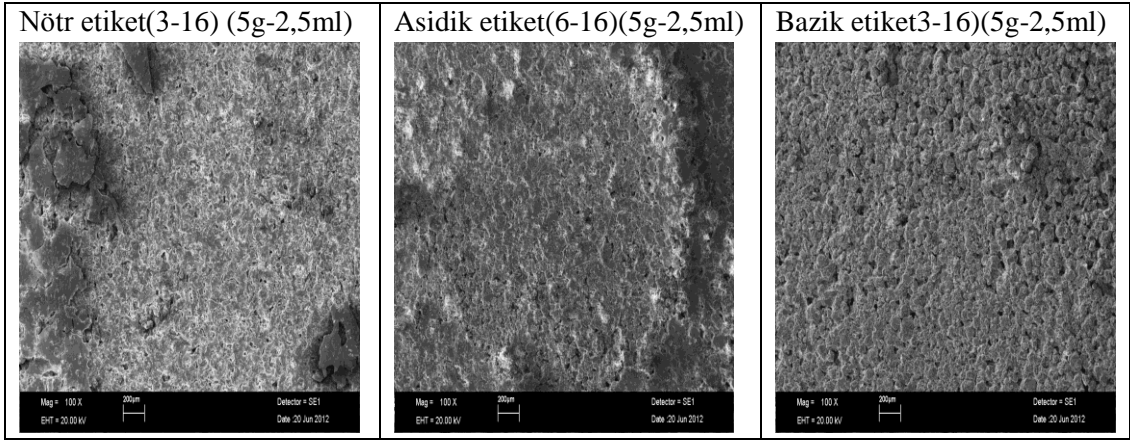
**Şekil 4.39.** Aynı oranda cam suyu içeren (03, 06, 09 kodlu) kaplanmamış numunelerde H<sub>2</sub> 'nin basınç farkının geçirgenliğe karşı grafiği

#### 4.5. Aynı Cam Suyu Oranlarına Göre SEM Sonuçları

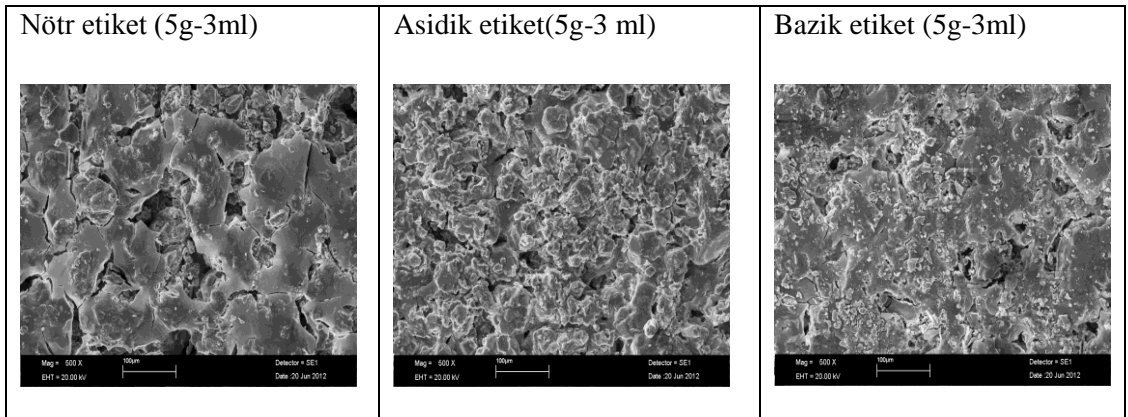
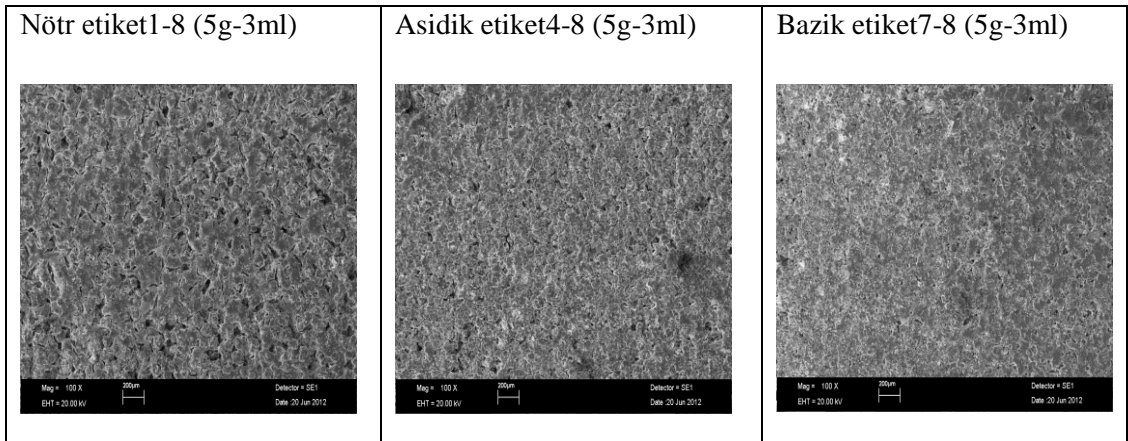
Aynı oranda cam suyu içeren numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde bazik ve nötr alümina içeren numunelerin yüzey tabakalarındaki çatlaklıkların asidik alüminadan az olduğu, asidik numunelerin tanecik yapılarının köşegenimsi bazik ve nötr numunelerin tanecik yapılarının ise dairesel olduğu gözlemlendi. Ayrıca asidik bazik ve nötr numunelerde taneciklerin homojen dağıldığı ve gözenekli yapıya sahip oldukları gözlenmektedir.



**Resim 4.4.** Aynı cam suyu oranlarına sahip numunelerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması



**Resim E4.4.** Aynı cam suyu oranlarına sahip numunelerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması



**Resim E4.4.** Aynı cam suyu oranlarına sahip numunelerin SEM görüntülerinin karşılaştırılması

#### 4.6. Nötr, Asidik ve Bazik Numunelerin BET Analizi Sonuçları

Geliştirdiğimiz membranın gözenek çapı 10 Angström ile 29 Angström yarıçap aralığında değişmektedir. Değişken bir katalitik membran geliştirilmiştir. Geliştirdiğimiz membranların yüzey alanları, gözenek çapları ve gözenek hacimleri birbirinden farklı olduğu Çizelgede görülmektedir. Membranların yüzey alanları 7 ile 10 m<sup>2</sup>/g arasında değişmekte iken gözenek çapı 9.922 Å ile 10.37 Å arasında, gözenek hacmi ise 3.422 cc/g ile 5.011 cc/g arasında değişmektedir.

Çizelge 4.19. BET analiz sonuçları

Numuneler	Yüzey alanı	Gözenek çapı	Gözenek hacmi
Neutral 01 (5gr-3ml)	7.952 m <sup>2</sup> /g	9.979 Å	3.968 cc/g
Neutral 02 (5gr-3,5ml)	8.185 m <sup>2</sup> /g	9.939 Å	4.068 cc/g
Neutral 03 (5gr-2,5ml)	8.471 m <sup>2</sup> /g	9.958 Å	4.217 cc/g
Asidik 04 (5gr-3ml)	8.474 m <sup>2</sup> /g	10.08 Å	4.271 cc/g
Asidik 05 (5gr-3,5ml)	10.07 m <sup>2</sup> /g	9.948 Å	5.011 cc/g
Asidik 06 (5gr-2,5ml)	9.048 m <sup>2</sup> /g	10.13 Å	4.854 cc/g
Bazik 07 (5gr-3ml)	8.136 m <sup>2</sup> /g	9.998 Å	4.067 cc/g
Bazik 08 (5gr-3ml)	6.897 m <sup>2</sup> /g	9.922 Å	3.422 cc/g
Bazik 09 (5gr-2,5ml)	4.312 m <sup>2</sup> /g	10.37 Å	2.236 cc/g

## 5. DEĞERLENDİRME

Yapılan çalışmada, silika kaplı alümina esaslı katalitik membranlar üretildi ve en iyi geçirgenliğe sahip katalitik membran belirlendi. Kaplanmış ve kaplanmamış membranların gaz geçirgenlik grafikleri incelendiğinde en iyi geçirgenliğe sahip numunelerin nötr 03, asidik 06 ve bazik 09 kodlu numuneler olduğu belirlendi. Bu üç numunenin de aynı oranda cam suyu içerdiği ve geçirgenliklerinin birbirine yakın olduğu gözlemlendi. Bazik 09 kodlu numunenin geçirgenlik verileri ve grafiği incelendiğinde nötr 03 ve asidik 06 kodlu numunelerden daha iyi geçirgenliğe sahip olduğu saptandı. Bunun nedeni ise kullanılan bazik alüminanın tanecik boyutunun nötr ve asidik alüminadan daha büyük olması ve sinterleşme esnasında bazik alüminanın bağlarının birbirine daha homojen bağlanmasından olduğu düşünülmektedir.

Geliştirdiğimiz membranlarda artan sıcaklıkla aktivasyon enerjisinin arttığı gözlemlendi. Nötr 03, Asidik 06 ve Bazik 09 kodlu numunelerde hesaplanan aktivasyon enerjilerinin diğer nötr, asidik ve bazik numunelerden daha yüksek olduğu ve grafikler incelendiğinde bu 3 numunenin geçirgenliklerinin daha iyi olduğu gözlemlendi.

Othman ve arkadaşları, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısını sol-jel yöntemiyle üretmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda kalsine yapılarak XRD cihazı ile faz yapısı incelenmiş ve ayrıca sıcaklığın yüzey alanına etkisi incelenmiştir (Othman ve ark., 2006). 60°C/sa ısıtma ve soğutma hızıyla 22 saat 1200 °C'de bekleyerek kalsine olmuş 3 farklı alüminaoksit tozundan farklı cam suyu oranlarıyla elde edilmiş 9 farklı pelletin faz yapısı XRD cihazı ile belirlenmiştir.

XRD grafiklerinden alınan sonuca göre 1200 °C'de kalsine olmuş pelletlerin içinde beklenildiği gibi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Nepheline Na(AlSiO<sub>4</sub>) gözlemlenmiştir. Üretilen pelletlerin literatürle doğruluğu kanıtlanmıştır. Yalnız grafikler incelendiğinde Rodyum oksitin pik vermediği gözlemlendi. Yapılan XRF analizinde Rodyumun %0,1847 oranında olduğu belirlendi fakat XRD cihazında rodyum oksit oluşturduğu halde pik vermediği düşünülmektedir. Bunun nedeni ise XRD cihazının %5'in altındaki element veya bileşiklerin pikleri görememesi ve XRD cihazında element ve

bileşiklerin konsantrasyonları oranında pik vermesinden dolayı düşük konsantrasyona sahip olan Rodyum piklerini bastırıldığından dolayı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca XRD analiz verileri incelendiğinde numunelerimizin kristal sisteminin hegzagonal olduğu belirlendi. Bunun nedeni ise 1200 °C de ısıtma işlemi etkisinden olduğu düşünülmektedir.

Aktive edilmiş alüminanın derecesini düşürmek için yani daha düşük aktiviteyi sağlamak için DSC analizinde su ekleme işlemleri yapılabilmektedir (Aldrich, Technical Information Bulletin).

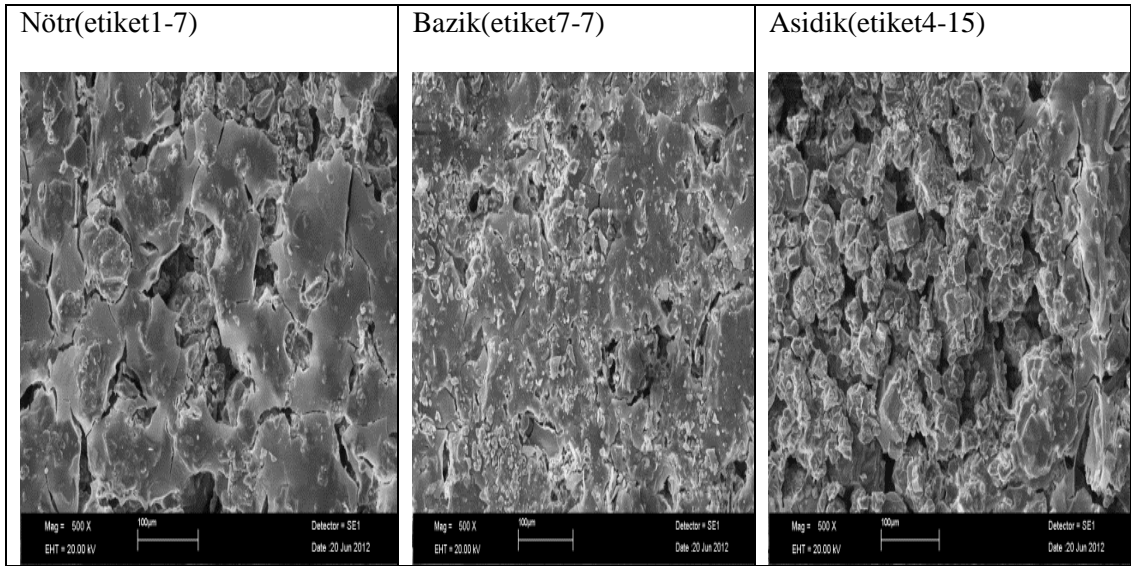
DSC analizleri incelendiğinde belli sıcaklıklarda enerji kaybı olduğu gözlenmekte ve ortamdan ısı alındığı ayrıca yapının endotermik olduğu gözlenmektedir. Bu da analiz işlemi esnasında su ekleme işleminin yapıldığını kanıtlamaktadır. DSC grafiklerine bakıldığında belli sıcaklık aralığında su kaybı açıkça görülmektedir. Aktive edilmiş alümina içindeki su grafiklerdeki değerlere bakıldığında 200-700 °C’ de uçtuğu gözlenmektedir.

Silika esaslı membranlarda 1100 °C’ye kadar ısıtılan gözenekli numunelerde gözenek boyutlarının değişmediği saptanmıştır (Jin Ha Lee, Sung Churl Chai ve ark.). Elde ettiğimiz silika esaslı numunelerimizin TGA grafiklerin incelendiğinde ağırlık kaybı gözlenmemiştir. Bunun nedeni ise silika esaslı membranların yüksek sıcaklıklarda dahi gözenek boyutlarının değişmemesi olduğu belirlendi.

Membran sentezlemede gözenek büyüklüğü sol içerisindeki ana partikül büyüklüğü tarafından belirlenir. Solun gözenekli kütle üzerine bırakılması kaydırma ve daldırma metodu ile olur. Kurutma ve ısıtmadan sonra, ince film şeklindeki gözenekler diğerlerine nazaran daha düşük sıcaklıktadır (Cassano ve ark., 2006). SEM ile malzemelerin yüzey yapısı incelenir. Numelerin SEM görüntüleri incelendiğinde ısıtma işlemi sonrası numunelerin yüzey tabakalarında çatlaklık ve kalkmaların olduğu gözlemlendi.

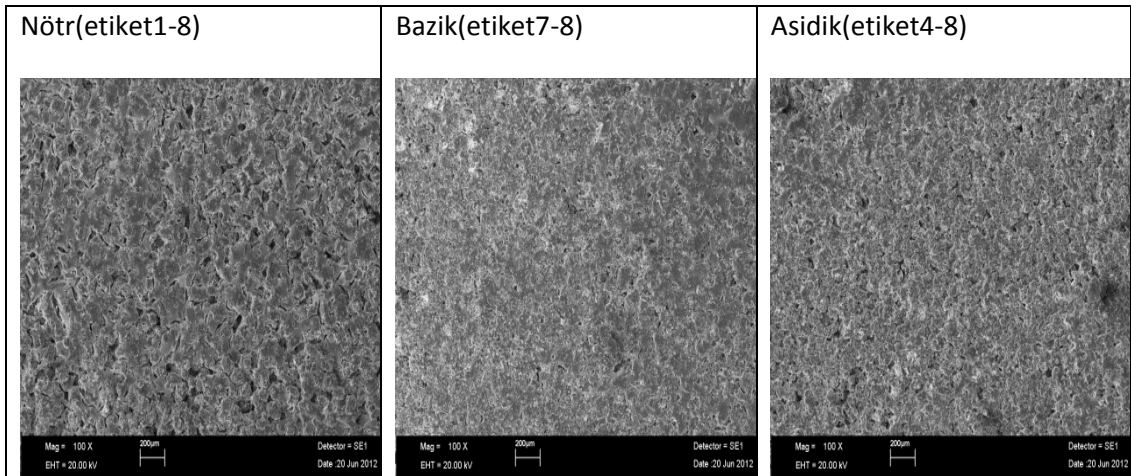
Şekil 5.1’ de nötr ve bazik numunelerin yüzey tabakalarındaki çatlaklık ve

kalkmaların asidik numunelerden daha az olduğu gözlenmektedir.



**Resim 5.1.** 01, 07 ve 04 kodlu numunelerin SEM görüntüleri

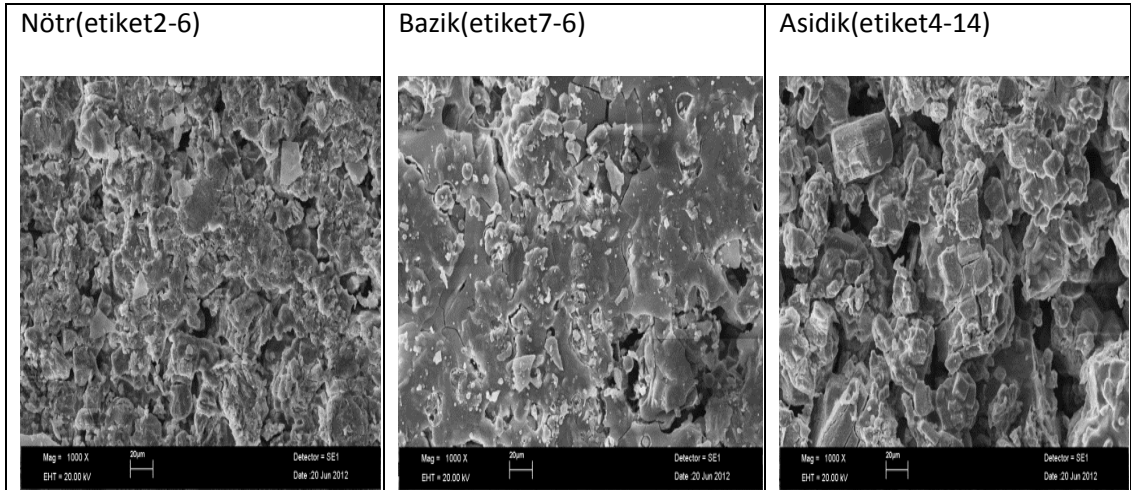
Şekil 5.2 incelendiğinde numunelerin taneciklerinin homojen dağıldığı ve yüzeyin gözenekli olduğu gözlenmektedir.



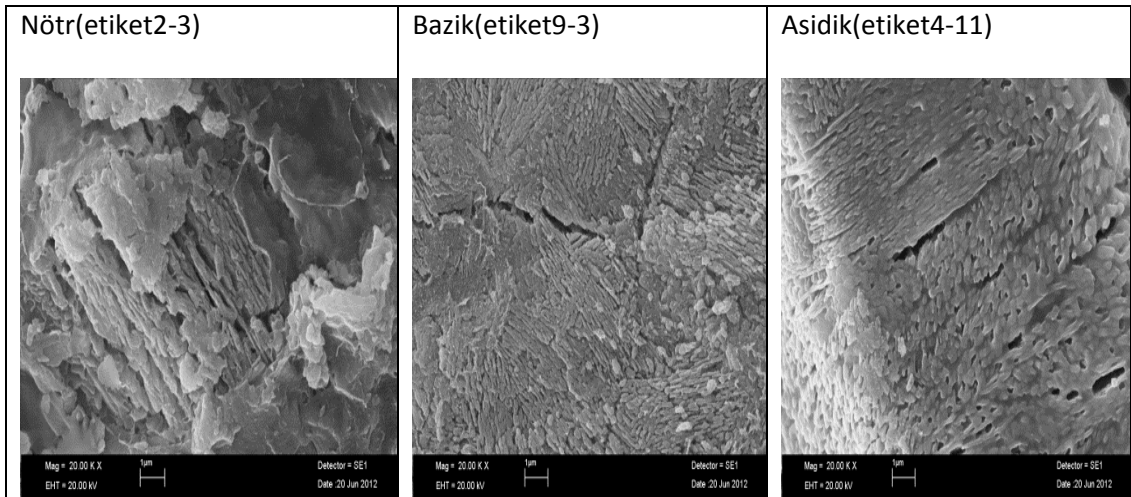
**Resim 5.2.** Farklı oranlarda cam suyu içeren nötr, bazik, asidik numunelerin SEM görüntüleri

Şekil 5.3. ve Şekil 5.4. incelendiğinde numunelerin yüzeyine ve yüzey altı yapılarına bakıldığında Asidik numunelerin tanecik yapılarının köşegenimsi yapıda olduğu gözlenmiştir. Bazik ve Nötr numunelerin tane yapılarına bakıldığında ise bu iki

numunenin tane yapıları daha dairesel olduğu hatta bazik numelerde küresel yapılar gözlenmektedir. Ayrıca bazik, asidik ve nötr alümina içeren tüm numunelerin çatlayan ve kalkan yüzel tabakası altında çubuksu yapılar olduğu gözlenmiştir.



**Resim 5.3.** Nötr 02, bazik07 ve asidik 04 kodlu numunelerin SEM görüntüleri



**Resim 5.4.** Nötr 02, bazik 09 ve asidik 04 kodlu numunelerin SEM görüntüleri

Yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi olduğu için yüzey alanının düştüğü ve yüzey alanının artmasının adsorbsiyon kapasitesini arttırdığı bilinmektedir. Sodyum silikatın değişimi ile asidik, bazik ve nötr membranların yüzey alanlarında değişim söz konusudur. Sodyum silikatın artış ve azalışları mikrogözeneklilik üzerinde de



kısmen etkili olduğu düşünölmektedir (David ve ark., 2002 ). Mikrogözenekliliğin artışı ile de yüzey alanının arttığı bilinmektedir.

Geliştirdiğimiz membranın gözenek çapı 10 Angström ile 29 Angström yarıçap aralığında değişmektedir. Değişken bir katalitik membran geliştirilmiştir. Geliştirdiğimiz membranların yüzey alanları ise 7 ile 10 m<sup>2</sup>/g arasında değişmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Afonso, M.D., Alves, A.M.B., Mohsen, M., 2002 Crossflow microfiltration of marble processing wastewaters Desalination, 149, 153-162.
- Anonim, 2004. Production of ceramic composite by sol gel. <http://www.metu.edu.tr> (06.05.2012).
- Baker, R.W., 2004. Membrane Technology and Applications, Second Edition, John Wiley& Sons, Limited., England.
- Balagopal N. Nair, Takeo Yamaguchi, Tatsuya Okubo, Hideo Suematsu, Klass Keizer, Shin-ichi Nakao, 1997. Sol-gel Synthesis of molecular sieving silica membranes. Journal of Membrane Science, 135, 237-243.
- Bodalo-Santoyo, A., Gomez-Carrasco, J.L., Gomez-Gomez, E., Maximo-Martin, M.F., Hidalgo-Montesinos, A.M., 1997. Spiral-wound membrane reverse osmosis and the treatment of industrial effluents. Desalination, 160, 151-158.
- Cassano A., Figoli A. , Tagarelli A. , Sindona G. , Drioli E. , 1997. Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice. Desalination, 189, 21-30.
- Cardew, P.T., Le, M.S., 1998. Membrane Processes: A Technology Guide, Athenacum Press Limited., Chapters 1-5, England.
- Davis, L.W., Bradstreet S.W., 1970. Metal and Ceramic Matrix Composites, Chaners Publishing Company, USA, 1-15,101-117.
- DeLange, R.S.D., Hekking, J.H.A., Keizer, K., and Burggraaf, A.J., 1995. Microporous Materials, 4: 169.
- Doğu, G., Smith, J. M., 1975. A Dynamic Method for Catalyst Diffusivities, 21:58.
- Doğu, G., Smith, J. M., 1976. Rate Parameters from Dynamic Experiments with Single Catalyst Pellet, Chemical Engineering Science, 31: 123.
- Doğu, G., Pekediz, A., Doğu, T., 1975. Dynamic Analysis of Viscous Flow and Diffusion in Porous Solids, 35: 8, 1370.
- El-Halwagi, M.M., 1997. Pollution Prevention through Process Integration-Systematic Design Tools, Chapter Eleven, First Edition, Academic Press, Elsevier, USA, 262-288.
- Carbone Lorraine, 1995. Vapor Permeation, Membran Trennverfahren, GFT, November.

- Hao, Y., Li J., Yang, X., Wang, X., Lu, L., 2004 Preparation of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Membranes by Sol-gel Process and Their Characterization, *Materials Science & Engineering, A* 367: 243-247.
- H. Kim, S. Prakash, W. E. Mustain, and P. A. Kohl, 2009. *Journal Power Sources*, 193, 562.
- Hull, D., 1984. *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press Cambridge, 1-4.
- Imdakım, A.O., Matsuura, T., 2004. Simulation of Heat and Mass Transfer in Direct Contact Membrane Distillation (MD): The effect of Membrane Physical Properties, *Journal of Membrane Processes*.
- Jae-Hyun So, Seung-Man Yang, Seung Bin Park, 1997. Preparation of silica-alumina composite membranes for hydrogen separation by multi-step pore modifications.
- Jalagopal N. Nalr' , Takeo Yamaguchi, Tatsuya Okubo, Hideo Suematsu, Klaas Keizer, Shin-Ichi Nakao, 1997. Sol-gel synthesis of molecular sieving silica membranes.
- Joly, C.; Goizet, S.; Schrotter, J. C.; Sanchez, J.; Escoubes, 1997. *Journal Membrane Sciences*, 130, 63.
- Joly, C.; Smaïhi, M.; Porcar, L.; Noble, R. D., 1999 *Chemistry Materials*, 11, 2331.
- Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M., Chrétien, B., 2002. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, *Journal of Membrane Science*, 206, 87–117.
- Judd, S. and Jefferson, B., 2003. *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re- use*, Elsevier, UK, 14-74.
- Kalogirou, S.A., 2005. *Seawater Desalination Using Renewable Energy Sources*, 31, 242-281.
- Kaw, A. K., 1997. *Mechanic of Composite Materials*, CRC Press, New York, 1-9.
- Kirk, R. E., Otmer, D. F., Grayson, M., Eckort, D., 1978. *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1 : 31-35.
- Kitao, S., Kameda, H., Asaeda, M., 1990. Gas Separation by thin porous silica membrane of ultra fine pores at high temperature, *Membrane*, Volume 15(4), 222-227.

- Kosvintsev, S., Cumming, I., Holdich, R., Lloyd, D., Starov, V., 2004. Sieve Mechanism of Microfiltration Separation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 230, 167–182.
- Lee, H.-J., Sarfert, F., Strathmann, H., Moon, S.-H., 2002. Designing of an Electrodialysis Y. Salt, S. Dinçer *Sigma* 2006/4 Desalination Plant, *Desalination*, 142, 267-286.
- McLeary, E.E., Jansen, J.C., Kapteijn, F., 2006. Zeolite Based Films, Membranes and Membrane Reactors: Progress and prospects, *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, 198–220.
- Morao, A.I.C., Alves, A.M.B, Costa, M.C., Manuel C., Cardoso, J.P., 2006. Nanofiltration of a Clarified Fermentation Broth, *Chemical Engineering Science*, 61, 2418 – 2427.
- Noordman, T.R., Ketelaar, T.H., Donkers, F., Wesselingh, J.A., 2002. Concentration and Desalination of Protein Solutions by Ultrafiltration, *Chemical Engineering Science*, 57, 693-703.
- Nosenzo, G., Gualdi, A., Mignani, M., Bellini, G., 2005. Industrial Removal of Micropollutants from Water of Varying Quality by FLAMEC Flat Sheet Polymeric Membranes Cassettes, *Desalination*, 185, 167-183.
- Otman, M. R., Mustafa, N. N., Ahmad, A. L., 2006. Effect of Termal Treatment on the Microstructure of Sol-gel Derived Porous Alumina Modified Platinum, *Microporous and Mesoporous Materials*, 30: 268-275.
- Oyama, S.T., Gu, Y., Lee, D., Hacarlioglu, P., 2004. *Topics in Catalysis*, 29, 45.
- Pereira, C.C., Riberio, C.P., Nobrega, R., Borges, C.P., 2004. Pervaporative Recovery of Volatile Aroma Compounds from Fruit Juices, *Journal of Membrane Science*, 274, 1–23.
- Reis, R., Zydney, A., 2001. Membrane separations in biotechnology, *Current Opinion in Biotechnology*, 12, 1, 208-211.
- Richardson, J.F., Harker, J.H., Backhurst, J.R., 2002. Coulson and Richardson's *Chemical Engineering*, Volume 2, Fifth edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 437-474.
- Rostrup-Nielsen, J.R., Anderson, J.R., and Boudort, M., Editors, 1984. *Catalysis Sciences Technology, Catalytic steam reforming*, Volume 5, Springer, Berlin.
- Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan S., Dinçer, S., 2005. Pervaporation Separation of Ethylacetate-Water Mixtures Through a Crosslinked Poly(vinylalcohol) Membrane”, *Vacuum*, 79, 215-220.

- Schneider, P., Smith, J. M., 1968. Adsorption Rate Constants from Chromatography, American Institute Of Chemical Engineers, 14: 762.
- Singh, R., 1998. Industrial Membrane Separation Processes, Chemical technology, 4, 33-44.
- Sommer, S., Melin, T., 2004. Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-propanol and Other Organics, Industrial Engineering Chemical Research, 43, 5248.
- Souleimanova, R.S. ; Mukasyan, A. S ; Varma, A., 2001. Pd-composite membranes prepared by electroless plating and osmosis: synthesis, characterization and properties Separation and purification technology, 25(1-3), 79-86.
- Sousa, A.C., Cabral, J.M.S., Mateus, M., 2002. Microfiltration of Cutinase and Escherichia Coli Cell Fragment Suspensions-The role of the Electrolyte Environment on the Development of Dynamic Cake Layers, Journal of Membrane Science, 207, 171-187.
- Van Hoof, V., Van den Abeele, L., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Leysen, R., 2004. Economic Comparison between Azeotropic Distillation and Different Hybrid Systems Combining Distillation with Pervaporation for the Dehydration of Isopropanol, Separation Purification Technology, 37, 33.
- Verissimo, S., Peinemann, K.-V., Bordado, J., 2005. New Composite Hollow Fiber Membrane for Nanofiltration, Desalination, 184, 1-11.
- Volpe, M. Inguanta, R., Piazza, S., Sunseri, C. 2006. Optimized bath for electroless deposition of palladium on amorphous alumina membranes, Surface and Coatings Technology, 200(20-21), 5800-5806.
- Yildirim, Y., and Hughes, R., 2003 Trans Institution of Chemical Engineers, Volume 81, Part B.
- Yıldırım, Y., (1998), Inorganic composite membranes preparation, characterisation and applications, Ph D thesis, the University of Salford, England.
- Yılmaz Yıldırım, Bahtiyar Öztürk, 1998. An investigation of silica - based inorganic membranes usability in separation of Hydrogen produced from coal gasification.
- Yoon, Y., Lueptow, R.M., 2005. Removal of Organic Contaminants by RO and NF Membranes, Journal of Membrane Science, 261, 76-86.
- Xu, Y., Zhu, B.-K, Xu, Y.-Y, 2006. Pilot Test of Vacuum Membrane Distillation for Seawater Desalination on A Ship, Desalination, 189, 165-169.

**ÖZGEÇMİŞ****Kişisel Bilgiler**

Soyadı, Adı : DURAN, Murat  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 14.02.1987 - Erzincan  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 (507) 810 45 12  
e-mail : murat.duran24@hotmail.com

**Eğitim**

<b>Derece</b>	<b>Eğitim Birimi</b>	<b>Mezuniyet tarihi</b>
Lisans	Hitit Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2010
Lise	Tuzla Tuğrulbey Lisesi (Y.D.A)	2005

**Yabancı Dil**

İngilizce