

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZEOLİT BENZERİ METAL ORGANİK KAFES (*Rho*-ZMOF) SENTEZİ ve
CO₂/CH₄ AYIRMA AMAÇLI KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRAN
HAZIRLAMADA KULLANIM POTANSİYELİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gözde Işıl ÖZYURT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZEOLİT BENZERİ METAL ORGANİK KAFES (*Rho*-ZMOF) SENTEZİ ve
CO₂/CH₄ AYIRMA AMAÇLI KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRAN
HAZIRLAMADA KULLANIM POTANSİYELİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gözde Işıl ÖZYURT
506091066**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ş. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091066 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Gözde Işıl Özyurt**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ZEOLİT BENZERİ METAL ORGANİK KAFES(Rho-ZMOF) SENTEZİ ve CO₂/CH₄ AYIRMA AMAÇLI KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRAN HAZIRLAMADA KULLANIM POTANSİYELİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Birgül TANTEKİN ERSOLMAZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Seda KESKİN AVCI
Koç Üniversitesi

Teslim Tarihi : 03 Mayıs 2013
Savunma Tarihi : 07 Haziran 2013

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana her türlü motivasyon, destek ve yardımı sağlayan değerli danışmanım Prof. Dr. Birgül Tantekin-Ersolmaz'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın başından sonuna yardıma ihtiyacım olan her an yanımda olan ve tecrübesini benimle paylaşarak çalışmamı kolaylaştıran Araş. Gör. Dr. Çiğdem Atalay Oral'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Analizlerimdeki yardımlarından ve tüm çalışmam boyunca verdikleri destekten dolayı Araş. Gör. Kim. Yük. Müh. Sadiye Halitoğlu-Velioğlu, Araş. Gör. Kim. Müh. Ayşe Kılıç ve Araş. Gör. Kim. Müh. Ahmet Halil Avcı'ya teşekkür ederim.

Tez kapsamındaki karakterizasyon ve sentez çalışmalarımda tecrübelerini ve ilgilerini esirgemeyen Doç. Dr. Ahmet Sirkecioğlu, Doç. Dr. Göktuğ Ahunbay, Prof. Dr. Hale Gürbüz, Prof. Dr. Seniha Güner, Prof. Dr. Işık Ece'ye ve XRD analizlerim ile ilgili bana yardımcı olan Kim. Müh. Esra Engin'e teşekkür ederim.

Tüm yüksek lisans eğitimim boyunca beni motive eden ve sabırla destekleyen sevgili ailem ve Vitali Habif'e çok teşekkür ediyorum.

Haziran 2013

Gözde Işıl ÖZYURT

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1 Membran Esaslı Gaz Ayırma Prosesleri	1
1.2 Doğalgazın Saflaştırılması	4
1.3 Tezin Amacı ve Organizasyonu	8
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	9
2.1 Membran Esaslı Gaz Taşınım Mekanizmaları	9
2.1.1 Polimerik membranlarda gaz taşınımı	10
2.2 Karışık Matrisli Membranlar.....	14
2.3 Metal Organik Kafesler (MOF)	17
2.3.1 MOF sentez yöntemleri.....	19
2.3.2 Zeolit benzeri metal organik kafesler (ZMOF)	20
2.3.2.1 ZMOF çeşitleri ve özellikleri	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	23
3.1 Polimer ve MOF Seçimi.....	23
3.2 Kullanılan Kimyasallar	26
3.2.1 <i>Rho</i> -ZMOF sentezinde kullanılan kimyasallar	26
3.2.2 Membran hazırlamada kullanılan çözücüler	26
3.3 <i>Rho</i> -ZMOF Sentezi	26
3.4 <i>Rho</i> -ZMOF Kristal Boyutu Küçültme Çalışmaları.....	28
3.5 Membran Hazırlama.....	29
3.5.1 Karışık matrisli polimerik membran hazırlanışı	29
3.5.2 Saf polimerik membran hazırlanışı	30
3.6 <i>Rho</i> -ZMOF ve Membran Karakterizasyonu	31
3.6.1 Yapısal karakterizasyon	32
3.6.2 Isıl karakterizasyon	32
3.6.3 Adsorpsiyon özellikleri	33
3.6.4 Gaz geçirgenlik özellikleri	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
4.1 <i>Rho</i> -ZMOF Sentezi ve Karakterizasyonu	37
4.2 <i>Rho</i> -ZMOF Tanecik Boyutu Küçültme Denemeleri.....	43
4.3 Membran Karakterizasyonu	45
5. VARGILAR VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

6FDA	: 4,4-hekzafloroizopropiliden difitalik anhidrit
CH₃CN	: Asetonitril
DAM	: 2,4,6-trimetil-m-fenilen daimin
DMF	: N,N-dimetil formamid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
H₃ImDC	: 4,5-İmidazol-dikarboksilik asit
HNO₃	: Nitrik asit
HPP	: 1,5,7-Triazabisiklo[4.4.0]dec-5-ene
IGA	: Akıllı Gravimetrik Analiz
In(NO₃)₃·xH₂O	: İndium (III) nitrat hidrat
MOF	: Metal Organik Kafes
<i>Rho</i>-ZMOF	: Rombik topolojiye sahip Zeolit Benzeri Metal Organik Kafes
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<i>Sod</i>-ZMOF	: Sodalit topolojiye sahip Zeolit Benzeri Metal Organik Kafes
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
XRD	: X-ışını Difraktometresi
ZMOF	: Zeolit Benzeri Metal Organik Kafes

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Membran proseslerinin sınıflandırılması.....	2
Çizelge 1.2: Membran esaslı gaz ayırmanın endüstrideki bazı uygulama alanları..	3
Çizelge 1.3: Doğalgazın saflaştırma öncesi ve ticari olarak istenen bileşimleri	4
Çizelge 1.4: Fosil yakıtların emisyon seviyeleri	5
Çizelge 1.5: Amin prosesi ve membran esaslı doğalgaz saflaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması	6
Çizelge 3.1: ZMOF çeşitlerinin yapısal özellikleri.....	24
Çizelge 3.2: Matrimid® 5218'in özellikleri	25
Çizelge 3.3: <i>Rho</i> -ZMOF sentezinde kullanılan kimyasallar	26
Çizelge 3.4: Kullanılan çözücülerin özellikleri	26
Çizelge 3.5: Reaksiyon koşullarının optimizasyonu sırasında denenen nükleasyon ve kristalizasyon süreleri	28
Çizelge 4.1: Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş <i>rho</i> -ZMOF kristallerine ait BET alanları	43
Çizelge 4.2: THF ile hazırlanmış membranların % ağırlık kayıp miktarları ve camsı geçiş (T_g) sıcaklıkları.....	48
Çizelge 4.3: Saf ve katkılı 6FDA-DAM membranların 35°C'de 4 bar basınçta CO ₂ /CH ₄ gaz çiftine ait ayırma özellikleri	49
Çizelge 4.4: Saf ve katkılı Matrimid® membranların 35°C'de 4 bar basınçta CO ₂ /CH ₄ gaz çiftine ait ayırma özellikleri	50

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Membran esaslı ayırma işleminin şematik gösterimi	2
Şekil 1.2: CO ₂ /CH ₄ ayırma uygulaması için bilinen poliimidlerin seçicilik-geçirgenlik grafiği.....	7
Şekil 2.1: Membran esaslı gaz taşınım mekanizmalarının en yaygın üç tanesinin şematik gösterimi. (a) Knudsen difüzyonu, (b) moleküler elek, (c) çözünme-difüzyon	9
Şekil 2.2: Gözenek boyutuna (nanometre) göre ayırma mekanizmaları	10
Şekil 2.3: Polimerlerde sıcaklık ile serbest hacim ilişkisi	11
Şekil 2.4: Henry adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyonu ve ikili adsorpsiyon modelinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.5: Karışık matrisli membranın şematik gösterimi	15
Şekil 2.6: ZMOF çeşitlerinin kristal yapısı (a) rho-ZMOF, (b) sod-ZMOF.....	22
Şekil 2.7: ZMOF çeşitlerinin SEM görüntüsü (a) rho-ZMOF, (b) sod-ZMOF.....	22
Şekil 3.1: (a) Rho-ZMOF'a ait CO ₂ , (b) sod-ZMOF'a ait CO ₂ ve (c) her iki ZMOF'a ait N ₂ (77K) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	24
Şekil 3.2: Matrimid® 5218'in kimyasal yapısı.....	24
Şekil 3.3: 6FDA-DAM poliimidinin kimyasal yapısı.....	25
Şekil 3.4: Kullanılan çözücülerin molekül yapıları	27
Şekil 3.5: DMF çözücüsü ile hazırlanan membranların hazırlama prosedürü.....	30
Şekil 3.6: Karışık matrisli membran hazırlama akış şeması.....	31
Şekil 3.7: Saf polimerik membran hazırlama prosedürü	32
Şekil 3.8: Sabit hacim değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminin şematik gösterimi	34
Şekil 3.9: Gaz geçirgenlik hücresinin kesit görüntüsü; (1) membran, (2) epoksi, (3) alüminyum folyo.....	35
Şekil 4.1: Kristalizasyon süresi (a) 14, (b) 18, (c) 20, (d) 24 ve (e) 48 saat olmak üzere, sentezlenen rho-ZMOF kristallerinin SEM görüntüleri	38
Şekil 4.2: Sentezlenen rho-ZMOF kristallerine ait XRD grafiğinin literatür sonuçları ile karşılaştırılması	39
Şekil 4.3: Sentezlenen rho-ZMOF kristallerine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.4: Ultrasonik (a), manyetik (b) ve silindirli (c) karıştırma uygulanmış rho-ZMOF kristallerinin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.5: Sentezlenen rho-ZMOF kristallerinin manyetik karıştırma öncesi ve sonrasına ait XRD grafikleri	40
Şekil 4.6: Sentezlenen rho-ZMOF kristallerine ait TGA eğrileri.....	41
Şekil 4.7: Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem görmüş rho-ZMOF kristallerine ait XRD grafikleri.....	42
Şekil 4.8: Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem görmüş rho-ZMOF kristallerinin 77K'deki N ₂ gazı adsorpsiyon eğrileri	42

Şekil 4.9: Sentezlenen <i>rho</i> -ZMOF kristallerinin 35°C’de CO ₂ ve CH ₄ gazlarına ait adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	43
Şekil 4.10: Sentezlenen <i>rho</i> -ZMOF kristallerinin tanecik boyutu dağılımı	44
Şekil 4.11: <i>Rho</i> -ZMOF kristallerinin (a) 0,5 kat HNO ₃ , (b) 2 kat DMF varlığında gerçekleştirilen sentezlerine ait SEM görüntüleri	44
Şekil 4.12: Kristalizasyon sıcaklığı 120°C’ye yükseltilerek sentezlenen <i>rho</i> -ZMOF kristallerinin normal bileşiminde (a), 0,5 kat HNO ₃ (b) ve su (c) varlığında gerçekleştirilen sentezlere ait SEM görüntüleri	45
Şekil 4.13: (a) Manyetik karıştırıcı kullanılarak ve (b) silindirli karıştırıcı kullanılarak hazırlanan <i>rho</i> -ZMOF katkılı Matrimid® membranların SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.14: Ağırlıkça %10 (a) ve %20 (b) <i>rho</i> -ZMOF içeren katkılı Matrimid® membranların SEM görüntüleri	46
Şekil 4.15: <i>Rho</i> -ZMOF katkılı (a) Matrimid® ve (b) 6FDA-DAM membranların SEM görüntüleri	47
Şekil 4.16: THF ile hazırlanmış saf ve katkılı Matrimid® membranların 48 saat ve 1 hafta 80°C’de ısıtma işlem sonrasında elde edilen TGA eğrileri	47
Şekil 4.17: DMF ve THF ile hazırlanmış katkılı membranların TGA eğrileri	49
Şekil 4.18: THF ile hazırlanmış membranların Robeson grafiğindeki yerleri	50

ZEOLİT BENZERİ METAL ORGANİK KAFES (*Rho*-ZMOF) SENTEZİ ve CO₂/CH₄ AYIRMA AMAÇLI KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRAN HAZIRLAMADA KULLANIM POTANSİYELİ

ÖZET

Membran esaslı gaz ayırma prosesleri son otuz yıldır ilgi gören bir konudur. İnorganik membranların üstün ayırma performansları ve daha sonra geliştirilen inorganik malzeme katkılı polimerik membranlar dolayısıyla bu ilgi gittikçe artmıştır. Polimerik membranların mekanik dayanıklılıkları yüksektir ve işlenmeleri kolaydır. İnorganik katkılar sayesinde ayırma performansları da geliştirilebilmektedir.

İnorganik katkı olarak zeolitler sıkça kullanılmaktadır. Bununla beraber son yıllarda birçok çeşidi sentezlenen ve sentezlenmeye devam eden metal organik kafesler (MOF) de inorganik katkı olarak kullanılmaya başlanmıştır. MOF'lar yapılarındaki organik bileşenlerinden dolayı polimerlerle uyum sorunu yaşamamakta, bu özellikleri sayesinde zeolitlere üstünlük sağlamaktadır. Ayrıca farklı gözenek boyutuna sahip olacak şekilde sentezlenebilmektedirler ve bazı çeşitleri zeolitler gibi iyon değiştirme özelliği göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde farklı gaz karışımlarının ayrılmasında kullanılabilmektedirler.

Bu çalışmada, CO₂/CH₄ gaz çiftinin ayrılması amacıyla karışık matrisli polimerik membranlar hazırlanmıştır. Katkı malzemesi olarak, gözenek pencereleri oldukça büyük (8,6Å) olan ve CO₂/CH₄ gaz çiftinin ayrılması için potansiyel taşıyan bir MOF çeşidi olan, rombik topolojide zeolit benzeri metal organik kafes (*rho*-ZMOF) seçilmiştir. *Rho*-ZMOF kristalleri solvo-termal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen kristallerin yapısal karakterizasyonu X-ışını toz difraktometre (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. *Rho*-ZMOF kristallerinin ısı özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Literatürle uyumlu olarak 250°C civarında yapı yönlendiricinin bozunduğu, 400°C civarında da yapının tamamen çöktüğü görülmüştür. Ancak farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmüş *rho*-ZMOF örnekleri üzerinde yapılan XRD analizlerinde 100°C'nin üzerinde sıcaklıklarda kristalinitenin kaybolduğu belirlenmiştir. Bu sonuç 100°C'nin üzerinde ısı işlem gören kristallerin N₂ adsorpsiyonu ve BET yüzey alanı değerlerinin de azaldığının belirlendiği adsorpsiyon ölçümleri ile desteklenmiştir.

Sentezlenen kristallerin CH₄ ve CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri akıllı gravimetrik analiz (IGA) ile ölçülmüştür. Elde edilen sonuçların literatürle örtüştüğü ve *rho*-ZMOF kristallerinin CO₂ gazını CH₄ gazına göre çok daha fazla adsorpladığı görülmüştür.

Karışık matrisli membran yapımında kullanılmak istenen bu kristallerin membran içinde daha iyi dağılım göstermesi amacıyla kristal boyutu küçültme denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde sentez prosedüründe değişiklikler yapılmış ve farklı sentez yöntemleri kullanılmıştır. Ancak denenen prosedür ve yöntemlerle kristal boyutlarını küçültmek mümkün olmamıştır.

İyi bir CO₂/CH₄ ayırma performansı sunması dolayısıyla *rho*-ZMOF kristalleri iki farklı poliimide katılarak karışık matrisli kompozit membranlar hazırlanmıştır. Bu işlem için seçici-geçirgenlik özelliği ve ısı ve mekanik dayanıklılığı iyi, ticari bir polimer olan Matrimid® 5218, ve yüksek basınçlarda dahi ısı, kimyasal ve mekanik kararlılık gösterebilen, diğer polimidlere kıyasla geçirgenlik özelliği yüksek bir polimer olan 6FDA-DAM seçilmiştir.

Membran hazırlama prosedürü belirleme aşamasında *rho*-ZMOF kristallerinin manyetik karıştırma sonrası parçalanarak kristalinitelerini kaybettikleri belirlenmiştir. Çok çeşitli denemeler yapıp en uygun karıştırma yöntemleri, çözücü, ısı işlem sıcaklık ve süreleri belirlenmiştir. Belirlenen bu prosedüre göre membran çözeltileri tetrahidrofuran (THF) çözücüsü ile hazırlanmış, karıştırma işlemleri için ultrasonik ve silindirli karıştırıcılar kullanılmıştır. Elde edilen çözelti 1mm yükseklikteki döküm bıçağı ile cam yüzey üzerinde film haline getirilmiş ve 80°C’de vakum altında 48 saat ısı işleme tabi tutulmuştur. Hazırlanan %10 *rho*-ZMOF katkılı karışık matrisli kompozit membranların ısı karakterizasyonları ve 4 bar besleme basıncında, 35°C’de saf gaz geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır.

Membranların camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferansiyel taramalı kalorimetre analizi ile belirlenmiştir. Kalıntı nem ve çözücü miktarları da TGA ile araştırılmıştır. *Rho*-ZMOF ve polimer ara yüzeyinde bir uyum sorunu olmamasına rağmen kristallerin boyutları nedeniyle SEM görüntülerinde membranların yapısında yer yer boşluklar olduğu tespit edilmiştir. Fakat bu boşlukların varlığında dahi, tek gaz geçirgenlik ölçümleri sonucunda katkılı membranların CO₂/CH₄ gaz çiftini ayırma performanslarının saf membranlara göre daha üstün olduğu belirlenmiştir.

SYNTHESIS OF ZEOLITE LIKE METAL ORGANIC FRAMEWORK (*Rho*-ZMOF) AND ITS POTENTIAL AS FILLER IN MIXED MATRIX MEMBRANES FOR CO₂/CH₄ SEPARATION

SUMMARY

Gas separation with membranes has been an intriguing subject in the past thirty years. The high performance of inorganic membranes, and afterwards, the development of the polymeric membranes with inorganic material additives increased the interest on the subject. The membranes, known as mixed matrix membranes, are obtained by dispersing the inorganic filler within a polymer homogeneously. The mechanical durability and chemical stability of polymeric membranes is high and therefore it is easier to process them. It is possible to obtain high quality membranes that have commercially desired separation properties when processability of polymeric membranes and high separation performance of inorganic fillers are combined.

The most common inorganic fillers are zeolites. In addition, materials like silica, carbon nanotubes and carbon molecular sieves are also used. The metal organic frameworks (MOFs), which are synthesized in many types in the past few years, are also considered as attractive inorganic fillers. MOFs are hybrid materials consisting of metal clusters bridged by organic linkers. MOFs do not have compatibility issues with polymers with respect to the organic components within their structure. This fact causes superiority over zeolites. Furthermore, MOFs can be synthesized in different pore sizes and some types have the ability to exchange ions similar to zeolites. They can be used for separation of different gases with the help of these properties.

Zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs) are a subclass of MOFs and has anionic framework unlike other MOFs which have neutral framework. The charge-compensating extra-framework cations in the pores of ZMOF structures can be ion-exchanged with alkali metals similar to zeolites, increasing their CO₂ affinity. Compared with other MOFs and nanoporous materials reported to date, zeolite like MOF in rhombic topology (*rho*-ZMOF) exhibits exceptionally high selective adsorption capacity for CO₂ especially from CO₂/CH₄ mixture. *Rho*-ZMOF also has larger surface area and bigger pore volume when compared with the other zeolite like metal organic framework called *sod*-ZMOF.

In this thesis, *rho*-ZMOF crystals are synthesized and characterized for possible use as filler in the development of polyimide based mixed-matrix membranes (MMMs) for CO₂ separation. Although several gas adsorption studies with ZMOFs have been reported in the literature, the use of *rho*-ZMOF as filler in mixed-matrix membranes and their gas separation properties are investigated for the first time in this thesis.

The *rho*-ZMOF crystals were synthesized using the solvo-thermal method. The structural characterization of the synthesized crystals was carried out by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The XRD pattern and

SEM images of the synthesized crystals were compatible with the literature. The average particle size distribution was measured to be between 20-60 μm .

In order to expose the basic thermal characteristics of *rho*-ZMOF crystals, a thermogravimetric analysis (TGA) was carried out. TGA thermograms yielded that the structure directing agent disintegrated around 250°C and the entire structure collapsed around 400°C. However, XRD analysis showed that the crystallinity disappears in the samples that were heat treated above 100°C. These results were confirmed by adsorption measurements. The BET areas and N₂ adsorption capacity of the crystals decreased as the samples were heat treated above 100°C. The CH₄ and CO₂ adsorption capacities of the synthesized crystals were measured by Intelligent Gravimetric Analysis (IGA). The IGA results showed that the *rho*-ZMOF crystals adsorbed CO₂ more than CH₄ and therefore was a good candidate for use as filler in mixed matrix membrane preparation.

Studies for crystal size reduction were carried out in order to obtain crystals smaller than 5 μm . Smaller crystals are needed in order to achieve better distribution of the crystals in the formation of mixed matrix membranes. Several changes in the solvo-thermal synthesis procedure, such as different nucleation times and temperatures, different crystallization temperatures, and different reaction compositions were tested. In addition, a different synthesis method, ultrasonic method, has been used to obtain smaller crystals. However, none of these trials resulted in success. The smallest *rho*-ZMOF crystals were obtained by solvo-thermal method and had an average size of 20-30 μm .

The *rho*-ZMOF crystals were dispersed in two different polyimides (Matrimid® 5218 and 6FDA-DAM) to obtain mixed matrix membranes. Matrimid® 5218 is a commercial durable polymer with high permselectivity and has been frequently used in mixed matrix membrane studies in the literature. 6FDA-DAM polyimide is a polymer with high gas permeability compared to other polyimides and shows thermal, chemical and mechanical stability even under high pressures. Membranes were prepared using casting-evaporation method.

Membrane preparation presented several challenges. The *rho*-ZMOF crystals were crumbled and lost their crystallinity when magnetic stirring is applied to disperse the crystals into the polymer solution. Hence, ultrasonic stirring and a roller mixer was preferred. Dimethylformamide (DMF) with a boiling point of 153°C was used as the solvent in membrane preparation while the thermal treatment temperature was stated as 200°C to remove the solvent. However, *rho*-ZMOF crystals could not sustain their stability over 100°C, so another solvent, namely tetrahydrofuran (THF) that has a lower boiling point was chosen. After the proper stirring methods, solvent and thermal treatment temperature are determined, the crystals and polymers were dried prior to membrane preparation. The crystals were first distributed in THF with the help of an ultrasonic stirrer. Then the polymer was added in small amounts intermittently and a homogenous solution was obtained with the help of roller mixer. The solution was transformed into a film on a glass surface with the help of a film applicator. The prepared films were subjected to thermal treatment at 80°C under vacuum for 48 hours. Membranes were later removed from the glass surface. Mixed matrix membranes were prepared with 10 % (by weight) *rho*-ZMOF content. Higher filler ratios cannot be prepared due to the large size of the *rho*-ZMOF crystals.

The membranes with 10% *rho*-ZMOF were characterized by TGA, Differential Scanning Calorimetry (DSC), SEM, and single gas permeability measurements. The

CO₂ and CH₄ permeabilities were measured using a constant volume-variable pressure gas permeability system at 35°C under 4 bar feed pressure.

The SEM images revealed good adhesion between the *rho*-ZMOF particles and the polymer. However, some non-selective voids in mixed matrix membranes was also observed possibly due to the large *rho*-ZMOF crystal size. When the filler ratio was increased above 10%, the non-selective voids increased and permeability measurements gave very large permeability values due to the limitations in preparation of defect-free membranes.

Thermogravimetric analysis (TGA) was also used to determine the residual solvent amount within the membranes. The TGA thermograms of the membranes showed that the weight loss were very low up to 110°C indicating that the solvent (THF) could be removed effectively by the thermal treatment employed. Even with these low weight loss ratios, mixed matrix membranes lost more solvent when compared with the pure polyimide membranes. These results point out that the *rho*-ZMOF crystals have the tendency to adsorb the solvent. When TGA thermograms of the mixed matrix membranes treated at 80°C and 200°C are compared, weight loss at 250°C and 400°C observed for both *rho*-ZMOF crystals and membranes treated at 80°C was not observed for mixed matrix membranes treated at 200°C. This is another proof of the crystallinity loss of *rho*-ZMOF crystals at temperatures over 100°C.

The glass transition temperatures, T_g of mixed matrix membranes were found to be lower than the T_g of pure membranes as a result of DSC analysis. However, the glass transition temperatures of mixed matrix membranes were expected to be higher than the pure membranes because of their more rigid structure. This unexpected behavior can be attributed to the plasticization effect of the solvent retained in the structure of the *rho*-ZMOF crystals.

Pure gas measurements showed that the *rho*-ZMOF addition into polyimides enhanced CO₂/CH₄ separation ability of these membranes. The permeability of Matrimid® 5218 membrane, which shows high selectivity but low permeability in pure form, could be increased by *rho*-ZMOF incorporation while its selectivity remained almost same. The selectivity of 6FDA-DAM membrane, which has high permeability and low selectivity, could be increased by *rho*-ZMOF incorporation.

Despite all thermal and mechanical stability issues related to *rho*-ZMOF, this work reveals that *rho*-ZMOF is a promising candidate for the separation of CO₂ and can be used as filler in mixed-matrix polyimide membranes to improve their CO₂/CH₄ separation performance. The results also showed that extra effort should be spend for particle size reduction in order to produce more successful membranes. If *rho*-ZMOF crystal size can be reduced, membranes with filler content higher than 10% can be produced and thus, membranes with superior separation performance may be obtained.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Membranlar, önemli bir parçası oldukları kimyasal teknolojilerin çeşitli uygulamalarında yer almaktadırlar. Bunlardan biri olan membran esaslı gaz ayırma prosesleri de düşük enerji ve sermaye gereksinimi, uygulama kolaylığı gibi nedenlerden dolayı yakın geçmişten bu yana büyük ilgi görmektedir. Bu alanda ilk büyük gelişme 1980 yılında hidrojen ayırma işlemi için kullanılan ilk endüstriyel membranın yapımı olmuştur. Daha sonra, havadan azotun ayrılması ve doğalgazdan karbondioksitin ayrılması şeklinde gelişmeler kaydedilmiştir [1, 2]. Günümüzde bu alandaki uygulamalar ticari anlamda büyük önem kazanmıştır.

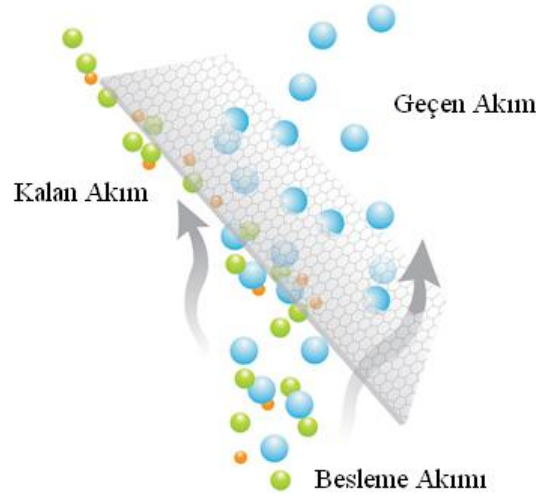
Bu bölümde, membran esaslı ayırma prosesleri ile ilgili genel bilgiler kısaca anlatıldıktan sonra, en önemli gaz ayırma uygulamalarından biri olan doğalgazın saflaştırılması ile ilgili bilgiler verilecektir.

1.1 Membran Esaslı Gaz Ayırma Prosesleri

Membran, iki faz arasında bulunan, seçici-geçirgenlik özelliği sayesinde bir itici güç etkisindeki fazın diğer faza taşınmasını sağlayan ince bir tabakadır. Taşınımı sağlayacak olan itici güç, basınç, konsantrasyon, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı olabilir [2]. Şekil 1.1’de membranlı ayırma işlemi şematik olarak gösterilmiştir.

Üretiminde polimerler, zeolitler, metal organik kafesler gibi çok çeşitli malzemeler kullanılabilen membranlar, düz levha, spiral sargı şeklinde veya içi boş lif formunda oluşturulabilirler. Membran esaslı ayırma işlemi karışım halindeki akışkanların ince bir ara yüzey ile ayrılması üzerine kuruludur. Bu ara yüzey homojen bir yapıda olabildiği gibi gözenekli veya katmanlı bir yapıya da sahip olabilir. Membranla ayırma işleminin gerçekleşmesi için membrana uygun bir itici güç verilmelidir [3]. Çizelge 1.1’de uygun itici güç ve boyut aralıklarına göre membranlar prosesleri sınıflandırılmıştır.

Bir membranın performansı geçirgenlik ve seçicilik parametrelerine göre değerlendirilir. Geçirgenlik, ayrılması istenen türlerin membran içinden geçebilme



Şekil 1.1 : Membran esaslı ayırma işleminin şematik gösterimi [4].

oranıdır. Seçicilik ne kadar yüksekse ayırma işlemi o kadar iyi ve elde edilen ürün o kadar saf olur. Endüstriyel uygulamalarda sistemin daha ekonomik olması için membranın geçirgenlik değerlerinin de yüksek olması istenir. Bunun yanında membranın dayanıklılığı ve uzun süreli kullanımı da önemlidir [5-6].

Çizelge 1.1 : Membran proseslerinin sınıflandırılması [1].

Membran Prosesi	Boyut Aralığı (Å)	İtici Güç
Mikrofiltrasyon	200-10000	Basınç farkı
Ultrafiltrasyon	10-200	Basınç farkı
Nanofiltrasyon	5-10	Basınç farkı
Ters Osmoz	2-5	Basınç farkı
Elektrodiyaliz	-	Elektriksel potansiyel farkı
Pervoparasyon	2-5	Kimyasal potansiyel farkı
Gaz Ayırma	2-5	Kimyasal potansiyel farkı

Ticari olarak gaz ayırma işlemleri kriyojenik distilasyonla, adsorpsiyonla ve yakın geçmişten bu yana membranlarla da gerçekleştirilmektedir. Membran esaslı gaz ayırma işleminin diğer yöntemlere göre birçok avantajı vardır. Bunlar; çalışma kolaylığı, düşük yatırım maliyeti, kurulum kolaylığı, mekanik olarak güvenilir olma olarak sıralanabilir. Ayrıca, var olan sistemde yeni geliştirilen membranların rahatlıkla kullanılabilmesi ve ekonomik dezavantajına rağmen, istenirse daha büyük sistemlere uyarlanabilmesi bu yöntemi cazip kılmaktadır [7].

Çizelge 1.2 membran esaslı gaz ayırma proseslerinin günümüzdeki uygulama alanlarını özetlemektedir. Membran prosesi kullanılarak O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/N_2 , He/hava, H_2O /hava ve H_2/CH_4 gaz karışımları ayrılabilir. H_2 geri kazanımı, havadan N_2 eldesi ve doğalgazın saflaştırılması ticari uygulamaların başında yer almaktadır [7]. Saflaştırılan ya da geri kazanılan H_2 gazı, yakıt hücresi araçlarda, yakıt hücreleri kullanılarak durağan enerji üretiminde ya da sürdürülebilir bir enerji sistemine ulaşmak için konvansiyonel motorlarda kullanılabilecek temiz ve güvenilir potansiyel bir enerji kaynağıdır. H_2 gazı üretiminin %80'i hidrokarbonların işlenmesiyle elde edilmektedir. Bunun yanında kömürün gazlaştırılması ve suyun elektrolizi gibi yöntemler de H_2 gazı üretiminde önemli role sahiptirler [8]. Havanın saflaştırılmasıyla elde edilen N_2 gazı ise kimyasal işlemlerde inert ortam sağlamak amacıyla kullanılmaktadır.

Çizelge 1.2 : Membran esaslı gaz ayırmanın endüstrideki bazı uygulama alanları [3].

Gaz Ayırma	Uygulama Alanı
O_2/N_2	Oksijen zenginleştirme, inert gaz üretimi
H_2 /Hidrokarbon	Rafineri ürünlerinden hidrojen geri kazanımı
H_2/N_2	Amonyak tavisye gazı
H_2/CO	Sentez gazı oranı ayarı
CO_2 /Hidrokarbon	Asit gazı işleme, sera gazı yakalama
H_2O /Hidrokarbon	Doğalgaz dehidrasyonu
H_2S /Hidrokarbon	Asitli gazların işlenmesi
He/Hidrokarbon	Helyum ayırma
He/ N_2	Helyum geri kazanımı
Hidrokarbon/Hava	Hidrokarbon geri kazanımı
H_2O /Hava	Havanın kurutulması

Tüm dünyada araştırmacılar, bir yandan enerji gereksinimini karşılamak için yeni yöntemler arayışındayken, bir yandan var olan doğal enerji kaynaklarının en verimli şekilde kullanılması çabası içindedirler. Çevreci yakıt olarak nitelendirilen doğalgazın kullanımı her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle doğalgazın saflaştırılması gaz ayırma teknolojilerinin başlıca uygulama alanlarından biri olmuştur.

1.2 Doğalgazın Saflaştırılması

Dünyanın en önemli enerji kaynaklarından biri olan doğalgaz, kokusuz, renksiz ve yanabilen bir gazdır. Yandığında yüksek enerji sağlamasına rağmen diğer fosil yakıtlara göre zararlı gaz emisyonu daha düşüktür [9]. Doğalgazın kaynağından çıkarıldıktan sonraki bileşimi ve ticari olarak istenen bileşimi Çizelge 1.3’de verilmiştir.

Çizelge 1.3: Doğalgazın saflaştırma öncesi ve ticari olarak istenen bileşimleri [10].

Bileşen	Kaynaktaki Miktar	Ticari Beklenti
CH ₄	%70-80	%90
CO ₂	%5-20	< %2
C ₂ H ₆	%3-4	%3-4
C ₃ -C ₅	~ %3	~ %3
N ₂	~%1-4	<%4
H ₂ S	<100 ppm	<4 ppm
H ₂ O	Doygun	<100 ppm
C ₆ ve daha yüksek karbonlu hidrokarbonlar	%0.5-1	%0.5-1

Doğalgaz diğer fosil yakıtlara göre çevresel olarak daha avantajlı olmasından dolayı çevre dostu yakıt olarak kabul edilir. Bu avantaj, Çizelge 1.4’te görüldüğü üzere kükürt dioksit emisyonunun göz ardı edilebilir seviyede, karbondioksit ve azot oksit emisyonlarının da diğer fosil yakıtlara göre daha düşük seviyede olmasıdır. Bu durum ozon tabakası, sera gazı ve asit yağmuru gibi sorunların azaltılmasına yardımcı olmaktadır. Taşınması, depolanması ve kullanması oldukça güvenli bir enerji kaynağı olan doğalgaz, evlerde ısınma ve mutfak kullanımı için, endüstride elektrik üretiminde; tuğla, çimento ve seramik karo yapımında; cam üretiminde; su buharı üretiminde; sterilizasyon ve gıdaların işlenmesi için ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır. Motorlu araçlarda da kullanımı gün geçtikçe artmaktadır [11,12].

Doğalgaz bileşimindeki CH₄ gazı dışındaki gazlar safsızlık olarak nitelendirilir. Çizelge 1.3’te de görüldüğü gibi CO₂ gazı doğalgazın içindeki safsızlık oranlarından

en büyüğüne sahiptir. CO₂ gazının yüksek oranlarda varlığı doğalgazın yanma verimini düşürmekle beraber taşınması sırasında kullanılan boruları korozyona uğratmaktadır [13]. Ayrıca yüksek basınçta ve düşük sıcaklıkta taşınan gazı katılaştırmaktadır [14].

Çizelge 1.4: Fosil yakıtların emisyon seviyeleri [15].

Kirliliğe neden olan madde ^a	Doğalgaz	Petrol	Kömür
Karbondiyoksit	117000	164000	208000
Karbonmonoksit	40	33	208
Azot oksitler	92	448	457
Kükürt oksitler	1	1122	2591
Partiküller	7	84	2744
Cıva	0.000	0.007	0.016

^a lb/109 BTU enerji

Asit gazlarının doğalgazdan uzaklaştırılması, fiziksel adsorpsiyon, fiziksel absorpsiyon ve kimyasal absorpsiyon ilkelerine dayanan değişik yöntemlerle yapılabilmektedir. Endüstride, bir kimyasal absorpsiyon işlemi olan amin prosesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde doğalgaz bir amin çözeltisi içinden geçirilir. Safsızlık olarak bulunan CO₂ ve H₂S gazları bu amin çözeltisi ile reaksiyona girer ve doğalgaz bileşiminden ayrılır. Kullanılan başlıca amin çözeltileri monoetanolamin ve dietanolamindir [14, 16].

Amin prosesinde hidrokarbon kaybı ihmal edilebilecek kadar düşük seviyede olmasına rağmen enerji gereksinimi çok yüksektir. Aynı zamanda geniş kurulum alanına ihtiyaç duyan bu prosesin çevreye zarar verebilecek atıklar açığa çıkarması önemli bir dezavantajdır [12].

Alternatif bir yöntem olan membran esaslı doğalgaz saflaştırılması ilk defa 1980'lerde ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır ve halen membranla gaz ayırma proseslerinin başında yer almaktadır [17]. Amin prosesi ve membran esaslı saflaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması Çizelge 1.5'te sunulmuştur.

Gelecek on yıl içinde membran proseslerinin kurulum ve uygulama kolaylığı, daha düşük risk taşınması, maliyetinin daha düşük olması gibi üstünlüklerle ticari rekabette güç kazanması beklenmektedir. Membran sistemlerinin kapladığı alanın ve

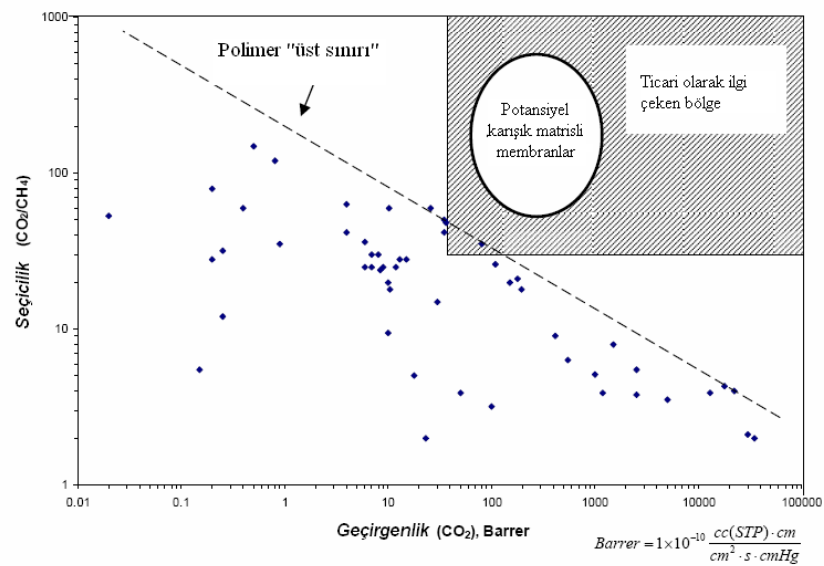
ağırlıkların küçük olması bu sistemlerin açık deniz platformlarında kullanımına olanak sağlayacaktır. Çalışma kolaylığı anlamına gelen bu durumda işçilik maliyeti de azalacak ve sistemler uzak mesafelerde kullanılabilecektir [17].

Çizelge 1.5: Amin prosesi ve membran esaslı doğalgaz saflaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması [18].

Faktör	Amin Sistemleri	Membran Sistemleri
İşletme Sorunları		
Hidrokarbon kaybı	Çok düşük	Koşullara bağlı
Düşük CO ₂ oranlarında kullanım	Evet (ppm derecesine kadar)	Hayır (%2'nin altında zor)
Enerji tüketimi	Ortalama ile yüksek arasında	Düşük
İşletme maliyeti	Orta	Düşük veya orta
Bakım maliyeti	Düşük veya orta	Düşük
Proses kolaylığı	Göreceli olarak orta	Göreceli olarak kolay
Çevreye etkisi	Kompleks	Düşük
Sermaye Sorunları		
Ön işlem maliyetleri	Düşük	Düşük veya orta
Geridönüşüm	Kullanılmamaktadır	Koşullara bağlı
Yerinde kurulum süresi	Uzun	Orta
Kullanıma hazır olma süresi	Büyük sistemler için uzun	Orta

Ticari olarak CO₂ ayırma işlemi için kullanılan üç farklı membran vardır. Bunlar; selüloz asetat, perfloro-polimerler ve poliimidlerdir. Selüloz asetat membranlar doğalgaz işleme pazarının %80'ini oluşturmaktadır. Ticari olarak tercih edilmiş olmalarına rağmen bu membranlar, beslenen doğalgaz akımı içindeki CO₂ ve ağır hidrokarbon bileşenleri tarafından plastize olabilmektedir. Plastizasyon ise polimer zincirlerinin esnekliğini artırarak membranın seçiciliğini ve mekanik dayanıklılığını olumsuz etkiler. Perfloro-polimerler, kimyasal ve termal etkilere karşı dayanıklıdır fakat gaz ayırma özellikleri düşüktür. Polimidler ise CO₂/CH₄ seçiciliği yüksek olan polimerlerdir. Ticari olarak selüloz asetat membranlara bir alternatif olarak görülen bu membranlar yüksek CO₂ geçirgenliğine sahip olmalarıyla beraber, hazırlanması kolay, termal ve kimyasal stabilitesi yüksek membranlardır. Poliimid membranların laboratuvar ortamında yapılan deneylerde selüloz asetat membranlara üstünlük sağladığı görülmekle beraber gerçek koşullardaki performansı ile ilgili araştırmalar devam etmektedir [17].

Gaz ayırma uygulamalarında membranın hem seçiciliğinin hem de geçirgenliğinin yüksek olması istenir. Membran malzemeleri olarak genellikle kolay işlenebilir olmalarından ötürü polimerler tercih edilmektedir. Polimerler genellikle yüksek akı gösterirken düşük seçicilik, yüksek seçicilik gösterirken ise düşük akı vermekte, sınırlı sayıda polimer ticari kullanım için gerekli akı-seçicilik değerlerine ulaşabilmekte ve bilinen polimerlerin ayırma performansı bu değerlerin altında kalarak bir üst sınır oluşturmaktadır. Bununla ilgili olarak, ilk defa Robeson polimerler için seçiciliğe karşı geçen akımın geçirgenliğini grafiklemiş ve bu seçicilik-geçirgenlik sınırlamalarını göstermiştir [19]. Öte yandan moleküler elek yapıdaki zeolitler ise bu sınırın çok üzerinde ayırma performansı göstermelerine rağmen geniş yüzey alanlarında kusurlar içermeden üretilebilmelerinde zorluklar bulunmaktadır. Son yıllarda ticarileşme için gerekli olan seçicilik-geçirgenlik değerlerine yaklaşmak amacıyla polimerik membranlara inorganik malzemeler katılarak karışık matrisli membranlar hazırlanmaktadır. Bu şekilde polimerik membranların gaz ayırma performansı iyileştirilmeye çalışılmaktadır [20]. Karışık matrisli membranlar, bu iki malzemenin üstün özelliklerini bir araya getirerek ticari kullanıma uygun ayırma özelliklerine sahip kompozit membranlar hazırlamak üzere başvurulan yollardan biridir. Şekil 1.2’de bilinen poliimidler için çizilmiş olan ve Robeson grafiği olarak ta bilinen seçicilik-geçirgenlik grafiği ve polimer üst sınır doğrusu görülmektedir. Bölüm 2’de karışık matrisli membranlarla ilgili detaylı bilgiler verilecektir.



Şekil 1.2 : CO₂/CH₄ ayırma uygulaması için bilinen poliimidlerin seçicilik-geçirgenlik grafiği [21].

1.3 Tezin Amacı ve Organizasyonu

Bu çalışmada, bir metal organik kafes (MOF) çeşidi olan rombik topolojiye sahip zeolit benzeri metal organik kafes (*rho*-ZMOF) kristallerinin sentezlenmesi, karakterize edilmesi ve bunu takiben de bu kristaller ve farklı poliimidler kullanarak, CH₄/CO₂ gaz çiftini ayırmak için karışık matrisli membran hazırlanması amaçlanmıştır. *Rho*-ZMOF kristallerinin katılmasıyla seçilen poliimidlerin ayırma performanslarının geliştirilmesi hedeflenmiştir.

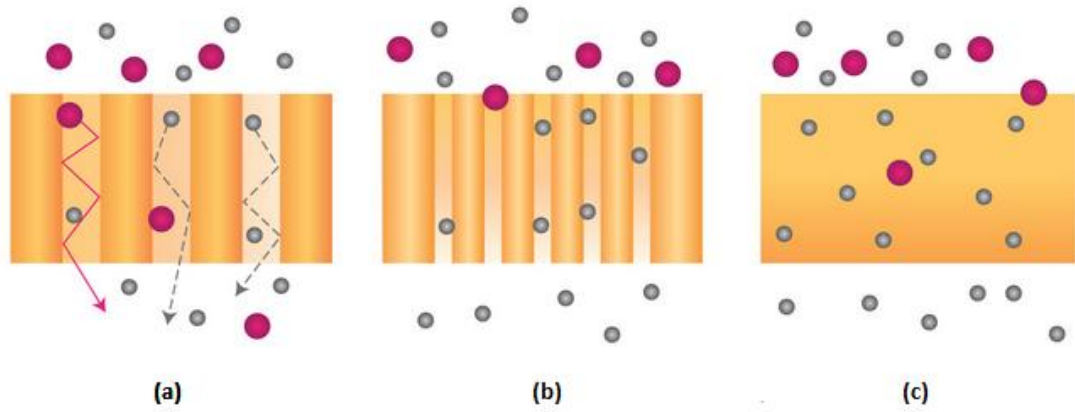
Bu amaç doğrultusunda, oldukça büyük gözenek hacmine sahip *rho*-ZMOF kristallerinin sentez prosedürünün belirlenmesi, sentezlenen kristallerin karakterize edilmesi, bu kristallerle hazırlanacak olan membranlar için uygun poliimidlerin seçilmesi, karışık matrisli membran hazırlama prosedürünün belirlenmesi, hazırlanan membranların yapısal ve termal özelliklerinin incelenmesi, CO₂/CH₄ ayırma performanslarının araştırılması ve saf membranlarla karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Dayanıklı ve kusurlar içermeyen membranlar yapılabilmesi için *rho*-ZMOF kristallerinin boyutlarını küçültmeye yönelik farklı prosedür ve yöntemler de denenmiştir.

Tezin organizasyonu şu şekilde yapılmıştır: Bölüm 2’de, membran esaslı gaz taşınım mekanizmaları, metal organik kafesler ve bunların sentez yöntemleri ve inorganik malzeme katkılı karışık matrisli membranlarla ilgili çalışmaların sunulduğu literatür araştırmaları yer almaktadır. Bölüm 3’te yapılan deneysel çalışmalar anlatılmıştır. Burada anlatılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar Bölüm 4’te sunulmuş ve yorumları yapılmıştır. Bölüm 5’te ise değerlendirmeler sonucu ortaya çıkan vargılar ve gelecekte bu konuda yapılacak çalışmalara ışık tutması amacıyla getirilen öneriler yer almaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Membran Esaslı Gaz Taşınım Mekanizmaları

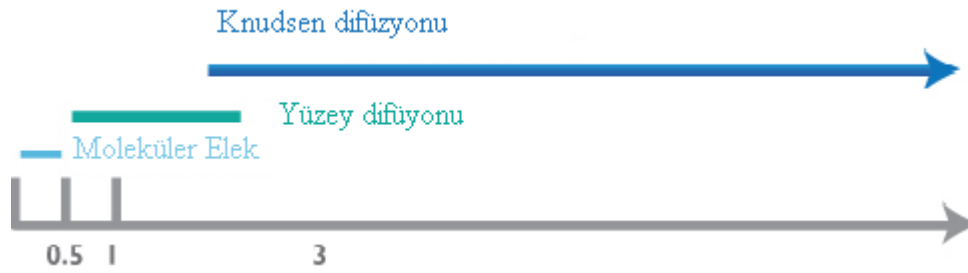
Gaz moleküllerinin membranlar üzerinden taşınımı için beş farklı mekanizma bulunmaktadır. Bunlar; Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, moleküler elek, kapiler kondenzasyon ve çözünme-difüzyon mekanizmasıdır. Şekil 2.1’de yaygın taşınım mekanizmalarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.1: Membran esaslı gaz taşınım mekanizmalarının en yaygın üç tanesinin şematik gösterimi. (a) Knudsen difüzyonu, (b) moleküler elek, (c) çözünme-difüzyon [22].

Knudsen difüzyonu, yüzey difüzyonu, kapiler kondenzasyon ve moleküler elek mekanizmaları gözenekli membranlarda gerçekleşebilecek taşınım çeşitleridir. Knudsen difüzyonu, gaz moleküllerinin yığın difüzyonuna izin vermeyecek büyüklükteki kanallardan, yüzeye çarparak ilerlemesidir. Gözenek çapı, gaz molekülünün ortalama serbest yolundan daha küçük olduğunda Knudsen difüzyonu gerçekleşir [2]. Yüzey difüzyonu, yüksek polariteye sahip gaz moleküllerinin gözenek yüzeyinden ilerlemesiyle gerçekleşir. Ayırmanın verimi ve difüzyon hızı, gözenek yüzeyiyle gaz molekülü arasındaki etkileşimin yoğunluğuna bağlıdır [2, 22]. Ayırma işlemi, gözenekler içindeki gaz karışımının bileşenlerinden birinin kısmi kondenzasyonu ile de gerçekleşebilir. Kapiler kondenzasyon olarak adlandırılan bu olay, kondense olan bileşenin gözenek içerisinde daha hızlı hareket etmesi sayesinde meydana gelir. Moleküler elek mekanizması ise membran içindeki gözeneklerin

boyutunun ayrılacak gaz moleküllerinin boyutlarının arasında olduğu durumlarda mümkündür. Boyutları, gözenek boyutundan küçük olan gaz molekülleri gözeneklerden geçerken büyük moleküller geçemez ve ayırma gerçekleşir. Uygun gözenek boyutu seçildiğinde moleküler elek mekanizmasıyla çok iyi ayırma yapılabilir. Ancak gözenek boyutları küçüldükçe membranın gözenekliliği azalır ve bu da geçirgenliğin düşmesine sebep olur. Bu nedenle membran hazırlanırken boyut-gözeneklilik dengesi sağlanmalıdır [2]. Şekil 2.2’de gözenek boyutuna göre ayırma mekanizmaları gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Gözenek boyutuna (nanometre) göre ayırma mekanizmaları [21].

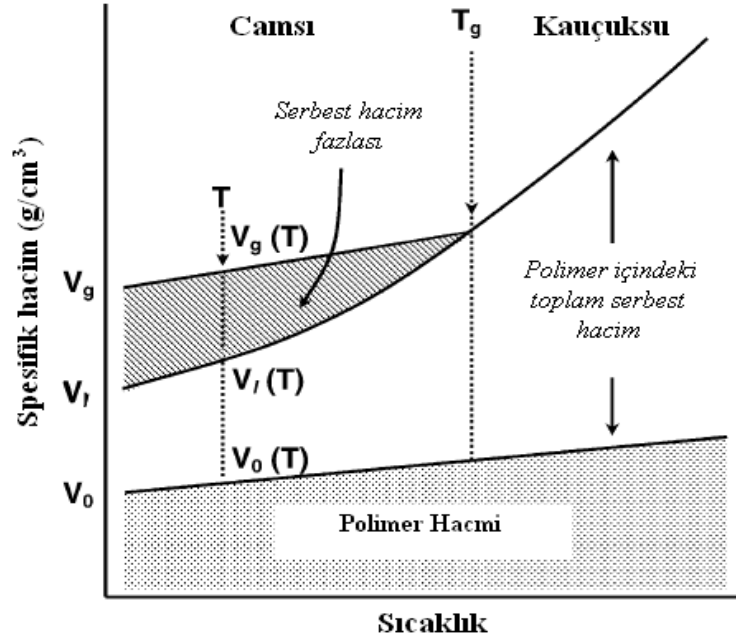
Gözenekli olmayan membranlarda ise gazlar çözünme-difüzyon mekanizmasına göre taşınır. Bu mekanizma, membranın bir tarafından beslenen gaz moleküllerinin membran boyunca difüze olması ve membranın diğer yüzeyinden desorplanması esasına dayanır. Bir sonraki bölümde, polimerik membranlarda çözünme-difüzyon mekanizmasının işleyişi detaylandırılacaktır.

2.1.1 Polimerik membranlarda gaz taşınımı

Polimerler, amorf ve kristalin yapıda olmak üzere ikiye ayrılırlar. Membran esaslı gaz ayırma proseslerinde amorf polimerler kullanılır. Amorf polimerler de camsı ve kauçuksu polimerler olarak ikiye ayrılır. Bu ayrımı belirleyen camsı geçiş sıcaklığıdır. Her polimer için farklı olan bu sıcaklığın altında bir sıcaklığa soğutulan polimer camsı yapıya geçer. Bu yapıda polimer zincirlerinin hareketi kısıtlı olduğundan, polimer sert ve katıdır. T_g sıcaklığının üstüne çıkarılan polimer ise kauçuksu forma geçer, zincirler daha serbest hareket eder ve dolayısıyla polimer esnekleşir.

Kauçuksu formdan camsı forma geçiş sırasında anlık olarak bir donma olayı meydana gelir. Bu sırada polimer zincirleri düzenli paketlenemez ve polimer içinde büyük serbest hacimler oluşur. Bu şekilde meydana gelen serbest hacimlerin tamamı

serbest hacim fazlası olarak adlandırılır. Şekil 2.3'te gösterilen taralı alan geçiş sırasında meydana gelen serbest hacim fazlasını ifade etmektedir [23].



Şekil 2.3: Polimerlerde sıcaklık ile serbest hacim ilişkisi [24].

Polimerik membranlarda gazlar çözünme-difüzyon mekanizmasına göre taşınır. Bu mekanizmaya göre önce gaz molekülleri membran yüzeyinde çözünür, polimer içindeki serbest hacimlerden geçerek difüze olur ve sonra membranın diğer yüzeyinden desorplanır. Çözünme-difüzyon mekanizmasında iki varsayım yapılır;

- Basınç membranın her noktasında aynıdır.
- İtici güç olan kimyasal potansiyel farkı yalnızca konsantrasyon değişimidir [2].

Gaz moleküllerinin membrandan geçiş hızını belirleyen geçirgenlik, P, parametresine ait eşitlik şöyledir:

$$P = D \cdot S \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte D, difüzyon katsayısını, S ise adsorpsiyon katsayısını ifade etmektedir. Membranlarda gaz taşınımının farklı bir ifadesi de Eşitlik 2.2'de verilmiştir.

$$j_A = \frac{D_A S_A (p_{A0} - p_{A1})}{l} \quad (2.2)$$

Burada j_A , A türündeki gaz molekülünün molar akısını ($\text{mol/m}^2.\text{s}$), p_{A0} , membrana gaz beslenen taraftaki basıncı (Pa), p_{A1} , membrandan gaz desorplanan taraftaki basıncı (Pa), D_A , gazın difüzyon katsayısını, S_A , adsorpsiyon katsayısını ve l , membranının kalınlığını (m) ifade etmektedir. SI birim sistemine göre geçirgenlik birimi mol/s.m.Pa olmasına rağmen yaygın olarak kullanılan birim Barrer'dır ve $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}).\text{cm}}{\text{cm}^2.\text{s.cmHg}}$ olarak ifade edilir. Eşitlik 2.2, Eşitlik 2.1'in içine yerleştirilirse;

$$P_A = \frac{j_A l}{\Delta p_A} \quad (2.3)$$

ifadesi elde edilir ve buradan A gazının geçirgenliğinin, P_A , gazın akısına, j_A , membranın kalınlığına, l ve membran yüzeyleri arasındaki kısmi basınç farkına, Δp_A bağlı olduğu görülmektedir.

Membranın gaz ayırma performansını belirleyen ikinci parametre membranın seçiciliğidir. Seçicilik, α , membranın iki gazı ayırabilme özelliğidir. Eşitlik 2.4'te ideal seçiciliğin matematiksel ifadesi verilmiştir.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.4)$$

Burada α_{AB} , membranın ideal seçiciliğini, P_A , ayrılması istenen gaz karışımındaki gazlardan bir tanesinin geçirgenliğini, P_B ise diğer gazın geçirgenliğini ifade eder. Bu eşitlik düşük basınçlarda ve ayrılacak gazların birbirleriyle ve polimerle etkileşimlerinin zayıf olduğu durumlarda doğru sonuç verir. Ancak polimer içinde çözünürlüğü yüksek olan gazlar söz konusu olduğunda ideal faktörlerle elde edilen sonuçlar gerçek koşullardaki değerlerden farklıdır. Bu nedenle bu tür karışımların seçicilik değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\alpha_{AB}^* = \frac{(y_A/y_B)}{(x_A/x_B)} \quad (2.5)$$

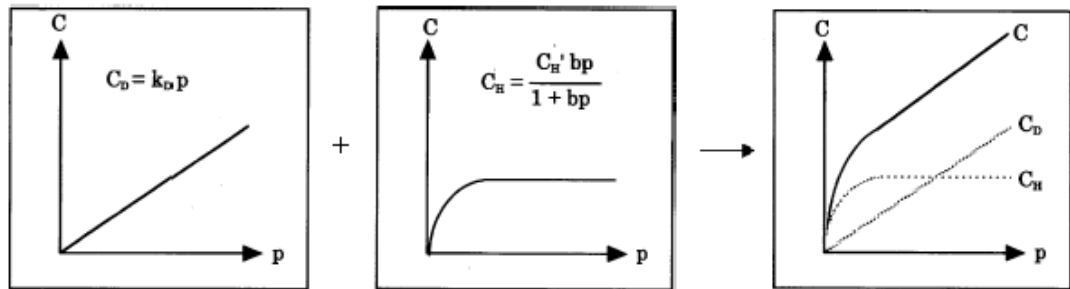
Eşitlik 2.5'te α_{AB}^* , gerçek koşullardaki seçiciliği, y_A ve y_B , karışımındaki gazların ürün akımındaki mol fraksiyonları, x_A ve x_B , besleme akımındaki mol fraksiyonlarıdır [25].

Çözünme-difüzyon mekanizmasında gaz molekülleri, polimer içerisindeki boşlukları kullanarak difüze olurlar. Polimer içindeki boşluğa giren gaz molekülü polimeri iterek atlamalar yapar. Bu esnada polimer içinde gaz molekülünün ilerlemesini

sağlayacak geçici boşluklar meydana gelir. Gaz moleküllerinin yaptığı bu atlamaların sıklığı ve büyüklüğü polimer zincirlerinin paketlenme yoğunluğuna, boşluk büyüklüklerine ve gaz molekülünün boyutuna bağlıdır [26].

Difüzyon katsayısı gaz moleküllerinin polimer içindeki hızını ifade eder ve gaz molekülünün boyutu, polimer zincirlerinin esnekliği, serbest hacim miktarı ve polimer-molekül etkileşimi gibi parametrelere bağlıdır. Gaz molekülünün boyutu ne kadar küçükse ve polimer zincirlerinin hareketliliği ne kadar fazlaysa difüzyon katsayısı o kadar büyüktür [27].

Gaz moleküllerinin camsı polimer içinde adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır ve gaz moleküllerinin yoğunlaşma eğilimi, polimer-gaz molekülü etkileşimi ve polimer içindeki serbest hacim miktarına bağlıdır. Kauçuksu polimerde gaz moleküllerinin adsorpsiyonu Henry kanunuyla açıklanırken, camsı polimerlerde ikili adsorpsiyon modeli geçerlidir. Bu model Henry ve Langmuir adsorpsiyon mekanizmalarının toplamı olarak tanımlanır. Henry, Langmuir ve ikili adsorpsiyon mekanizmalarına ait izotermeler Şekil 2.4'te gösterilmektedir.



Şekil 2.4: Henry adsorpsiyonu, Langmuir adsorpsiyonu ve ikili adsorpsiyon modelinin şematik gösterimi [28].

İkili adsorpsiyon modeline göre, polimerin normal serbest hacminde Henry adsorpsiyonu gerçekleşirken, T_g sıcaklığının altına soğutulduğunda meydana gelen serbest hacim fazlasında Langmuir adsorpsiyonu gerçekleşir. Henry adsorpsiyonunda basınç ve konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki vardır. Langmuir adsorpsiyonu ise serbest hacim fazlasına bağlı olduğundan doygunluğa yaklaştıkça doğrusallıktan sapar. Langmuir adsorpsiyonu serbest hacim fazlası miktarına, dolayısıyla polimerin T_g sıcaklığının ne kadar altında olduğuna bağlıdır. Genel olarak basınç arttıkça adsorpsiyon artar, yüksek basınçlarda ise serbest hacim doygunluğa ulaştıktan sonra polimer plastize olmaya başlar [21]. İkili adsorpsiyon modeli matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir:

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (2.6)$$

Polimer içindeki toplam gaz konsantrasyonu, C , Henry adsorpsiyonundan gelen gaz konsantrasyonu, C_D ile Langmuir adsorpsiyonundan gelen gaz konsantrasyonu, C_H toplamına eşittir. Henry sabiti, k_D , Langmuir adsorpsiyonu için boşluk afinite sabiti, b , Langmuir kapasite sabiti, C'_H ile gösterilmiştir. k_D denge halindeki polimer matrisine geçen gaz moleküllerini, C'_H ise denge halinde olmayan polimer matrisi içindeki serbest hacim fazlasını ifade eder.

Camsı polimerlerde gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ikili adsorpsiyon modelinin parametreleriyle ifade edilebilir:

$$S \equiv \frac{C}{p} = S_D + S_H = k_D + \frac{C'_H b}{1 + b p} \quad (2.7)$$

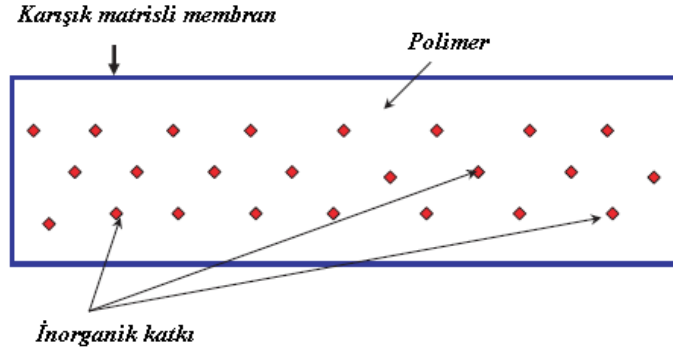
Burada S , gaz moleküllerinin toplam adsorpsiyonunu, S_D ve S_H , Henry ve Langmuir adsorpsiyonlarını göstermektedir. Camsı polimerlerin adsorpsiyon kapasitesi yapılarındaki serbest hacim fazlası nedeniyle kauçuksu polimerlerinkine göre daha yüksektir [24].

2.2 Karışık Matrisli Membranlar

Membran esaslı gaz ayırma işlemi polimerik membranlarla yapıldığı gibi inorganik membranlarla da yapılmaktadır. Metal, seramik, cam ve zeolit gibi malzemelerden üretilen inorganik membranların seçicilik-geçirgenlik özellikleri polimerik membranlara göre çok daha iyi olmasına rağmen kırılgan yapılarından dolayı membran üretim ve işletme maliyetleri yüksektir [29].

Karışık matrisli membranlar, polimer içinde inorganik malzemelerin dağıtılmasıyla elde edilir (Şekil 2.5). Bu membranlar, polimer membranların kolay işlenebilirlik özelliğiyle inorganik malzemelerin üstün seçici-geçirgenlik özelliklerini bir araya getirirler. Ayrıca mekanik dayanıklılık ve termal özelliklerinin de geliştiği birçok çalışmada rapor edilmiştir [30].

İnorganik katkının membrana etkisi, onun kimyasal yapısına, yüzey kimyasına ve tanecik şekline bağlıdır. İnorganik katkılar gözenekli ve gözeneksiz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Gözenekli katkıların membrana olan etkisi yapılarından ve gözenek boyutlarından ötürü gözeneksiz katkılardan farklıdır. Genel olarak gözenekli katkılar,



Şekil 2.5: Karışık matrisli membranın şematik gösterimi [31].

polimer matrisi içinde moleküler elek görevi yapar ve gaz moleküllerini şekil veya boyutlarına göre ayırırlar. Çoğunlukla geçirgenlik ve seçicilik özellikleri yüksek olan bu katkılar polimer matrisine girdiğinde saf polimer membrana göre gaz ayırma özellikleri bakımından üstünlük sağlar. Ancak bu durum inorganik katkının polimer tarafından tamamen ıslatılması ve polimer-katkı ara yüzeyinde herhangi bir kusur oluşmaması halinde geçerlidir. Moleküler elek mekanizmasına ek olarak geniş gözenekli katı malzemelerin polimer matrisine eklenmesiyle de seçici bir ayırma gerçekleştirilebilir. Bu durumda ayrılacak gazlardan biri gözenekler içinde daha çok adsorplanıp hızlı difüze olurken diğeri daha az adsorplanır [31].

Karışık matrisli membranlarla ilgili ilk çalışmalar inorganik katkıların kauçuksu polimerlerde dağıtılması üzerine yapılmıştır. Yumuşak ve esnek yapılarından dolayı kauçuksu polimerlerle inorganik katkıları arasında bir uyumsuzluk görülmemesine rağmen, çok az çalışmada gaz ayırma özelliklerinin geliştirildiği rapor edilmiş, birçok çalışmada ise dikkate değer bir gelişme görülmediği belirtilmiştir [29]. Bu nedenle araştırmalar, seçicilik özelliği ve mekanik kararlılığı daha iyi olan camsı polimerlere yönelmiştir. Ancak camsı polimerlerin kullanılması, kauçuksu polimerlerde ortaya çıkmayan uyum sorununu gündeme getirmiştir [32]. Camsı polimerler daha çok ilgi görmesine rağmen kauçuksu polimerlerle de araştırmalar devam etmektedir. Mashallah Rezakazemi ve arkadaşları zeolit A katkılı PDMS membranların gaz ayırma özelliklerini incelemiş, artan zeolit A yüzdesi ve artan basınçlarda H_2 gazının geçirgenliğinin saf membrana göre arttığını fakat CO_2 , CH_4 ve C_3H_8 geçirgenliklerinin azaldığını rapor etmişlerdir [33].

Karışık matrisli membranlar genellikle zeolit, nano boyutlu SiO_2 , TiO_2 ve MgO , metal organik kafes (MOF), karbon moleküler elek veya kil tanecikleri polimer

matrisinde dağıtılarak hazırlanır ve saf polimer membrana göre daha iyi geçirgenlik ve seçicilik değerleri vermesi beklenir. Bu durum polimer ve içine katılan gözenekli inorganik malzemenin özelliklerine ve bunların birbirleriyle olan uyumluluklarına bağlıdır [34]. Polimer ve inorganik katkı malzemesi ara yüzeyinde meydana gelebilecek olumsuzluklar üç madde ile özetlenebilir;

- İnorganik katkı etrafında rijitleşmiş polimer tabakası oluşması
- İnorganik katkı etrafında seçici olmayan boşluklar oluşması
- İnorganik katkının gözeneklerinin polimer tarafından doldurulması

Polimer ile katkı malzemesi arasındaki yapışma çok iyiye katkı etrafındaki polimer tabakasının serbest hacmi azalır yani rijitleşir. Burada zincir hareketleri kısıtlı olduğundan seçicilik artar fakat geçirgenlik azalır. Yapışma zayıf olduğundaysa katkı etrafında seçici olmayan boşluklar oluşur. Geçirgenlik fazlaca artar ve seçicilik düşer. Katkı malzemesinin gözeneklerinin polimer ile dolması durumunda ise iki sonuç elde edilebilir; eğer polimer, gözenekleri hiç bir gaz molekülünün geçemeyeceği kadar doldurmuşsa seçicilik düşer ancak geniş gözenekli katkı malzemesinin gözenekleri küçük gaz molekülünün geçebileceği, büyük gaz molekülünün geçemeyeceği kadar dolmuşsa seçicilik artabilir [31]. İkinci maddedeki duruma örnek olarak, karışık matrisli membranlarda inorganik katkı olarak sıkça kullanılan zeolitlerle camsı polimer arasındaki yapışma sorunu sonucunda zeolit-polimer ara yüzeyinde boşluklar oluşur ve bu durum membranın seçicilik değerini olumsuz etkiler. Bu uyumsuzluğu ortadan kaldırmak için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bunlardan bir tanesi membrana uyumlaştırıcı olarak görev yapacak düşük molekül ağırlıklı katkı eklenmesidir [34]. Diğer yöntemler ise silan gruplarıyla zeolit yüzeyinin modifikasyonu, polimer zincirlerinin esnekliğini arttırmak için membranı T_g değerinin üzerinde tavlama ya da plastize edici katkı [32], zeolit yüzeyinin ince bir polimer tabakasıyla kaplanması yani ilkleme işlemi şeklinde sıralanabilir [35].

Karışık matrisli membran hazırlamada daha iyi sonuçlar elde edilmesi için uygun tanecik boyutu, gözenek çapı ve yüzey fonksiyonel gruplarına sahip inorganik katkılar seçilmeli ve bunların ayrılacak gaz moleküllerine karşı afinitesi göz önünde bulundurulmalıdır [36]. Alexandra F. Bushell ve arkadaşları, mikro ve nano boyutlu ZIF-8 katkılı PIM-1 membranların gaz taşınım özelliklerini inceledikleri

araştırmalarında, mikro ve nano boyuttaki ZIF-8 tanelerinin her ikisinin de membran geçirgenliğini artırdığını, ancak nano boyutlu taneciklerin membran içindeki yüzdesi arttıķķa geçirgenliğin de gittikçe arttığını belirtmişlerdir. Üstelik nano boyutlu ZIF-8 tanelerinin, membran içindeki yüksek oranlarında dahi membran yapısında bir kusur oluşturmadığını belirtmişlerdir [37]. Genellikle mikro boyutlu katkı malzemeleriyle, nano boyutlu malzemelerde olduğu gibi yüksek dolum oranlarına çıkılamamaktadır. Çünkü bu durum membran yapısında mikro boşluklar oluşması gibi kusurlara, dolayısıyla gaz taşınım özelliklerinin olumsuz etkilenmesine yol açabilmektedir. Ayrıca kullanılan katkı malzemesinin boyutu ne kadar küçük olursa homojen bir membran hazırlamak o kadar kolaylaşır ve daha fazla polimer-katkı ara yüzeyi oluşur [31].

Yakın zamanda yapılan araştırmalarda, yukarıda bahsedilen ara yüzey problemlerinin önüne geçebileceği öngörülen metal organik kafesler (MOF), karışık matrisli membran yapımında inorganik katkı olarak kullanılmıştır. Yapılarında hem inorganik hem de organik bileşenlerin bulunması metal organik kafesleri ilgi odağı haline getirmiştir.

2.3 Metal Organik Kafesler (MOF)

Metal organik kafesler, metal iyonlarının (M^+) poli-fonksiyonel organik moleküllere (L^-) bağlanarak, bir, iki ve üç boyutlu aę oluşturmasıyla meydana gelen, kristalin yapıda, gözenekli, koordinasyon polimerleridir [38]. Bu iki yapı birimiyle, organik ve inorganik gözenekli malzemelerin bazı özelliklerini birleştiren büyük yüzey alanına sahip, yapısal çeşitlilik, ayarlanabilir gözenek boyutu, kolay işlenebilirlik gibi özelliklere sahip iyi tanımlanmış yapılar elde etmek mümkündür [39] ve bu, metal iyonlarının koordinasyon sayısına, organik moleküllerin de simetrisine bağlıdır. Bağlayıcı olarak katılan organik molekülün esnekliği ya da sertliği yüksek kristaliniteye sahip üç boyutlu kafes yapısı oluşmasını sağlar ve bu yapı birçok zeolitten daha büyük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olabilir. Bu zamana kadar edinilen tecrübeye göre metal organik kafesler yüksek saflıkta ve yüksek yoğunlukta sentezlenebilmektedirler [38].

Son yıllarda, kimya ve malzeme bilimi araştırmacılarının ilgisini çeken metal organik kafeslerin ışıma, katalizör, manyetik cihazlar, iyon değişimi, gaz depolama ve gaz ayırma gibi birçok potansiyel uygulama alanı vardır [40]. Bu tür komplekslerin

avantajı, ligandların ve metal iyonlarının belli koşullarda seçilip birleştirilmesiyle, dizayn edilip sentezlenebilmesidir. Topoloji analizleri yapıyı anlamak için iyi bir yol göstericidir ancak yeterli değildir, çünkü her bağlanma uzunluğu ve açısı yapının son haline etki eder. Farklı anyonlar, çözücüler ve sıcaklık geometride değişikliklere neden olabilir [41].

Çok yönlü yapılarından dolayı gaz ayırma işlemlerinde kullanılabilecek yeni bir adsorban adayı olan MOF'ların yakın zamanda yapılan çalışmalarda CO₂ ve CH₄ gazlarını yüksek oranda tutabildiği ve CO₂/CH₄ ve CH₄/N₂ gaz karışımları için yüksek adsorpsiyon seçiciliği gösterdiği rapor edilmiştir. Bu çalışmaların çoğunda eşsiz mekanizmalara sahip ve kararlı yapılar olan üç boyutlu (3D) MOF'lar kullanılmıştır [42]. Bu performanslarından dolayı gaz ayırma işlemi için MOF katkılı membran denemeleri bir gereklilik halini almıştır [43]. Subhankar Basu ve arkadaşları, [Cu₃(BTC)₂] ve MIL-53(Al) ve ZIF-8 olmak üzere üç farklı MOF'u kullanarak katkılı Matrimid® membranlar hazırlamıştır. Artan katkı oranlarında ve farklı CO₂ oranları kullanılarak beslenen CO₂/CH₄ ve CH₄/N₂ gaz karışımlarında seçiciliğin ve geçirgenliğin arttığını görmüşlerdir. [Cu₃(BTC)₂] ve MIL-53(Al) MOF'larının CO₂ gazı ile olan etkileşimlerinin ZIF-8'den daha iyi olması nedeniyle bu MOF'larla hazırlanan membranların seçiciliğinin ZIF-8'le hazırlanan membrandan yüksek olduğu görülmüştür [36]. Bu çalışmadan da anlaşıldığı üzere her MOF her gaz molekülüyle farklı etkileşimler içindedir.

Jun Hu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise yine Cu₃(BTC)₂ MOF'u kullanılarak katkılı PI membran hazırlanmış ve O₂, N₂, CH₄, H₂, CO₂ gazlarının geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. Geçirgenlik sonuçları şu şekilde sıralanmıştır; H₂ > CO₂ > O₂ > N₂ > CH₄. MOF miktarı artırıldıkça H₂ geçirgenliklerinin saf membrana göre 1,5 kata kadar arttığı rapor edilmiştir. H₂/CH₄, H₂/N₂, H₂/CO₂ ve H₂/O₂ gaz çiftlerinin seçicilikleri sırasıyla 240, 163, 28 ve 42 olarak bulunmuş ve bu değerlerin saf membran değerlerinin iki katı olduğu ifade edilmiştir [44].

Chen Zhang ve arkadaşları, propilen/propan çiftinin ayrılmasında kullanılmak üzere geliştirdikleri ZIF-8/6FDA-DAM karışık matrisli membranlarda yine ZIF-8 katkısının saf membrana göre C₃H₆ geçirgenliğini yaklaşık 2 kat arttırdığını, ZIF-8 miktarı arttıkça da geçirgenlik değerinin arttığını görmüşlerdir. C₃H₆ geçirgenlikleri artarken C₃H₈ geçirgenliklerindeki artışın C₃H₆ gazına göre çok küçük olduğu, dolayısıyla seçicilik değerlerinin de yüksek oranlarda arttığını belirtmişlerdir [45].

Ying Dai ve arkadaşları 2012’de yayınladıkları çalışmalarında Ultem®1000 ve ZIF-8 ile hazırladıkları ilk karışık matrisli asimetrik içi boş lif membranın farklı gaz karışımları için tek gaz ve karışım halindeki gaz geçirgenlik ölçümlerini sunmuşlardır. Her iki ölçümde de hazırlanan içi boş lif hibrit membranların CO₂/N₂ gaz karışımını ayırma performansının saf membranlara göre arttığını belirtmişlerdir [46].

Jamil Ahmad ve May-Britt Hägg polivinil asetat ve zeolit 4A kullanarak karışık matrisli membranlar hazırlamışlardır. Hazırladıkları saf ve karışık matrisli membranların %35’e kadar değişik katkı oranlarında farklı sıcaklık ve basınç şartlarında tek gaz ölçümlerini yapmışlardır. Bu ölçümlere göre %25’e kadar zeolit 4A katkılı membranların seçiciliklerinin O₂/N₂ gaz karışımı için %25 oranında, H₂/N₂ için %37 ve CO₂/N₂ için de %70 oranında arttırırken geçirgenliklerin düştüğünü rapor etmişlerdir. Ölçüm alınan sıcaklığın 30°C’den 50°C’ye yükseltilmesinin geçirgenlikler üzerinde olumlu seçicilikler üzerinde ise olumsuz etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Basıncın 2 bardan 8 bara yükseltilmesi ile de N₂ gazının geçirgenliğinin düştüğünü, H₂ gazının sabit kalırken O₂ ve CO₂ gazları için geçirgenliklerin arttığını, dolayısıyla seçiciliklerin yükseldiğini belirtmişlerdir[29]. Bunlar ve daha birçok çalışma sayesinde, MOF’ların gaz ayırma işlemlerinde önemli performans gelişmeleri vaat ettiği görülmektedir.

2.3.1 MOF sentez yöntemleri

MOF’larla yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmakta ve çeşitlenmektedir. Şu anda yüzlerce MOF kristal çeşidi vardır [44]. Bunların sentez yöntemleri de çeşitlidir ancak ana başlıklar olarak, hidro-termal, solvo-termal, sono-kimyasal, elektro-kimyasal, mekano-kimyasal yöntem ve mikrodalga yöntemi olarak gruplandırılabilir.

Hidro-termal ve solvo-termal sentez yöntemleri aynı mantığı taşımaktadır. Bunların birbirinden farkı hidro-termal sentezin su ortamında, solvo-termal sentezin de çözücü ortamında gerçekleşmesidir. Düşük sıcaklıklardaki hidro-termal ve solvo-termal sentezlerde cam reaktör veya teflon reaktör kullanılabilirken, yüksek sıcaklıklarda teflon reaktör kullanılır. Alireza Abbasi ve arkadaşları, 5 ml Co(NO₃)₂.6H₂O sulu çözeltisini 10 ml pirazin sulu çözeltisine ekleyerek, karışımı 15 dakika oda sıcaklığında karıştırdıktan sonra teflon reaktöre aktarmışlardır. Tereftalik asit ilavesinden sonra sıcaklığı 200°C ye çıkarmışlardır. 48 saat sonra karışımı oda

sıcaklığına soğutmuş ve hidro-termal sentezle elde ettikleri tereftalik asit bazlı Co(II) metal organik kafes kristallerini toplamışlardır [47].

Sono-kimyasal yani ultrasonik sentez yönteminde ise sentez çözeltisine karıştırma işlemi uygulamak yerine ultrasonik dalgalar gönderilir. Arineh Tahmasian ve Ali Morsali, üç boyutlu nano Ni(II) metal organik kafes yapısını bu yöntemle sentezleyebilmişlerdir [48].

Tom R.C. Van Assche ve arkadaşları, bakır elek üzerinde HKUST-1 tabakalarını elektro-kimyasal yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. Elektrot olarak bakır elek kullanmış ve bunları sentez çözeltisinin içine daldırarak 5 V'a kadar doğru akım uygulamışlardır. Sonuç olarak bakır eleğin üzerinde HKUST-1 tabakalarının oluştuğunu görmüşlerdir [49].

Mikrodalga yöntemi Jae Yong Choi ve arkadaşları tarafından MOF-5 sentezlemek için kullanılmıştır. Bu yöntemde hazırlanan sentez çözeltisi mikrodalga fırının içine yerleştirilir ve istenen sıcaklığa çıkılır. Kısa bir süre tutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulur ve kristaller toplanır [50].

Diğer bir sentez yöntemi olan mekano-kimyasal yöntem çözücüsüz ve çözücülü olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. Çözücüsüz yöntemde sentez kimyasalları bir öğütücü içinde istenilen hız ve süreyle öğütülür. Çözücülü yöntemde sentez kimyasallarına ek olarak çözücü de reaksiyon ortamına girer. Öğütme işlemi sonrasında kristaller toplanır [51].

2.3.2 Zeolit benzeri metal organik kafesler (ZMOF)

MOF'lar uygun moleküler yapı birimlerinin bir araya gelmesiyle oluşan, kristalin formda fonksiyonel yapılardır. Zeolit benzeri metal organik kafesler (ZMOF) de MOF'ların bir alt kümesidir. ZMOF'lar topolojik olarak zeolitlere benzerler. Bir metal iyonu ile bunun etrafında geniş açılı koordinasyon sağlayan organik bağlayıcıların oluşturduğu yapılardır. MOF'ların nötr yapılarından farklı olarak anyonik bir yapıya sahiptirler. Yapılarındaki negatif yükü dengeleyen, ekstra kafes iyonlarıdır ve bu iyonlar sayesinde iyon değişimi gerçekleşir. ZMOF'lar hem zeolitlere hem de MOF'lara benzerlik gösterirler:

- Kolaylıkla nüfuz edilebilecek çok büyük boşlukların tasarımına uygundurlar.

- Nemli ortamda kimyasal kararlılığını koruyabilme (MOF'ların aksine) özellikleri sayesinde sulu ortamda heterojen kataliz, ayırma işlemleri ve sensörler gibi alanlarda kullanılabilme potansiyeli taşımaktadırlar.
- İyon değiştirme özellikleri, kataliz ve gaz depolama gibi belirli uygulamalarda kafeslerdeki katyonların kontrolü ve ayarlanabilmesine olanak sağlar. Ayrıca zehirli metal iyonlarının ayrılmasında da bu özellikleri sayesinde etkili olurlar.

MOF'ların yeni bir çeşidi olan ZMOF'lar birçok uygun metal ve organik bağlayıcıyla sentezlenebilirler. Bu nedenle hidrojen depolama, CO₂ giderme, kataliz, iyon değişimi, akıllı sensörler ve ilaç salınımı gibi konulardaki sistematik çalışmalarda mükemmel bir platform oluşturmaktadırlar [52-55].

2.3.2.1 ZMOF çeşitleri ve özellikleri

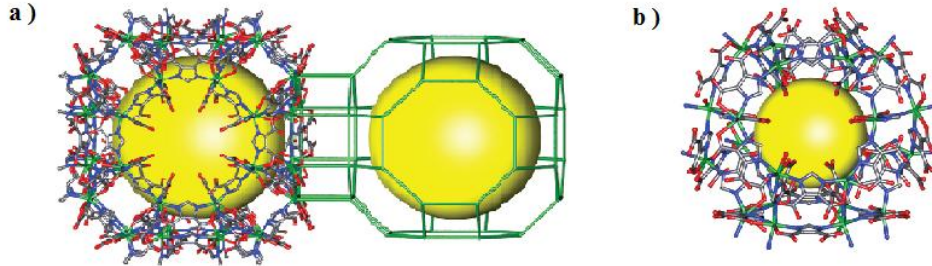
ZMOF'ların, *rho*-ZMOF ve *sod*-ZMOF olmak üzere iki çeşidi vardır. Bu çeşitliliğe neden olan durum topoloji farklılığıdır. Farklı yapı yönlendiriciler kullanılarak *rho*- ve *sod*- yapılar sentezlenebilmektedir. Genel olarak, her iki ZMOF'un sentezi solvo-termal yöntemle gerçekleştirilmektedir. ZMOF'lar suda ve yaygın organik çözücülerde çözünmemektedirler.

Tetrahedral yapı birimlerinin yönlendirdiği metal-ligand birleşimi olan *rho*-ZMOF ve *sod*-ZMOF, farklı yapı yönlendiriciler varlığında bis imidazol dikarboksilik asitlerin InN₄ protonlarını nötralleştirmesiyle sentezlenir. Eddaoudi ve arkadaşlarının çalışmasında, H₃ImDC ve In(NO₃)₃.2H₂O'nun, DMF ve CH₃CN karışımında farklı yapı yönlendiriciler kullanılarak yapılan reaksiyonuyla ZMOF'lar sentezlenmiştir. *Rho*-ZMOF sentezinde yapı yönlendirici olarak HPP kullanılırken *sod*-ZMOF için imidazol kullanılmıştır. Sentezlenen ZMOF'ların moleküler formülleri aşağıdaki gibidir;

- In₄₈(C₅N₂O₄H₂)₉₆(C₇N₃H₁₅)₂₄(DMF)₃₆(H₂O)₁₉₂, (*rho*-ZMOF, HPP)
- In(C₅N₂O₄H₂)₂(C₃N₂H₅)(DMF)₄(CH₃CN)(H₂O)₄ (*sod*-ZMOF, HIm)

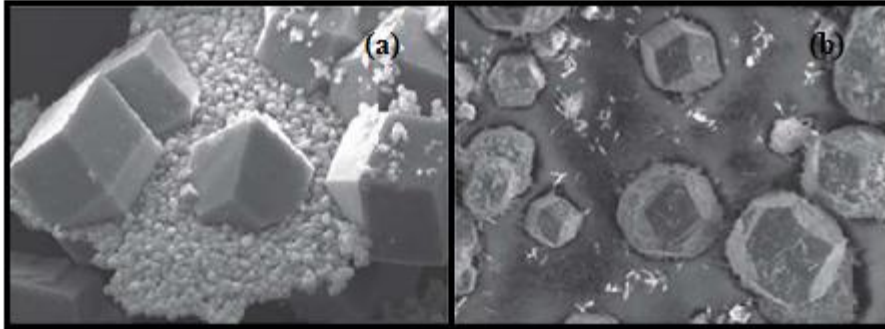
ZMOF'un her iki türünün kristal yapıları Şekil 2.6'da, SEM görüntüleri ise Şekil 2.7'de gösterilmiştir. *Rho*-ZMOF'un kristal yapısındaki her indiyum metal iyonu, InN₄(CO₂)₄ oluşturmak üzere dört tane azot atomuna ve her farklı dört HImDC

ligandının dört oksijen atomu da azot atomlarına bağlanır ve sekiz koordinasyonlu dodekahedron geometriyi meydana getirirler. Her rho-ZMOF birimi 48 tane indiyum metal iyonu ve 96 tane ligand içerir. Meydana gelen $[\text{In}_{48}(\text{HImDC})_{96}]^{48-}$ kafes yapısı, 24 adet çift protonlu HPP molekülü ile nötralleştirilir. *Rho*-ZMOF'un hacmi alüminosilikat analoglarından 8 kat daha büyüktür ve yapıdaki boşluklar 18,2 Å çapında kürelerin yerleşebileceği kadar geniştir.



Şekil 2.6: ZMOF çeşitlerinin kristal yapısı (a) *rho*-ZMOF, (b) *sod*-ZMOF [56].

Sod-ZMOF'un kristal yapısındaki her indiyum metal iyonu ise dört azot atomuna, her HImDC ligandının iki oksijen atomu da azot atomlarına bağlanarak altı koordinasyonlu $\text{InN}_4(\text{CO}_2)_2$ yapıyı meydana getirirler [56]. Sod-ZMOF'un gözenek hacmi rho-ZMOF'un gözenek hacminin yaklaşık yarısı kadardır [55].



Şekil 2.7: ZMOF çeşitlerinin SEM görüntüsü (a) *rho*-ZMOF, (b) *sod*-ZMOF [57].

ZMOF yapısı içindeki negatif yüklü kafesler, pozitif yüklü ekstra kafes yükleriyle dengelenirler ve bu ekstra kafes iyonları alkali metal iyonlarıyla kolayca yer değiştirebilir [55]. Ancak, ZMOF'larla ilgili çalışmaların bazıları rho-ZMOF kristalleriyle iyon değiştirme işleminin başarıyla gerçekleştirildiği belirtilirken, bazılarında başarılı olunamadığı rapor edilmiştir.

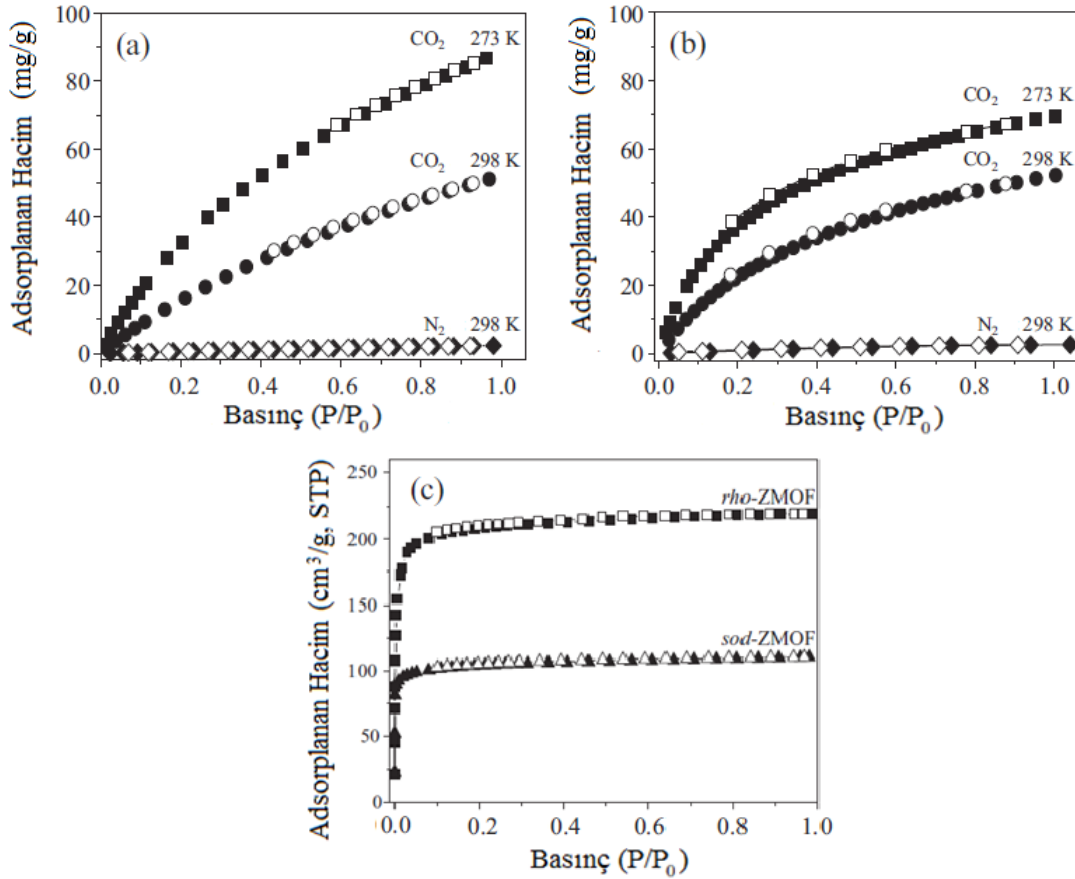
3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Polimer ve MOF Seçimi

Karışık matrisli membranların hazırlanmasında karşılaşılan en önemli sorun katkı malzemesi ile polimer ara yüzeyinde meydana gelen boşluklardır. Bu boşluklar gaz moleküllerinin rahatça geçebileceği kadar büyüktürler ve membranın seçicilik özelliğine, dolayısıyla ayırma performansına olumsuz yönde etki ederler. Zeolit gibi inorganik katkı malzemelerinde görülen bu durum, uyumlaştırıcı ilavesi gibi yöntemlerle ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Oysa MOFlar kusursuz yapıya sahip membranlar oluşturabilmek için çok iyi birer adaydır. Sahip oldukları metal iyonları ve organik bileşenler sayesinde polimerle ara yüzeyde uyumsuzluk göstermezler. MOFlarla ilgili yapılan çalışmalarda gaz depolama ve ayırma özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir. Bazı MOF çeşitlerinin kontrol edilebilen gözeneklilik ve bazı gazlara karşı afiniteleri dolayısıyla ayırma performanslarının yüksek olduğu rapor edilmiştir [20]. Daha büyük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olmaları dolayısıyla artan basınçlardaki CO₂ tutma kapasiteleri zeolitlerden daha fazladır. MOF sentez çalışmalarının geliştirilmesi sayesinde zeolitler gibi büyük gözeneklere sahip olan, dayanıklı, bazı MOF çeşitlerinin aksine nemli ortamda dahi stabilitesini koruyabilen ZMOFlar keşfedilmiştir. Ayrıca, ZMOFların yapısında yüklü bir kafes ve onu dengeleyen ekstra bir kafes bulunduğundan dolayı iyon değiştirme özelliğine sahiptirler [55, 57]. ZMOF'larla ilgili çalışmalar olmasına rağmen ZMOF kullanılarak katkılı membran hazırlama çalışmasına literatürde rastlanmamıştır. *Rho*-ZMOF ve *sod*-ZMOF olmak üzere iki çeşide sahip olan ZMOFlardan, kimyasal ve termal stabilitesi diğerinden daha düşük olmasına rağmen çok daha büyük yüzey alanına sahip olması ve kristal boyutunun daha küçük olması sebebiyle *rho*-ZMOF kullanılmıştır. *Rho*-ZMOF ve *sod*-ZMOF'un yapısal özellikleri Çizelge 3.1'de sunulmuştur. *Rho*-ZMOF'un sahip olduğu büyük yüzey alanı dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin de daha fazla olacağı düşünülmüştür ve literatürdeki N₂ ve CO₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi de bu düşüncüyü desteklemektedir (Şekil 3.1).

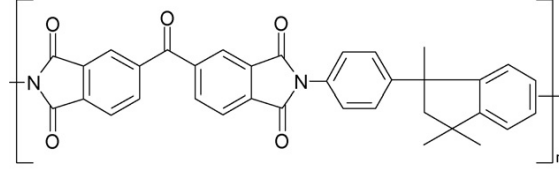
Çizelge 3.1: ZMOF çeşitlerinin yapısal özellikleri [55].

ZMOF	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{gözenek}}(\text{cm}^3/\text{g})$
<i>Rho</i> -ZMOF	816	0.34
<i>Sod</i> -ZMOF	375	0.16



Şekil 3.1: (a) *Rho*-ZMOF’a ait CO₂, (b) *sod*-ZMOF’a ait CO₂ ve (c) her iki ZMOF’a ait N₂ (77K) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi [55].

Kullanılacak polimerlerden birincisinin ticari olarak bulunan ve literatür çalışmalarında sıkça kullanılmış olan Matrimid[®] 5218 olmasına karar verilmiş ve Huntsman firmasından temin edilmiştir. Matrimid[®] 5218 diğer poliimidlere göre daha yüksek CO₂ seçiciliğine sahiptir. Matrimid[®] 5218 mikroelektrik endüstrisinde kullanılmak üzere geliştirilmiş daha sonra gaz ayırma işlemlerinde de kullanılmaya başlanmıştır [58]. Matrimid[®] 5218’in kimyasal yapısı Şekil 3.2’de, bazı özellikleri ise Çizelge 3.2’de sunulmuştur.



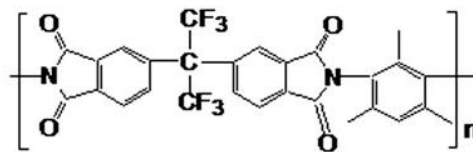
Şekil 3.2: Matrimid® 5218'in kimyasal yapısı [59].

Matrimid® 5218, üstün seçici-geçirgenlik özelliğine ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip, kolay işlenebilen bir polimerdir [60]. Çözünebilen bir termoplastiktir ve yapısında 3,3'-4,4'-benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA) ve diaminofenilinden (DAPI) bulundurulur. N,N'-dimetilasetamid (DMAc), N-metilpirolidon (NMP), N,N'-dimetilformamid (DMF), tetrahydrofuran (THF), diklorometan (DCM), kloroform gibi yaygın organik çözücülerde çözünür [61].

Çizelge 3.2: Matrimid® 5218'in özellikleri [62].

Polimer	T_g (°C)	ρ (g/cm ³)	M_w
Matrimid® 5218	305-320	1.2	86,000

Karışık matrisli membran hazırlamada kullanılan ikinci polimer ise 6FDA-DAM olarak belirlenmiş ve İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde sentezlenmiştir. 6FDA esaslı poliimidler, yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptirler ve yaygın çözücülerde çok iyi çözünebilirler. Bu özellikleri dolayısıyla birden fazla polimerin karıştırılabildiği çözeltiler hazırlanmasına olanak sağlamaktadırlar. 6FDA esaslı poliimidler yapılarından dolayı iyi CO₂/CH₄ ayırma özelliğine sahiptirler. Yüksek basınçlı gaz beslemelerinde dahi ısı, kimyasal ve mekanik kararlılık gösterirler. Ancak bu üstün özelliklerine rağmen yüksek basınçlı CO₂ gazı ile etkileşimlerinde polimer zincirleri şişer ve plastize olur, dolayısıyla seçici-geçirgenlik özellikleri olumsuz etkilenir. 6FDA-DAM poliimidindeki DAM iskeleti polimere yüksek geçirgenlik özelliği kazandırmaktadır [63]. Camsı geçiş sıcaklığı, T_g , 395°C olan 6FDA-DAM'ın kimyasal yapısı Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3: 6FDA-DAM poliimidinin kimyasal yapısı [64].

Bu polimerlerin seçilmesinde amaç; yüksek seçicilik ve düşük geçirgenliğe sahip olan Matrimid 5812®'in geçirgenliğini *rho*-ZMOF'un büyük gözenek çapına sahip olma özelliğini kullanarak; yüksek geçirgenlik ve daha düşük seçiciliğe sahip olan 6FDA-DAM'ın da seçiciliğini ise *rho*-ZMOF'un seçici adsorpsiyon özelliğinden faydalanarak arttırmak ve Robeson grafiğinde göre ticari olarak ilgi çekici olan bölgede ayırma özelliklerine sahip membranlar üretmektir.

3.2 Kullanılan Kimyasallar

3.2.1 *Rho*-ZMOF sentezinde kullanılan kimyasallar

Rho-ZMOF sentezi için kullanılan kimyasalların saflık dereceleri ve temin edildikleri firmalar Çizelge 3.3'de verilmiştir. Kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

Çizelge 3.3: *Rho*-ZMOF sentezinde kullanılan kimyasallar.

Kimyasal	Saflık Derecesi	Temin Edilen Firma
4,5-İmidazol-dikarboksilik asit (H ₃ ImDC)	%97	Sigma-Aldrich
İndium (III) nitrat hidrat(In(NO ₃) ₃ ·xH ₂ O)	%99.9	Sigma-Aldrich
1,5,7-Triazabisiklo[4.4.0]dec-5-ene (HPP)	%98	Sigma-Aldrich
N,N-Dimetil-formamid (DMF)	%99.8	Merck
Asetonitril (CH ₃ CN)	%99.9	Merck
Nitrik asit (HNO ₃)	%65	Carlo Erba

3.2.2 Membran hazırlamada kullanılan çözücüler

Membran hazırlama işleminde iki farklı çözücü kullanılmıştır. Bunlar; dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrofurandır (THF). Çözücülerin özellikleri Çizelge 3.4'de, molekül yapıları ise Şekil 3.4'de verilmiştir.

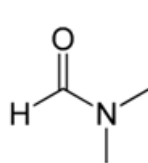
3.3 *Rho*-ZMOF Sentezi

Bu çalışmada *Rho*-ZMOF kristalleri solvo-termal yöntemle sentezlenmiştir. Bir mol *rho*-ZMOF sentezlemek için mol oranları; 1 indium (III) nitrat hidrat(In(NO₃)₃·xH₂O):2 4,5-imidazol dikarboksilik asit (H₃ImDC):1,9 1,5,7-

triazabisiklo[4.4.0]dec-5-ene (1,3,4,6,7,8-hekzahidro-2H-pirimido-[1,2-a]-pirimidin muadili-HPP):10 nitrik asit (HNO_3):297 N,N-dimetil-formamid (DMF):440 asetonitril (CH_3CN) olan malzemeler kullanılmıştır.

Çizelge 3.4: Kullanılan çözücülerin özellikleri.

Çözücü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Saflık Derecesi	Temin Edilen Firma
DMF	73.1	152-154	%99.8	Merck
THF	72.11	65-66	%99	Merck



DMF



THF

Şekil 3.4: Kullanılan çözücülerin molekül yapıları.

Reaksiyon, toplam malzeme miktarı 2 g olacak şekilde 20 mL'lik vezin kapları içinde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, H_3ImDC , $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve DMF gerekli miktarlarda tartılmış, 30 dk manyetik karıştırma uygulanmıştır. Ardından sırasıyla CH_3CN , HPP ve HNO_3 gerekli miktarlarda tartılıp karışıma eklenmiştir. CH_3CN ve HPP eklemelerinden sonra 15'er dakika, HNO_3 eklenmesinden sonra da 1 saat manyetik karıştırma uygulanmıştır. Hazırlanan çözelti nükleasyon aşaması için 12 saat 85°C , kristalizasyon aşaması için de 14 saat 100°C sıcaklığındaki etüvde tutulmuştur. HPP yapı yönlendirici ajan olarak kullanılmıştır. Elde edilen renksiz kristaller süzülerek çözelti içinden alınmış, kristal yüzeyinde kalmış olabilecek DMF'in uzaklaştırılması için metanol ile yıkanmıştır. Kristaller oda sıcaklığında ve hava ortamında kurutulmuştur [59]. Elde edilen kristallerin kristalinite analiz sonuçlarına göre reaksiyon koşulları optimize edilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sırasında nükleasyon aşaması için 6 ve 12 saat, kristalizasyon aşaması için de 14–48 saat arası süreler denenmiştir. Çizelge 3.5'te yapılan denemelerin nükleasyon ve kristalizasyon süreleri verilmiştir. Yapılan optimizasyon denemelerinin analiz

sonuçlarına göre nükleasyon süresi 6, kristalizasyon süresi de 20 saat olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.5: Reaksiyon koşullarının optimizasyonu sırasında denenen nükleasyon ve kristalizasyon süreleri.

Sentez numarası	Nükleasyon süresi (saat)	Kristalizasyon süresi (saat)
1	12	14
2	6	14
3	6	18
5	6	20
7	6	24
8	6	48

3.4 Rho-ZMOF Kristal Boyutu Küçültme Çalışmaları

Karışık matrisli membranların iyi bir ayırma performansı sergileyebilmesi için inorganik katkının membran içinde homojen bir dağılım göstermesi gerekmektedir. Kullanılan katkı malzemesinin boyutu yeterince küçük olmadığında homojen dağılım sağlanması mümkün olmamaktadır. Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin boyutları yaklaşık 20-60 µm aralığındadır. Membran içinde dağıtılması çok kolay olmayan bu boyutların 1-10µm aralığına indirilebilmesi için sentez prosedüründe değişiklikler yapılmıştır. Ayrıca kullanılan solvo-termal sentez yöntemine alternatif olarak ultrasonik sentez yöntemi denenmiştir. Ultrasonik yöntemle sentez 25°C ve 80°C sıcaklıklarda, 15 dk, 30 dk, 1 saat ve 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. %20 güçle yapılan bu denemelerin yanında 80°C’de %40 güç kullanılarak da sentez yapılmış, ultrasonik gücün etkisi incelenmiştir.

Klasik sentez yöntemi olan solvo-termal yöntemde ise nükleasyon ve kristalizasyon süre ve sıcaklıklarında, sentez bileşiminde değişiklikler yapılarak kristal boyutu küçültülmeye çalışılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla sentez prosedüründe değişiklikler yapılırken her defasında tek bir parametre değiştirilmiştir. Sentez bileşiminde değişiklik yapılırken HNO₃ miktarının yarıya indirilmesi, DMF miktarının 2 katına çıkarılması ve su ilavesi gibi müdahaleler denenmiştir. Kristalizasyon sıcaklığı 100°C ve süresi 20 saat olarak sabit tutulmak üzere, 85°C sıcaklıkta, 3, 4.5 ve 6 saat nükleasyon süreleri ile denemeler yapılmıştır. Sıcaklığı 120°C’ye yükselterek 15 ve 20 saat kristalizasyon işlemiyle yapılan sentezlerden

sonra da hem nükleasyon sıcaklığı 85°C'den 100°C'ye hem de kristalizasyon sıcaklığı 100°C'den 120°C'ye yükseltilerek normal prosedür sürelerinde sentez denemeleri yapılmıştır.

3.5 Membran Hazırlama

Bu tezde hazırlanan tüm membranlar genel olarak döküm-evaporasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntemde polimer ve inorganik tanecikler uygun bir çözücü içerisinde homojen bir çözelti oluşturacak şekilde karıştırılır ve daha sonra ince bir film halinde düzgün bir yüzey üzerinde dökülür. Daha sonra çözücüsü uçurularak elde edilen membran döküm yüzeyi üzerinden sıyrılarak alınır ve uygun şartlarda ısıtılma işlemine tabi tutulur. Bu çalışmada bu genel yöntemde uygun karışık matrisli membran hazırlama prosedürü geliştirmek üzere birçok deneme yapılmıştır.

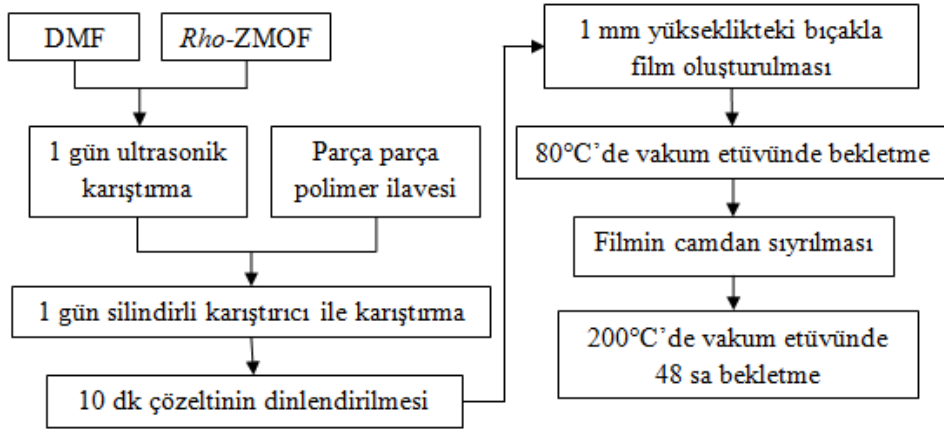
3.5.1 Karışık matrisli polimerik membran hazırlanışı

Karışık matrisli membranlar, Matrimid® ve 6FDA-DAM olmak üzere iki farklı polimerle hazırlanmıştır. Çözücü olarak DMF ve THF kullanılmıştır. *Rho-ZMOF*/polimer oranı her iki polimer için %10 olarak, polimer/çözücü oranı ise *rho-ZMOF* kristallerinin cam yüzeye doğru çökmesine engel olmak amacıyla Matrimid® için %18, 6FDA-DAM için %30 olarak belirlenmiştir.

Yapılan ilk denemede karıştırma işlemi için manyetik karıştırıcı kullanılmış, Matrimid® kullanılarak hazırlanan bu membranın yapısal karakterizasyonu yapıldığında *rho-ZMOF* kristallerinin manyetik karıştırma nedeniyle parçalandığı görülmüştür. Bunun üzerine yalnızca *rho-ZMOF* kristallerine manyetik karıştırma uygulanmış ve bu işlemin kristaliniteyi bozduğu XRD analizi ile kesin olarak belirlenmiştir. Karıştırma işlemi için ultrasonik ve silindirli karıştırıcılar denenmiş, karakterizasyonlar sonrasında *rho-ZMOF* kristallerinin çözücü içinde dağıtılması sırasında ultrasonik karıştırıcı, polimer ekleme safhasında da silindirli karıştırıcı kullanılması uygun bulunmuştur.

İlk hazırlanan karışık matrisli Matrimid® membranlar DMF çözücüsü ile Şekil 3.5'te verilen prosedüre göre hazırlanmış ve membran oluşturulduktan sonra membran içerisinde hapsolmuş olan çözücüyü uçurmak üzere 200°C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Ancak bu sıcaklıkta yine *rho-ZMOF* kristallerinin kristalinitelerini koruyamadıkları belirlenmiş ve daha düşük kaynama noktasına sahip olan THF

çözücü olarak seçilmiştir. Uygun bir ısı işlem sıcaklığı belirlemek üzere farklı ısı işlem süreleri uygulanmış membranlar karakterize edilmiştir.



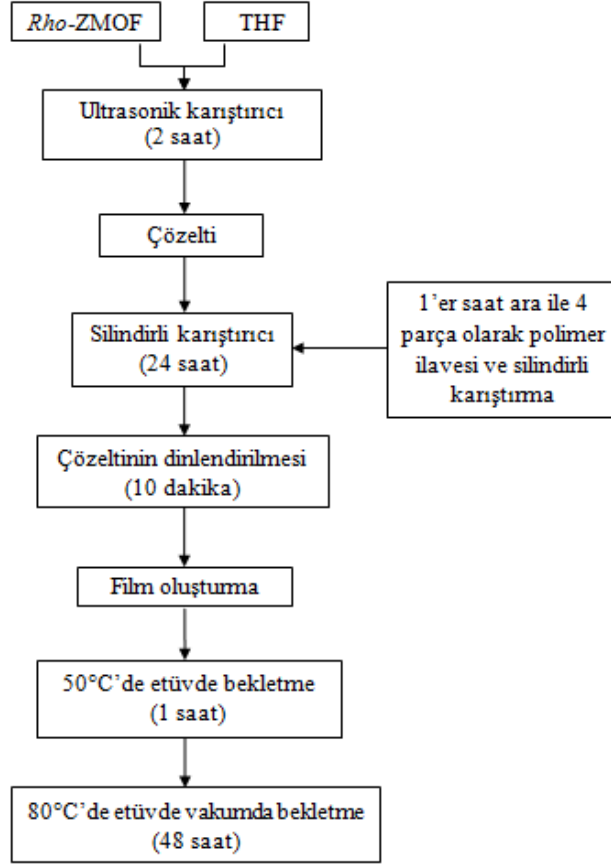
Şekil 3.5: DMF çözücüsü ile hazırlanan karışık matrisli membranların hazırlama prosedürü.

Çözücü olarak THF kullanılarak hazırlanan karışık matrisli membranlara ait hazırlama prosedürü Şekil 3.6'da sunulmuştur. *Rho-ZMOF* kristallerinin kırılgan yapısı dolayısıyla çözelti silindirli karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Kristallerin daha iyi dağılması için de ultrasonik karıştırıcıdan faydalanılmıştır. Hazırlanan çözelti, döküm bıçağı ile başlangıç kalınlığı 1 mm olacak şekilde film haline getirilmiştir. İşlem biter bitmez filmin üzeri huni ile kapatılmıştır. Filmin cam yüzeyden kendiliğinden ayrılması beklenmiş ve sıyrılan film ısı işlemine tabi tutulduktan sonra desikatörde muhafaza edilmiştir.

3.5.2 Saf polimerik membran hazırlanışı

Saf polimerik membran, hazırlanacak katkılı membranla karşılaştırma yapılması amacıyla hazırlanmıştır. Çözücü olarak THF kullanılmıştır. Matrimid® kullanılmadan önce 100°C'de vakum altında 24 saat kurutulup desikatörde saklanmıştır. Saf membran hazırlama prosedürü Şekil 3.7'de özetlenmiştir. Polimer miktarı ağırlıkça %18 olacak şekilde belirlenen miktarlarda polimer ve çözücü tartılmıştır. Polimer, homojen karışmayı kolaylaştırmak için kademeli olarak çözücüye eklenmiş ve silindirli karıştırıcıda 24 saat karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti, ilk kalınlığı 1 mm olacak şekilde ayarlanmış döküm bıçağı ile film haline getirilmiştir. Nem kapma ve çok hızlı buharlaşma nedeniyle membran içinde stres oluşması gibi olumsuzluklara mahal vermemek için olabildiğince hızlı davranılmış ve dökme işlemi biter bitmez filmin üzeri geniş bir huni ile kapatılmıştır. Membran cam yüzeyden kendi kendine

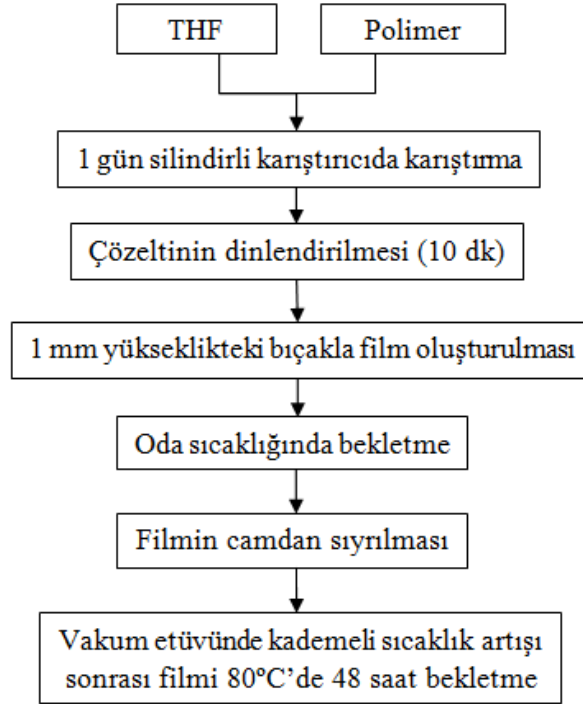
ayrılana kadar oda sıcaklığında tutulmuş, ayrılma gerçekleştikten sonra 50°C'deki etüve konulmuştur. 1 saat sonra etüv sıcaklığı 80°C'ye yükseltilmiş ve vakum uygulanmıştır. Bu şartlarda membran 48 saat bekletilmiştir. Elde edilen film desikatörde saklanmıştır.



Şekil 3.6: THF çözücüsü ile hazırlanan karışık matrisli membran hazırlama prosedürü.

3.6 Rho-ZMOF ve Membran Karakterizasyonu

Sentezlenen *rho*-ZMOF kristalleri ve hazırlanan saf ve katkılı membranların özellikleri standart karakterizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca membranların CH₄ ve CO₂ gazları için tek gaz geçirgenlik ölçümleri yapılmış ve ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. Saf ve katkılı membranların sonuçları karşılaştırılarak *rho*-ZMOF kristallerinin membran performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır.



Şekil 3.7: Saf polimerik membran hazırlama prosedürü.

3.6.1 Yapısal karakterizasyon

Bu çalışmada Geniş Açılı X-ışını Difraktometresi (WA-XRD) (Panalytical X'Pert PRO) (CuK radyasyonu, $\lambda_i = 1.54\text{\AA}$) ile toz *rho*-ZMOF numunelerinin kristalinite tayini yapılmış ve farklı sentez ve ısıl işlem şartlarında kristalinite değişimi izlenmiştir.

Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin ve hazırlanan katkıli membranların yapıları Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) (JEOL JSM-6390LV) ile incelenmiştir. Yüksek vakumda 10 kV voltaj ile görüntü alınmıştır. Analiz öncesinde kesit görüntüsü alabilmek için membran örnekleri sıvı azot içinde kırılmıştır. Hem kırılan membranlara hem de toz *rho*-ZMOF numunelere platin ile kaplama işlemi uygulanmıştır.

Rho-ZMOF kristallerinin partikül boyutu dağılımı Mastersizer Hydro 2000G (A) cihazı ile ölçülmüştür. Dağıtıcı ortam olarak metanol kullanılmıştır.

3.6.2 Isıl karakterizasyon

Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin ısıl karakterizasyonu Termogravimetrik Analiz (Perkin-Elmer Diamond TG/DTA) ile yapılmıştır. *Rho*-ZMOF kristallerinin

200 ml/dk akış hızında kuru hava ortamında, membran numunelerin de N₂ gazı ortamında termal kararlılıkları incelenmiştir. 18-20 mg olarak tartılan *rho*-ZMOF kristalleri 30°C'den 500°C'ye 2°C/dk hızla, membranlar ise 30°C'den 550°C'ye 10°C/dk hızla çıkarılmış, örneklerde tutulmuş nem ve kalıntı çözücü miktarları, yapının hangi sıcaklık aralığında bozunduğu gibi ısı özellikler tespit edilmiştir.

Hazırlanan saf ve katkılı polimerik membranların camsı geçiş sıcaklıkları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Perkin-Elmer DSC-4000) cihazı ile saptanmıştır. Matrimid® polimeriyle hazırlanan membranlar için iki aşamalı ısıtma yapılmıştır. Birinci ısıtma 30°C'den 350°C'ye 20°C/dk hızla yapılmıştır. Numuneler bu sıcaklıkta 5 dk bekletildikten sonra 30°C/dk hızla 250°C'ye soğutulmuştur. İkinci ısıtma ise 250°C'den 430°C'ye 20°C/dk hızla gerçekleştirilmiştir.

6FDA-DAM polimeri ile hazırlanan membran için ise üç aşamalı ısıtma uygulanmıştır. Birinci ısıtma 30°C'den 380°C'ye, ikinci ısıtma 30°C'den 420°C'ye, üçüncü ısıtma 30°C'den 450°C'ye 20°C/dk hızla yapılmıştır. Soğutmalar ise 30°C/dk hız ile yapılmıştır. Tüm analizler N₂ gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları elde edilen grafiklerden “Half Cp Extrapolation” metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Her ölçüm öncesinde boş numune kabıyla ölçüm alınmış, bu sonuçlar numunelerden elde edilen sonuçlardan çıkarılarak numune kabından gelebilecek etkiler ortadan kaldırılmıştır.

3.6.3 Adsorpsiyon özellikleri

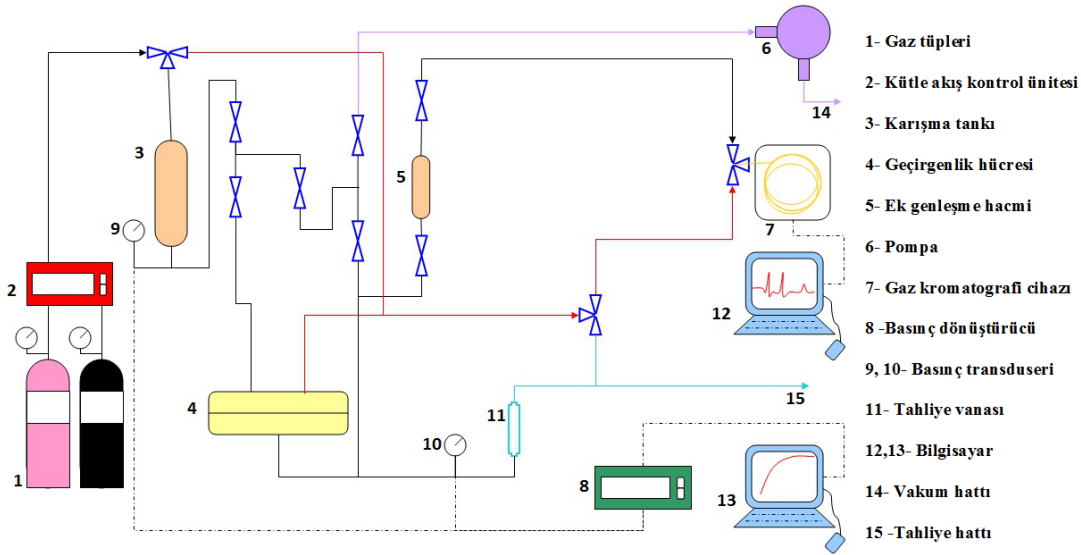
Rho-ZMOF kristallerinin CH₄ ve CO₂ gazları için adsorpsiyon kapasiteleri Akıllı Gravimetrik Analiz (IGA) (Hiden Isochema) ile ölçülmüştür. Kristaller 1°C/dk hızla 50°C'ye çıkarılıp bir gece, daha sonra 35°C'ye soğutulup bir gün boyunca vakumda tutularak bünyesindeki gazlardan arındırılmıştır. 35°C'deki numunenin ağırlığı ölçüldükten sonra, CH₄ ve CO₂ gazları ayrı ayrı beslenerek, 0-10 bar aralığında 1'er bar artışa denk gelen numune ağırlıkları kaydedilmiştir. Ağırlık artışından adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

Rho-ZMOF kristallerinin yapılarındaki gözeneklerin yüzey alanlarının ölçülmesi ve farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmüş kristallere ait adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için Micromeritics ASAP 2010 cihazı kullanılmıştır. Kristallerin artan basınç değerlerinde adsorpladığı N₂ gazı hacimleri ve BET (Brunauer-Emmett-Teller) alanları ölçülmüştür.

3.6.4 Gaz geçirgenlik özellikleri

Hazırlanan membranların saf gaz geçirgenlik katsayıları bir sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik cihazında, yatışkın hal yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan sistem genel olarak, gaz geçirgenlik hücresi, gaz besleme tarafındaki ve ürün tarafındaki basıncı ölçen transduserler ve basınç değerlerinin kaydedildiği veri toplama sisteminden oluşmaktadır. Geçirgenlik sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.8’de verilmiştir.

Şekil 3.8’de görülen gaz kromatografi cihazı karışım halindeki gazların geçirgenlik ölçümlerinde besleme ve ürün bileşimlerinin belirlenmesi için kullanılmaktadır. Bu çalışmada karışım halindeki gazların geçirgenlik ölçümleri yapılmamıştır.



Şekil 3.8: Sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sisteminin şematik gösterimi [15].

Geçirgenlik ölçümlerinde önce membran Şekil 3.9’da yapısı gösterilmiş olan gaz geçirgenlik hücresi içine yerleştirilir. Membranın üst tarafına, belirlenen basınçta gaz beslenir. Membranın alt kısmında sabit hacimli ürün haznesi bulunmaktadır ve vakum altındadır. Membranın iki tarafındaki bu basınç farkı sayesinde zamanla alt hacme gaz geçişi olur. Alt hacme toplanan bu gazın basınç değerlerinin zamana karşı değişiminden gaz geçirgenliği Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanır.

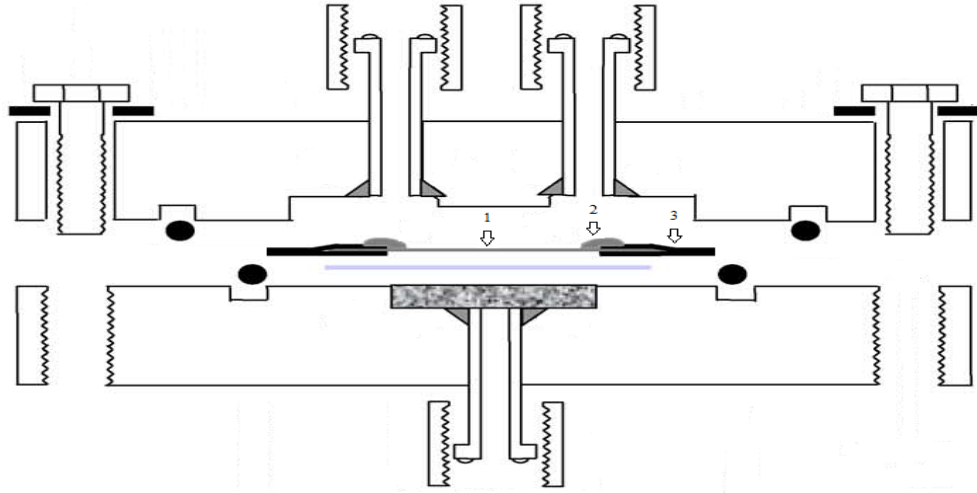
$$P = \frac{(\alpha_m - \alpha_l) V l}{A R T \Delta p} \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1’de P, geçirgenlik; α_m , membranın alt tarafında biriken gazın basınç artış hızı; α_l , membranın alt tarafındaki hacime dışarıdan gaz sızıntı hızı; V, membranın alt

tarafındaki sabit hacim; l , membranın kalınlığı; A , membranın alanı; R , ideal gaz sabiti; T , ölçümlerin alındığı sıcaklık ve ΔP , membranın alt ve üst tarafındaki basınç farkını ifade etmektedir.

Geçirgenlik sistemi, membran geçirgenliklerine bakılmadan önce sızıntı testine tabi tutulmalıdır. Bu testin membranla ölçüm yapılmasından tek farkı hücre içine membran yerine geçirimsiz alüminyum folyo yerleştirilmesidir. Sızıntı testinden elde edilen veriler, membran ölçümünde elde edilen verilerden çıkarılarak geçirgenlik hesaplarından daha doğru sonuçlar elde edilir.

Hazırlanan membranın geçirgenlik hücresine yerleştirilebilmesi için maskelenmesi gerekir. Maskeleme işleminde; dairesel olarak kesilmiş membran, ortasına uygun büyüklükte daireler açılmış yapışkanlı iki alüminyum folyo arasına yerleştirilir. Membran ile folyo arasından gerçekleşebilecek sızıntıların önlenmesi için bu alanlar epoksi ile kaplanır. Sürülen epoksi 1 gün içinde kurur ve membran ölçüm için hazır olur.



Şekil 3.9: Gaz geçirgenlik hücresinin kesit görüntüsü; (1) membran, (2) epoksi, (3) alüminyum folyo [65].

Tüm geçirgenlik ölçümleri 4 bar besleme basıncı altında ve 35°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ölçüm alınacak membran hücreye takıldıktan sonra membranın alt ve üst tarafı uzun süreli olarak vakuma alınmış, daha sonra membranın üst kısmına gaz beslemesi yapılmıştır. Bu işlemin amacı, sistemin membran ve hücre içinde, alt ve üst hacimlerde bulunabilecek gazlardan arındırılması, dolayısıyla daha sağlıklı ölçümler alınmasıdır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmaların sonuçları, *rho*-ZMOF ve membran karakterizasyonu olmak üzere iki ana başlık altında toplanmıştır. İlk olarak sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin, ardından bu kristallerle hazırlanan membranların morfolojik ve ısı özellikleri irdelenecek, karışık matrisli membranların gaz ayırma performansları karşılaştırmalı olarak sunulacaktır.

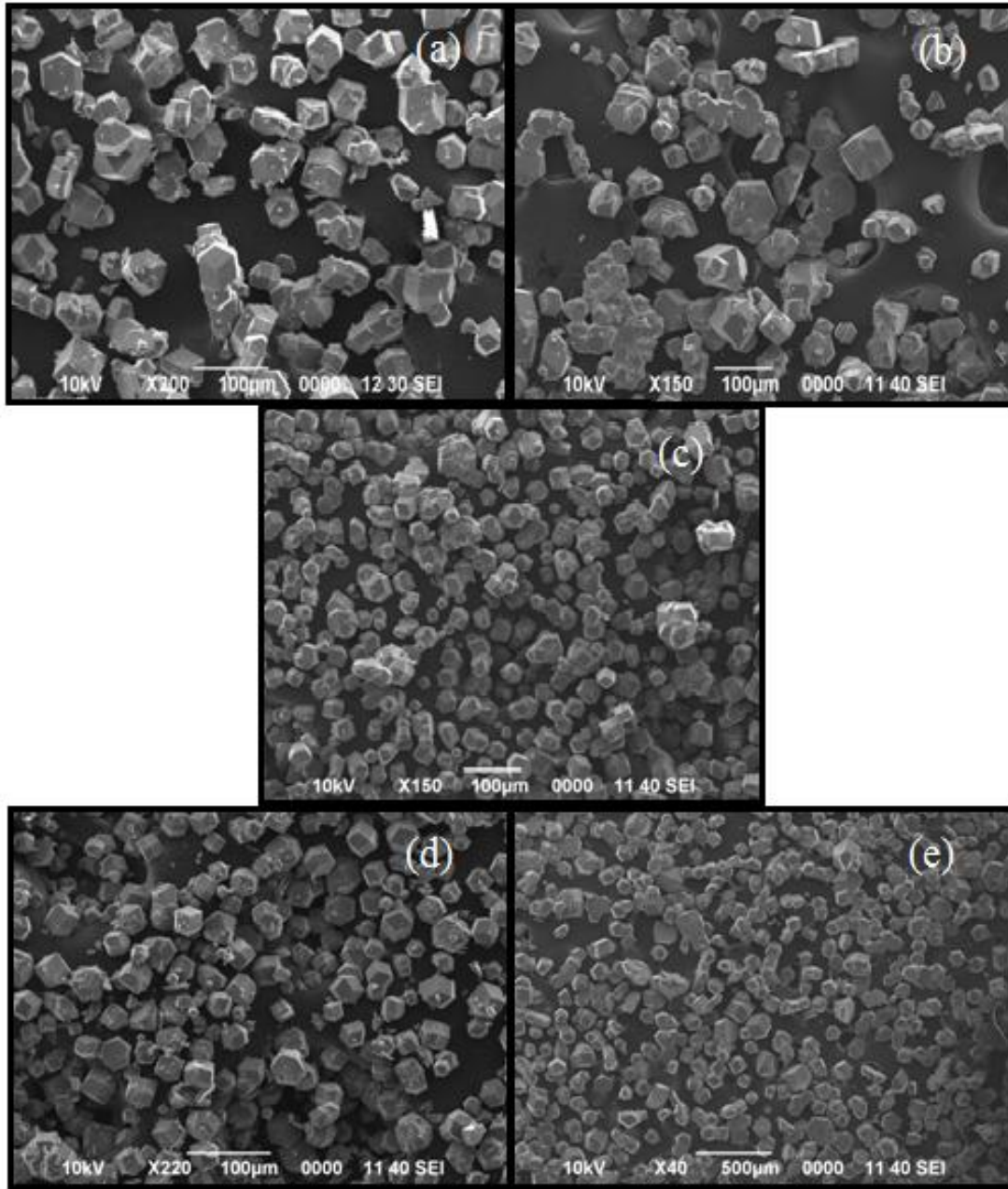
4.1 *Rho*-ZMOF Sentezi ve Karakterizasyonu

Solvo-termal yöntemle sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin öncelikle sentez prosedürü iyileştirme çalışmaları, sonra karakterizasyon çalışmaları ve son olarak tanecik boyutu küçültme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Literatürde [58] yayınlanmış sentez bileşimi ile nükleasyon süreleri 6 ve 12 saat olmak üzere 14 saat kristalizasyon sonrası elde edilen SEM görüntülerinde çok bariz bir fark görülememiş ve sentez prosedürü için nükleasyon süresi 6 saat olarak belirlenmiştir. Nükleasyon süresi sabit tutularak farklı kristalizasyon sürelerinde sentezler yapılmış ve bunların SEM görüntüleri çekilmiştir.

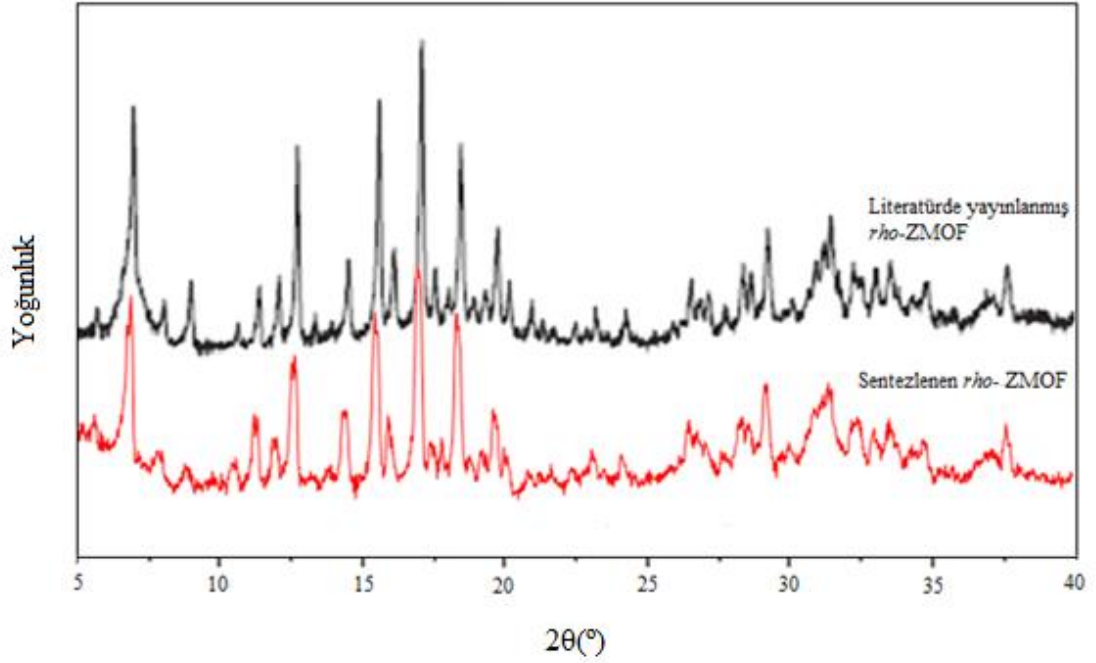
Şekil 4.1’de sunulan ve farklı kristalizasyon süreleri sonucunda elde edilen SEM görüntülerinde 20 saat ve sonrasında kristallerin daha düzenli ve homojen görümlü olduğu gözlemlenmiştir. 48 saat kristalizasyon süresinde ise kristal boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Dolayısıyla optimum kristalizasyon süresi 20 saat olarak belirlenmiş, bundan sonra yapılan tüm sentezler belirlenen nükleasyon ve kristalizasyon sürelerinde yapılmıştır.

Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerine ait XRD grafiği Şekil 4.2’de de görüldüğü üzere literatür sonuçlarıyla oldukça büyük bir benzerlik göstermiştir. Buradan yola çıkarak *rho*-ZMOF kristallerinin başarıyla sentezlendiği sonucuna varılmıştır. Sentezlenen kristallerin SEM görüntülerindeki (Şekil 4.3) düzenli polihedral yapılar da bu sonucu desteklemektedir.

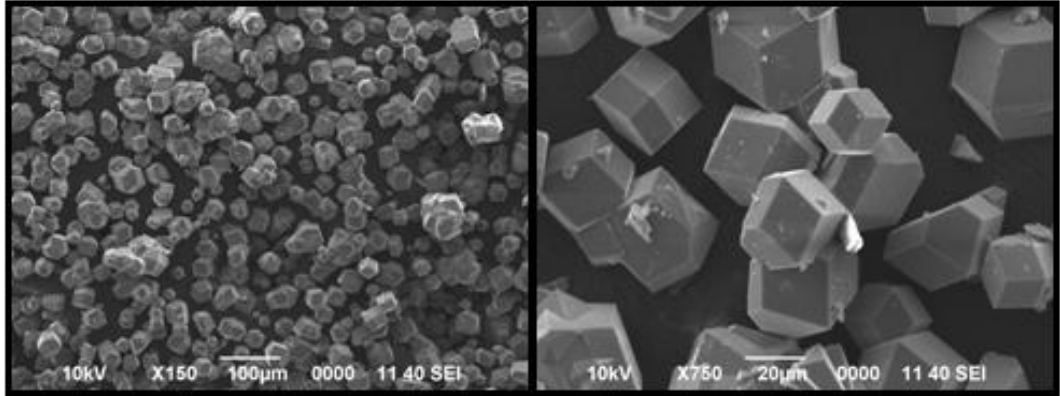


Şekil 4.1:Kristalizasyon süresi (a) 14, (b) 18, (c) 20, (d) 24 ve (e) 48 saat olmak üzere, sentezelenen *rho*-ZMOF kristallerinin SEM görüntüleri.

Membran hazırlama prosedürü çalışmaları sırasında *rho*-ZMOF kristallerinin membran içinde parçalanmış halde bulunduğu gözlemlenmiştir. Bunun üzerine *rho*-ZMOF kristallerine ayrı ayrı ultrasonik, manyetik ve silindirli karıştırma uygulanmış ve işlem sonrası SEM görüntüleri çekilmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü üzere manyetik karıştırma uygulanan kristaller parçalanmış, ultrasonik karıştırma uygulanan kristallerin şekillerinde farklılıklar meydana gelmiş, silindirli karıştırma uygulananların ise bir değişikliğe uğramadığı görülmüştür.

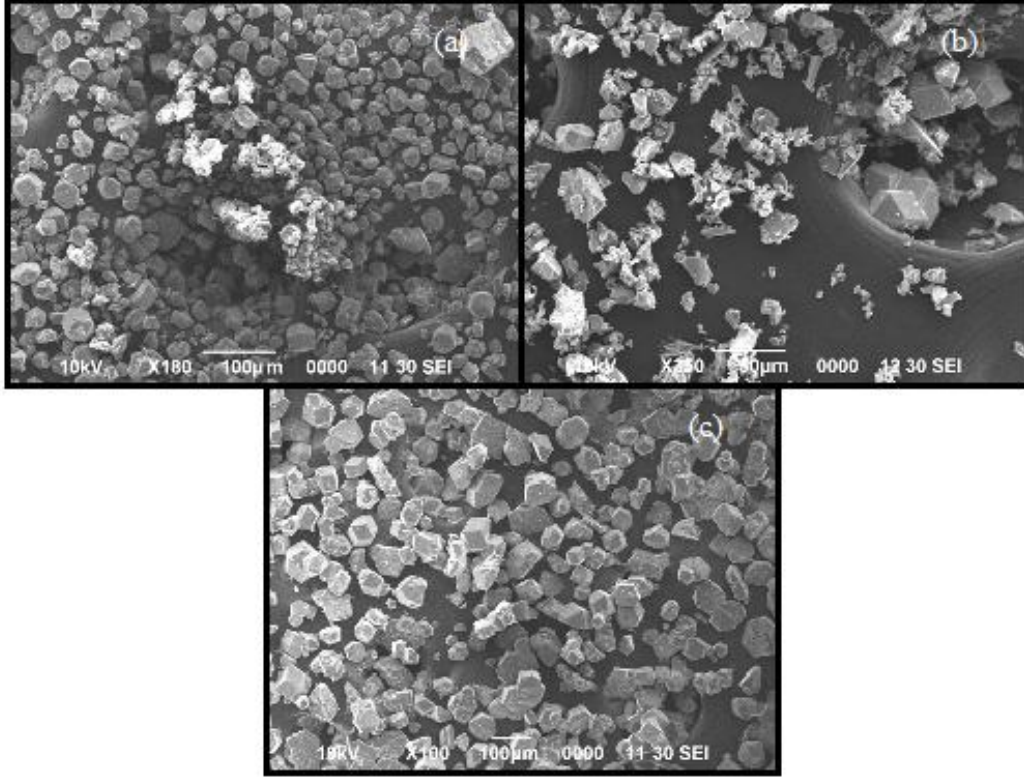


Şekil 4.2: Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerine ait XRD grafiğinin literatür [58] sonuçları ile karşılaştırılması.

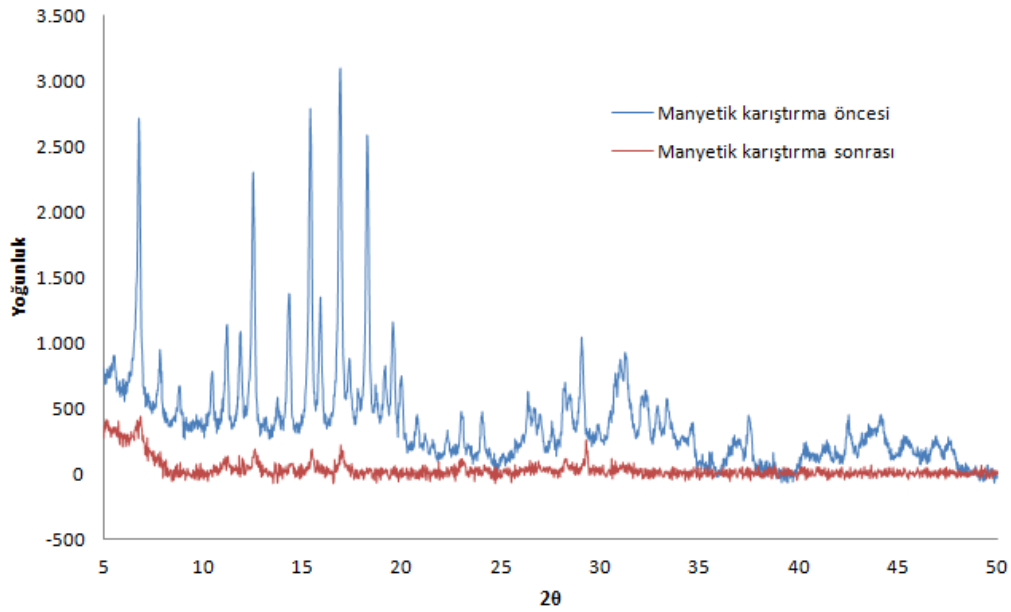


Şekil 4.3: Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Manyetik karıştırma sonrası parçalanmış kristaller XRD analizine tabi tutulmuş, analiz sonucunda kristalinitenin tamamen kaybolduğu görülmüştür. Şekil 4.5'te aynı *rho*-ZMOF kristallerinin manyetik karıştırma işlemi öncesi ve sonrasındaki XRD grafikleri birlikte verilmiştir. Böylece mekanik etkinin, kristallerin kimyasal stabilitesini doğrudan etkilediği belirlenmiştir.

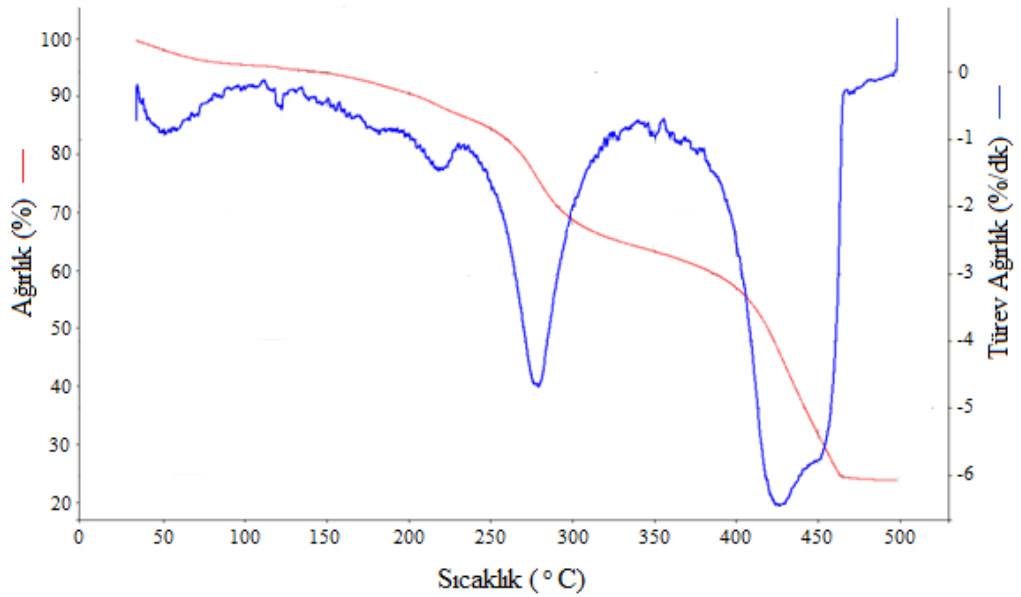


Şekil 4.4: Ultrasonik (a), manyetik (b) ve silindirli (c) karıştırma uygulanmış *rho*-ZMOF kristallerinin SEM görüntüleri.



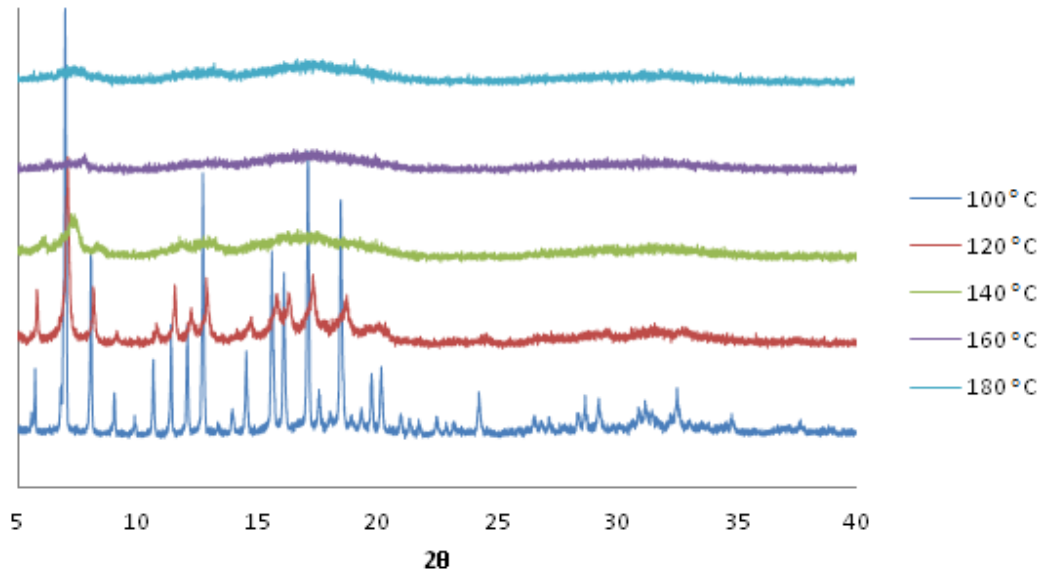
Şekil 4.5: Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin manyetik karıştırma öncesi ve sonrasına ait XRD grafikleri.

Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin ısı özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kuru hava ortamında termogravimetrik analiz yapılmıştır. Şekil 4.6'daki TGA eğrilerinde kristallerin sıcaklığa göre % ağırlık değişimleri görülmektedir. Bu analize göre *rho*-ZMOF kristalleri 250°C'ye kadar çok büyük kayıplara uğramamakta, 250°C'den sonra ise yapı yönlendirici olan HPP bozunmakta, 400°C'den sonra ise yapı tamamen çökmektedir. Elde edilen sonuç literatürde [58] verilen sonuçlarla örtüşmektedir. Ancak katkılı membranlara uygulanan ısı işlemlerden sonra *rho*-ZMOF kristallerinin 250°C'nin altında beklenen termal kararlılığı göstermediği tespit edilmiştir. Bu durum üzerine *rho*-ZMOF kristallerine farklı sıcaklıklarda vakum altında ısı işlem uygulanmış ve bunların XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.7'de sunulan bu analizin sonucuna göre kristaller 100°C'de bir değişikliğe uğramamakta ancak 120°C'de bir miktar kristalinite kaybı meydana gelmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise kristalinite tamamen yok olmaktadır.

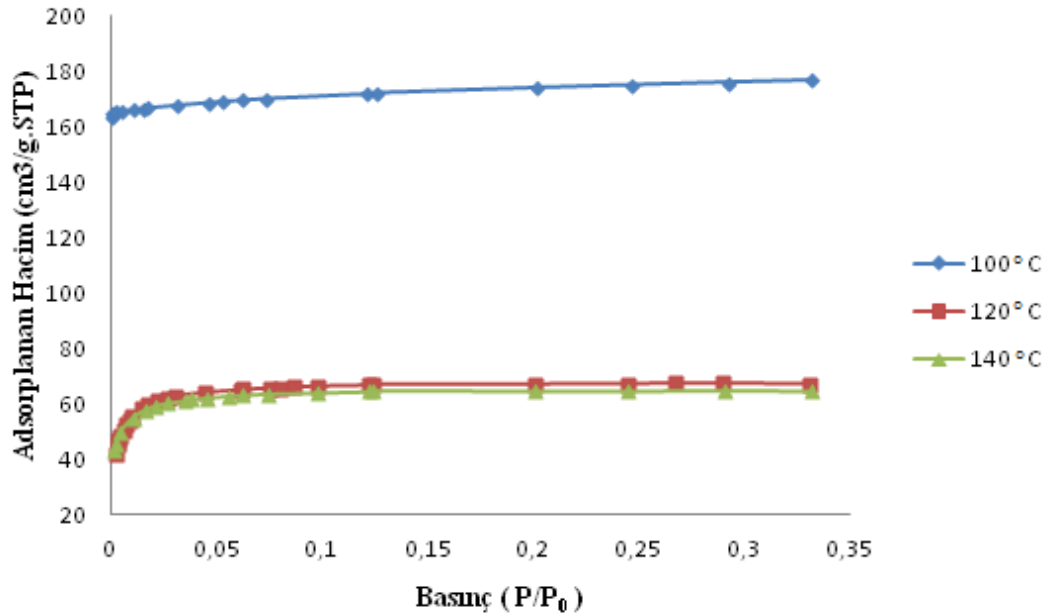


Şekil 4.6: Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerine ait TGA eğrileri.

Bu bulguyu teyit etmek üzere, ikinci bir analiz olarak ısı işlem görmüş bu *rho*-ZMOF kristallerinin N₂ adsorpsiyon kapasitesi ve BET alanları ölçülmüştür. Bu analizlerden de 120°C'de de kristalinitenin tamamen ortadan kalktığı görülmüştür. Şekil 4.8 ve Çizelge 4.1'de de görüldüğü üzere 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hem adsorpsiyon kapasitesinde hem de BET alanlarında ciddi düşüşler kaydedilmiştir.



Şekil 4.7: Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş *rho*-ZMOF kristallerine ait XRD grafikleri.



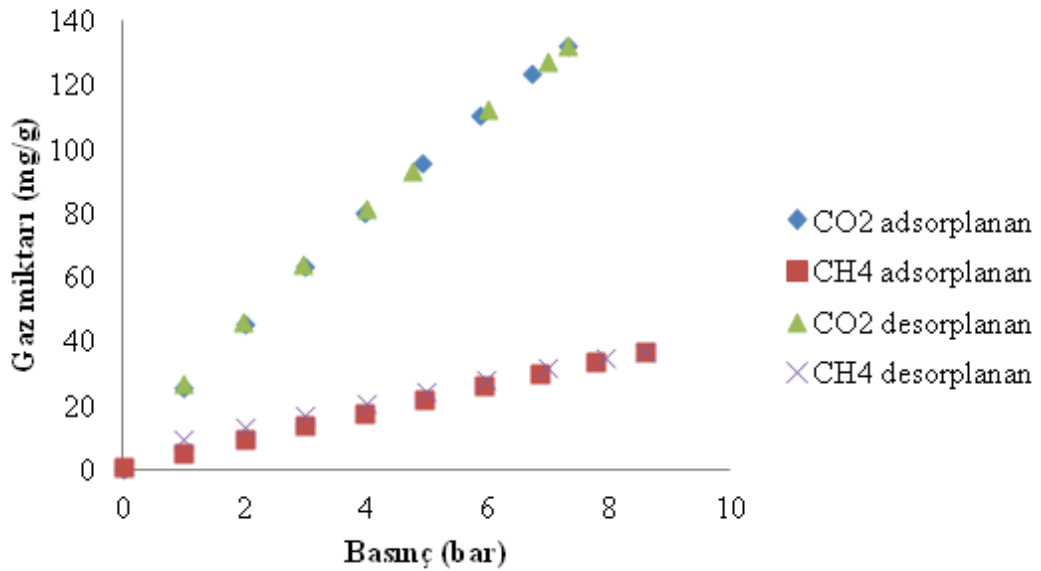
Şekil 4.8: Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş *rho*-ZMOF kristallerinin 77K' deki N₂ gazı adsorpsiyon eğrileri.

Şekil 4.9'da sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin metan ve karbondioksit adsorplama ve desorplama eğrileri görülmektedir. Kristallerde adsorplanan CO₂ gazı miktarı CH₄ gazına oranla oldukça yüksektir. Ayrıca adsorplanan gaz, aynı miktarlarda desorplanabilmektedir. Bu durum CH₄/CO₂ gaz karışımlarının

ayrılması işlemi için *rho*-ZMOF kristallerinin uygun bir malzeme olabileceğine işaret etmektedir.

Çizelge 4.1: Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş *rho*-ZMOF kristallerine ait BET yüzey alanları.

Isıl işlem sıcaklığı (°C)	BET yüzey alanı (m ² /g)
100	534 ± 15,8
120	211 ± 5,8
140	197 ± 6,3

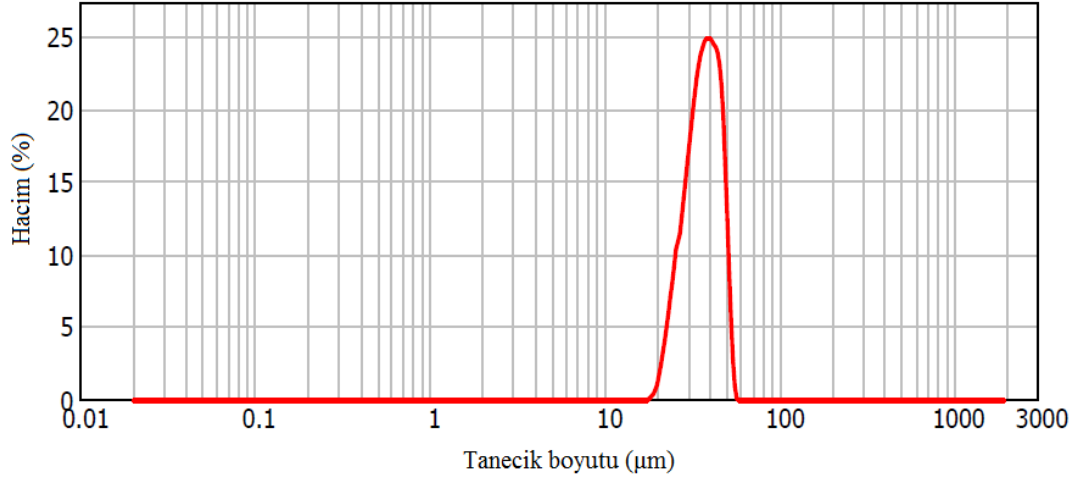


Şekil 4.9: Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin 35°C'de CO₂ ve CH₄ gazlarına ait adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.

4.2 *Rho*-ZMOF Tanecik Boyutu Küçültme Denemeleri

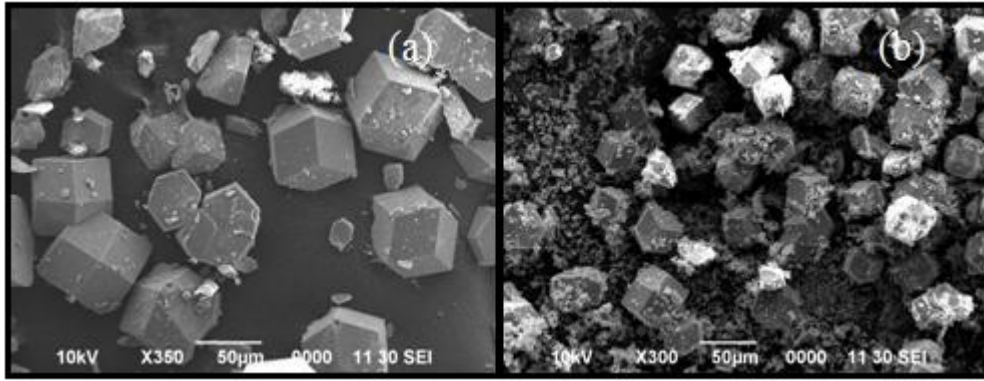
Gaz ayırma işlemlerinde potansiyel vadeden *rho*-ZMOF kristallerinin laboratuvar ölçeğinde polimerik membranlar içinde etkili bir biçimde kullanılabilmesi için tanecik boyutunun 5 µm'den küçük olması gerekmektedir. Hatta ticari membranların ayırıcı tabakasının kalınlığı genelde 1 µm veya daha küçük olması gerektiği için ticarileşme aşamasında kullanılacak inorganik katkı malzemesinin nano boyutta olması istenir.

Tanecik boyutu küçültme denemeleri ultrasonik ve solvo-termal sentez yöntemlerinin prosedürlerinin değiştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10 sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin tanecik boyutu dağılımını göstermektedir.



Şekil 4.10: Sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin tanecik boyutu dağılımı.

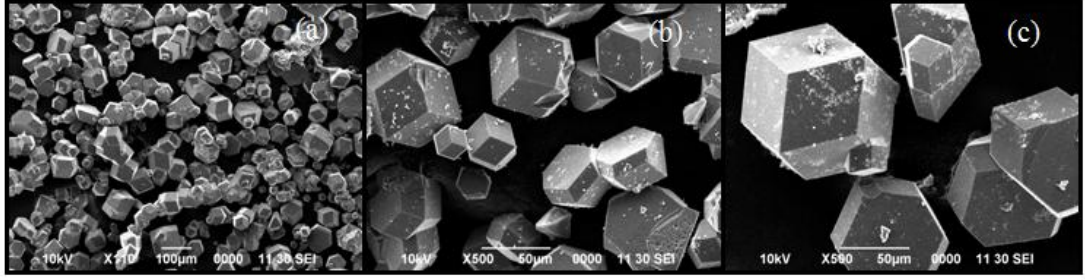
Ultrasonik yöntemle, 25°C ve 80°C'de; 15 dk, 30 dk, 1 saat ve 2 saat süreyle, %20 ve %40 güçle yapılan denemelerin hiçbirinde kristal elde edilememiştir. Solvo-termal yöntemde ise bileşim değişikliklerinde, kristalizasyon sıcaklık değişimlerinde, hem de nükleasyon süre ve sıcaklık değişimlerinde kristal elde edilebilmiş, ancak arzu edilen tanecik boyutu aralığına (1-5 µm) ulaşılammıştır.



Şekil 4.11: *Rho*-ZMOF kristallerinin (a) 0,5 kat HNO₃, (b) 2 kat DMF varlığında gerçekleştirilen sentezlere ait SEM görüntüleri.

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi sentez bileşimindeki HNO₃ ve DMF miktarları değiştirildiğinde düzenli kristaller elde edilememiş ve tanecik boyutunda bir değişiklik gözlenmemiştir.

Solvo-termal yöntemle, sentezin ikinci aşaması olan kristalizasyonun sıcaklığı 120°C'ye yükseltilerek yapılan denemelerde, Şekil 4.12'de görüldüğü üzere, normal bileşimle sentezlenen kristallerin birbiri üzerinde büyüme eğilimlerinin arttığı, ancak tanecik boyutunda bir değişiklik meydana gelmediği görülmüştür. Yine normal bileşime su katılarak ve HNO₃ miktarı yarıya indirilerek sentezlenen kristallerin boyutlarında bir küçülme meydana gelmediği gözlenmiştir.

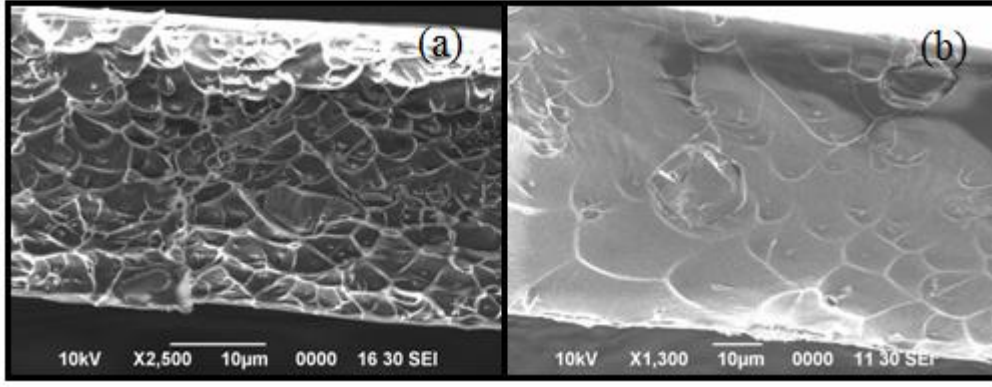


Şekil 4.12: Kristalizasyon sıcaklığı 120°C'ye yükseltilerek sentezlenen *rho*-ZMOF kristallerinin normal bileşiminde (a), 0,5 kat HNO₃ (b) ve su (c) varlığında gerçekleştirilen sentezlere ait SEM görüntüleri.

Solvo-termal sentez prosedüründe, kristalizasyon sıcaklığı 120°C'ye yükseltilerek normal bileşimde ve bileşim değişikliklerinde, nükleasyon sıcaklığı 85°C'de tutularak farklı sürelerde ve hem nükleasyon sıcaklığı 100°C'ye hem de kristalizasyon sıcaklığı 120°C'ye yükseltilerek denemeler yapılmış ancak hiçbir denemede tanecik boyutu küçültülememiştir.

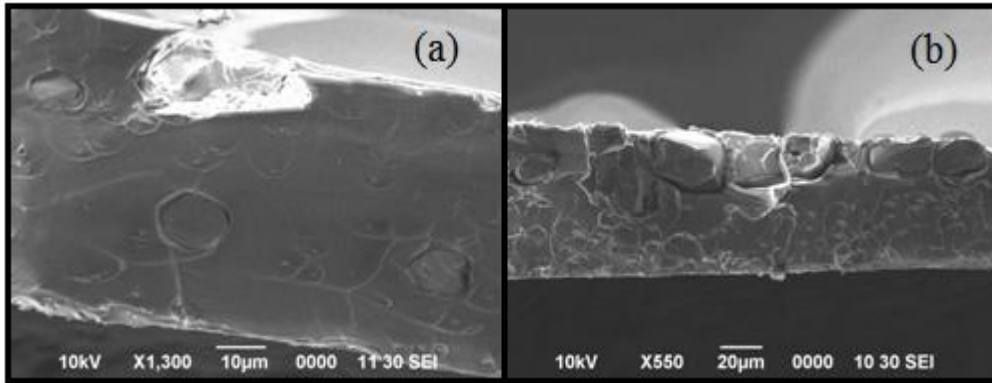
4.3 Membran Karakterizasyonu

Katkılı membranların hazırlanmasında önemli bir etken karıştırma işlemidir. Bu işlem için genellikle iyi bir sonuç elde etmek amacıyla manyetik karıştırma tercih edilir. Şekil 4.13'te (a) manyetik ve (b) silindirli karıştırıcı kullanılarak hazırlanan Matrimid® membranlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.3a'da görüldüğü üzere *rho*-ZMOF kristalleri manyetik karıştırma işlemi sonrasında parçalanarak kristalinitelerini kaybetmişlerdir. Bölüm 3'te de bahsedildiği gibi membran hazırlama prosedüründe karıştırma işlemi için silindirli karıştırıcı kullanılmasına karar verilmiştir. Silindirli karıştırıcı ile hazırlanan katkılı membranın SEM görüntülerinde (Şekil 4.13b) *rho*-ZMOF kristallerinin parçalanmadan membran içinde bulundukları görülmektedir.



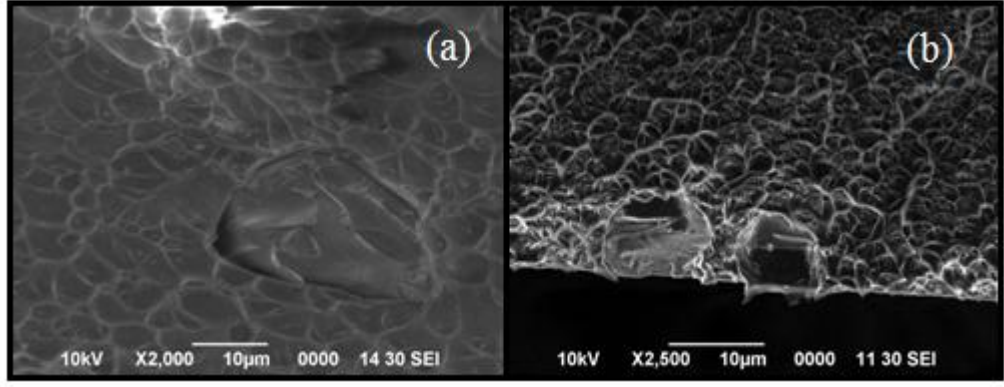
Şekil 4.13: (a) Manyetik karıştırıcı ve (b) silindirli karıştırıcı kullanılarak hazırlanan *rho*-ZMOF katkılı Matrimid® membranların SEM görüntüleri.

Katkılı membranlardaki katkı oranı membranın ayırma performansında önemli bir etkindir. Bu nedenle ağırlıkça %10 ve %20'lik katkı içeren membranlar hazırlanmış ve bunların SEM görüntüleri incelenmiştir. Şekil 4.14'te sunulan SEM görüntüleri *Rho*-ZMOF kristallerinin %10 katkı içeren membran içinde düzgün dağılırken, %20 katkı içeren membran içinde bir araya gelme ve çökme eğiliminde olduklarını göstermiştir.



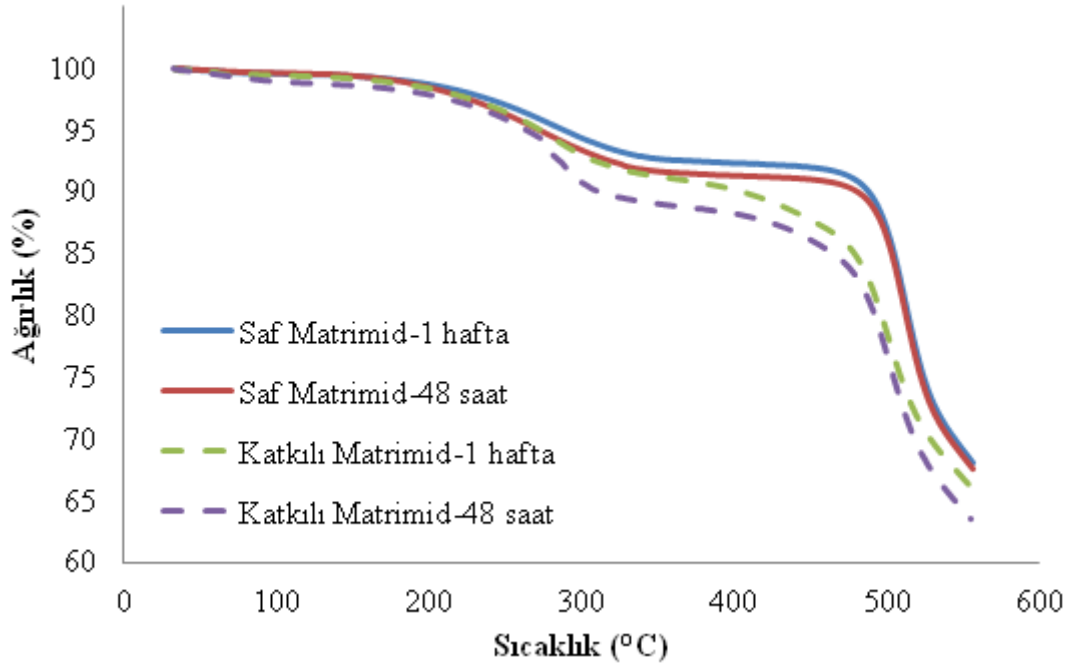
Şekil 4.14: Ağırlıkça %10 (a) ve %20 (b) *rho*-ZMOF içeren katkılı Matrimid® membranların SEM görüntüleri.

Katkılı membranlarla ilgili bir diğer önemli nokta, katkı ile polimer ara yüzeyinde uyum sorunu olmamasıdır. *Rho*-ZMOF kristalleri hem Matrimid® hem de 6FDA-DAM polimerleri içine konarak katkılı membranlar hazırlanmış ve her iki polimerle de uyum sorunu olmadığı Şekil 4.15'te sunulan SEM görüntülerinde gözlenmiştir. Hazırlanan membranlarda her ne kadar istenmeyen boşluklar bulunsa da bunun nedeni ara yüzey uyum sorunu değil *rho*-ZMOF kristallerinin tanecik boyutunun büyük olmasıdır.



Şekil 4.15: *Rho*-ZMOF katkılı (a) Matrimid® ve (b) 6FDA-DAM membranların SEM görüntüleri.

Hazırlanan katkılı membranların yapısında bulunabilecek çözücü ve nem miktarı ve membranların bozunma sıcaklıkları ile ilgili bilgi edinmek için membranların TGA analizleri yapılmıştır. Şekil 4.16’da THF çözücüsü ile hazırlanmış saf ve ağırlıkça %10 *rho*-ZMOF katkılı Matrimid® membranların 48 saat ve 1 hafta ısıtılma işlemine tabi tutulmuş numunelerinin TGA eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.16: THF ile hazırlanmış saf ve katkılı Matrimid® membranların 48 saat ve 1 hafta 80°C’de ısıtılma işlemi sonrasında elde edilen TGA eğrileri.

Saf Matrimid® membranların TGA eğrilerinde yapı 500°C civarında tamamen çökerken, katkılı Matrimid® membranların 400°C’den itibaren çökmeye başlamasının sebebi *rho*-ZMOF kristallerinin varlığıdır.

Çizelge 4.2: THF ile hazırlanmış membranların % ağırlık kaybı miktarları ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g).

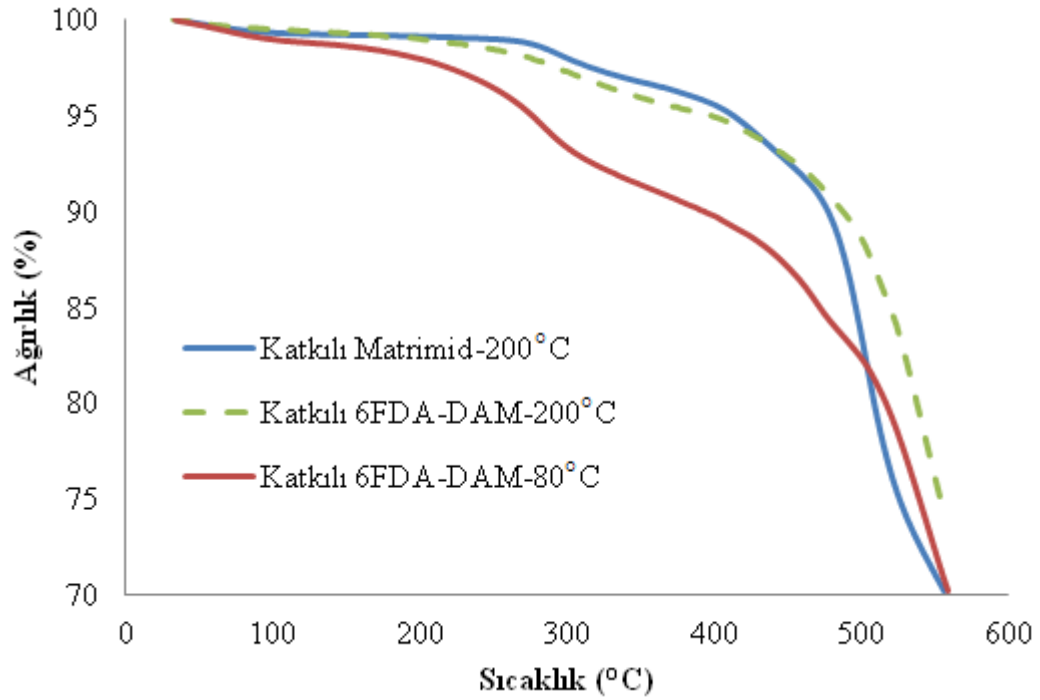
Membran	67°C'deki % ağırlık kaybı	110°C'deki % ağırlık kaybı	T_g (°C)
Saf Matrimid-48 saat	0,240	0,389	319
Saf Matrimid-1 hafta	0,235	0,372	319
Katkılı Matrimid-48 saat	0,597	1,147	312
Katkılı Matrimid-1 hafta	0,519	0,583	316

TGA eğrileri ve Çizelge 4.2'de sunulan THF'in kaynama noktasındaki % ağırlık kaybı miktarlarından anlaşıldığı üzere, ısıtma süresinin artırılması hem katkılı membranlarda, hem de katkılı membranlara oranla daha az da olsa saf membranlarda çözücü fazlasının giderilmesinde etki göstermektedir. Aynı ısıtma işlemine tabi olan saf ve katkılı membranların aynı sıcaklıkta farklı kayıp miktarlarına sahip olduğunu görüyoruz. Bu durum *rho*-ZMOF kristallerinin sahip olduğu geniş yüzey alanlarında çözücü tutma eğiliminden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla katkılı membranlar saf membranlara göre daha fazla çözücü içermektedir.

Bu durum, katkılı membranların T_g değerlerinin saf membraninkinden küçük bulunmasını da açıklamaktadır. Membran içinde hapsolan kalıntı çözücünün plastizasyon etkisi nedeniyle T_g değerleri düşmüştür. Benzer şekilde 48 saat ısıtma işlemi görmüş olan katkılı membranın T_g değeri de 1 hafta ısıtma işlemi görmüş olan katkılı membrana göre daha düşük bulunmuştur, çünkü yapısında daha fazla çözücü barındırmaktadır.

Şekil 4.17'de DMF ve THF ile hazırlanmış *rho*-ZMOF katkılı Matrimid® ve 6FDA-DAM membranların TGA eğrileri görülmektedir. DMF ile hazırlanan membranlar 200°C'de, THF ile hazırlananlar 80°C'de aynı sürelerde ısıtma işlemine tabi tutulmuşlardır. 80°C'de ısıtma işlemi görmüş olan membranın TGA eğrisinde *rho*-ZMOF'a ait eğriye bir benzerlik görülürken, 200°C'de işlem görmüş olanlarda bu benzerlik ortadan kaybolmuştur. Bu durum da *rho*-ZMOF kristallerinin 200°C'de kristalinitelerini koruyamadıklarının başka bir göstergesidir.

Son olarak hazırlanan membranların gaz ayırma özellikleri araştırılmıştır. Çizelge 4.3'te saf ve katkılı 6FDA-DAM membranların, Çizelge 4.4'te de Matrimid® membranların CH₄ ve CO₂ gazlarına ait geçirgenlik değerleri ve ideal seçicilikleri sunulmuştur.



Şekil 4.17: DMF ve THF ile hazırlanmış katkılı membranların TGA eğrileri.

Çizelge 4.3: Saf ve katkılı 6FDA-DAM membranların 35°C’de 4 bar basınçta CO₂/CH₄ gaz çiftine ait ayırma özellikleri.

Membran	Geçirgenlik (Barrer)		İdeal Seçicilik (α)
	CH ₄	CO ₂	
6FDA-DAM/80°C ^[66]	12,8	282	21,9
%10 <i>Rho</i> -ZMOF/6FDA-DAM/80°C	16,5	383	23,2
6FDA-DAM/160°C ^[66]	11,8	299	25,4
%10 <i>Rho</i> -ZMOF/6FDA-DAM/200°C	9,93	193	19,4

80°C’de ısıtıl işlem görmüş membranlarda *rho*-ZMOF katkısının 6FDA-DAM polimeri için hedeflenen seçicilik değeri artışını gerçekleştirebildiği görülmektedir. 200°C’de ısıtıl işlem görmüş katkılı membranın geçirgenlik ve seçicilik değerleri ise *rho*-ZMOF kristallerinin kristalinite kaybından dolayı düşmüştür.

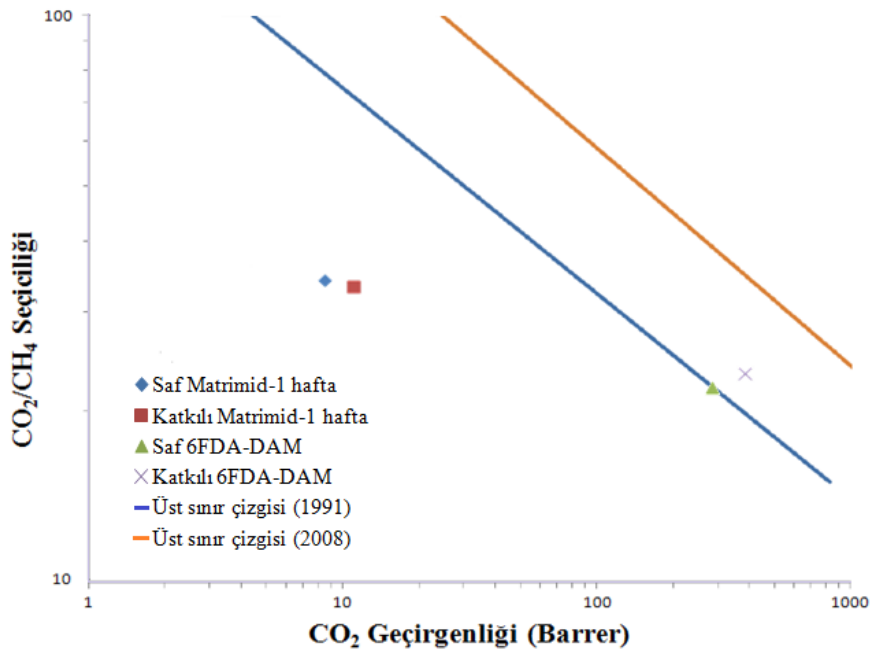
Matrimid polimeri ile hazırlanmış membranların geçirgenlik analiz sonuçlarına bakıldığında da, *rho*-ZMOF kristallerinin, 80°C’de ısıtıl işlem görmüş membranların hedeflendiği gibi seçicilik değerlerini etkilemezken geçirgenlik değerlerini yükselttiği görülmektedir. Bu membranlar için ısıtıl işlem süresinin geçirgenlik değerlerini nasıl etkilediği de araştırılmıştır ve 48 saat ısıtıl işlem gören membranların

1 hafta ısıtıl işlem gören membranlara göre geçirgenlik değerleri yüksek, seçicilik değerleri ise düşük bulunmuştur. Bu durum fazla çözücünün meydana getirdiği plastizasyon etkisi dolayısıyla ortaya çıkmaktadır. 1 hafta ısıtıl işlem gören membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri literatürde verilen değerlerle uyum içerisinde [67].

Çizelge 4.4: Saf ve katkılı Matrimid® membranların 35°C’de 4 bar basınçta CO₂/CH₄ gaz çiftine ait ayırma özellikleri.

Membran	Geçirgenlik (Barrer)		İdeal Seçicilik (α)
	CH ₄	CO ₂	
Matrimid®/80°C/48 saat	0,48	12,65	26,3
Matrimid®/80°C/1 hafta	0,25	8,49	33,9
%10 Rho-ZMOF/Matrimid®/80°C/48 saat	0,76	20,95	27,6
%10 Rho-ZMOF/Matrimid®/80°C/1 hafta	0,33	10,92	33,1
%5 Rho-ZMOF/Matrimid®/200°C/48 saat	0,19	6,59	33,4
%10 Rho-ZMOF/Matrimid®/200°C/48 saat	0,11	4,1	37,2

Şekil 4.18’de THF ile hazırlanan 80°C’de ısıtıl işlem görmüş saf ve katkılı membranların ayırma özelliklerinin, Robeson grafiği olarak ta adlandırılan, seçicilik-geçirgenlik grafiğindeki konumları gösterilmiştir. Her iki polimerle hazırlanan katkılı membranların saf olanlarına kıyasla üst sınır çizgisine yaklaştığı görülmektedir.



Şekil 4.18: THF ile hazırlanmış membranların Robeson grafiğindeki yerleri.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğalgazın saflaştırılması için *rho*-ZMOF katkılı polimerik membranların geliştirilmesi amaçlanmıştır. *Rho*-ZMOF kristalleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiş, daha sonra Matrimid® ve 6FDA-DAM polimerleri kullanılarak karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların 4 bar besleme basıncı altında ve 35°C sıcaklıkta gaz ayırma performansları incelenmiştir.

Rho-ZMOF kristallerinin mekanik etkiye maruz kaldığında ve 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristalinitesini koruyamadığı belirlenmiştir. Kristaliniteye zarar vermeyecek katkılı membran hazırlama prosedürü geliştirilmiş ve bu prosedüre göre hazırlanan katkılı membranların saf membranlara göre seçiciliklerinin sabit kalıp, geçirgenliklerinin yükseldiği tespit edilmiştir. *Rho*-ZMOF kristallerinin yapısal ve ısııl özelliklerine göre belirlenen membran hazırlama prosedüründe ısııl işlem süresinin uzatılması ile daha doğru sonuçlar elde edilebildiği görülmüştür.

Hazırlanan katkılı membranlar her ne kadar olumlu sonuçlar ortaya koymuşsa da membran içerisinde yeterince iyi ve homojen bir dağılım gösterememiş ve polimerle ara yüzeyinde yapışma sorunu olmamasına rağmen yer yer seçici olmayan boşluklar oluşmasına sebebiyet vermiştir. Bunun nedeni *rho*-ZMOF kristallerinin tanecik boyutudur.

Katkılı membranların performansının üst düzeyde olabilmesi için katkı maddesinin membran içinde homojen bir dağılım göstermesi gerekmektedir. Bunun için de katkı malzemesinin tanecik boyutu yeterince küçük (1-5 µm) olmalıdır. *Rho*-ZMOF kristallerinin tanecik boyutunun oldukça büyük (20-60 µm) olması nedeniyle %10'dan daha büyük oranlarda katkılı membran yapılamamıştır. Oysa katkı malzemesi arttıkça ayırma performansının da arttığı bilinmektedir.

Bu olumsuz duruma rağmen elde edilen olumlu sonuçlar, çok daha iyi performanslı membranların vaadidir. Bunun için öncelikle üzerine gidilmesi gereken konu *rho*-ZMOF kristallerinin daha küçük tanecik boyutunda sentezlenmesidir. Bu yapılabildiği takdirde kristallerin kimyasal ve ısııl stabilitesinde gerçekleşebilecek

muhtemel artış, farklı membran hazırlama prosedürlerinin de denenmesine imkan sağlayacaktır. En önemlisi membran içinde dağılamama ve seçici olmayan boşluklar bulunması gibi sorunları ortadan kaldıracak ve daha yüksek oranlarda katkı malzemesi kullanımına olanak verecektir. Ayrıca daha küçük ve kararlı kristaller iyon değiştirme özellikleri de kullanılarak farklı gaz çiftlerinin ayrılmasında da kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Baker, Richard W.**, 2004. *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons, England.
- [2] **Pandey, P. and Chauhan, R.S.**, 2001. Membranes for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 26, 853-893.
- [3] **P.S. Goh, A.F. Ismail, S.M. Sanip, B.C. Ng, M. Aziz**, 2011. Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation, *Separation and Purification Technology*, 81, 243–264.
- [4] http://www.co2crc.com.au/aboutccs/co2_capture_separation.html, CO₂ Capture Separation Technologies, alındığı tarih 09.11.2012.
- [5] **Mulder, M.**, 1996. *Basic Principles of Membrane Technology* (2nd ed.). Toronto, USA, Kluwer Academic Publishers.
- [6] **Koros, W.J., and Mahajan, R.**, 2000. Pushing The Limits on Possibilities for Large Scale Gas Separation: Which Strategies?, *J. Membr. Sci.*, 175,181-196.
- [7] **Kohl, A.L., Nielsen, R.**, 1997. *Gas Purification* (5th ed.). Houston, Texas, USA, Gulf Publishing Company.
- [8] **Oana C. David, Daniel Gorri, Kitty Nijmeijer, Inmaculada Ortiz, Ane Urtiaga**, 2012. Hydrogen separation from multicomponent gas mixtures containing CO, N₂ and CO₂ using Matrimid® asymmetric hollow fiber membranes, *Journal of Membrane Science* 419–420, 49–56.
- [9] <http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>, alındığı tarih 15.11.2012.
- [10] **Lee, A.L., et al.**, 1994. Membrane process for CO₂ removal tested at Texas plant. *Oil & Gas Journal*, 92, 90-92.
- [11] **John J. Carroll**, 2003. *Natural Gas Hydrates*. USA, Elsevier Science.
- [12] **Mokhatab, S., Poe, W.A.**, 2012. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing* (2nd ed.). USA, Elsevier Science.
- [13] **Rodney, J.A., Bredesen, R., and Drioli, E.**, 2003. *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*, Atlanta, USA, Kluwer Academic Publishers.
- [14] **Matar, S. and Hatch L.F.**, 2001. *Chemistry of Petrochemical Processes* (2nd ed.). USA, Elsevier.
- [15] **Kertik, A.**, 2010. Gas Purification Using Polymer/Zeolite Composite Membranes, *M.Sc. Thesis*, Istanbul Technical University.
- [16] **Fahim, M.A., Al-Sahhaf, T.A., Elkilani, A.S.**, 2010. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Oxford, UK, Elsevier B.V.

- [17] Scholes, C.A., Stevens, G.W., Kentish, S.E., 2011. Membrane gas separation applications in natural gas processing, *Fuel* 96,15–28.
- [18] Echt, W., 2002. Oral presentation, Hybrid systems: Combining technologies leads to more efficient gas conditioning, presented at the Laurence Reid Gas Conditioning Conference, 23-26 August, Oklahoma, USA.
- [19] Robeson, L.M., 1999. Polymer membranes for gas separation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4, 549–552.
- [20] Basu, S., Cano-Odena, A., Vankelecom, I.F.J., 2010. Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations, Centre for Surface Chemistry and Catalysis, *Journal of Membrane Science* 362, 478–487.
- [21] Alexis M. W. Hillock and William J. Koros, 2007. Cross-linkable polyimide membrane for natural gas purification and carbon dioxide plasticization reduction. *Macromolecules*, 40,583–587.
- [22] http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap_membranes.html, CO₂ Capture/Separation Technologies, alındığı tarih 22.11.2012.
- [23] Punsalan, D., Koros, W.J., 2005. Drifts in penetrant partial molar volumes in glassy polymers due to physical aging, *Polymer* 46, 10214–10220.
- [24] Kanehashi, S., Nagai, K., 2005. Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers, *Journal of Membrane Science* 253, 117–138.
- [25] Yampolskii, Y.,2012. Polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 45, 3298-3311.
- [26] Crank, J. and Park, G.S., 1968. *Diffusion in Polymers*. New York, Academic Press.
- [27] George, S.C, and Thomas, S., 2001. Transport Through Polymeric Systems, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 985-1017.
- [28] Tsujita, Y., 2003. Gas sorption and permeation of glassy polymers with microvoids. *Progress in Polymer Science*, 28,1377–1401.
- [29] Ahmad, J., Hägg, M.B., 2012. Preparation and characterization of polyvinyl acetate/zeolite 4A mixed matrix membrane for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 427, 73–84.
- [30] Sadeghi, M., Talakesh, M.M., Ghalei, B., Shafiei, M., 2012. Preparation, characterization and gas permeation properties of a polycaprolactone based polyurethane-silica nanocomposite membrane. *Journal of Membrane Science*, 427, 21–29.
- [31] Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T. , Montazer-Rahmati, M.M., 2010. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 75, 229–242.
- [32] Chen, X.Y., Nik, O.G., Rodrigue, D., Kaliaguine, S., 2012. Mixed matrix membranes of aminosilanes grafted FAU/EMT zeolite and cross-linked polyimide for CO₂/CH₄ separation. *Polymer*, 53, 3269-3280.

- [33] **Rezakazemi, M., Shahidi, K., Mohammadi, T.,** 2012. Hydrogen separation and purification using crosslinkable PDMS/zeolite A nanoparticles mixed matrix membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14576-14589.
- [34] **Cakal, U., Yilmaz, L., Kalipcilar, H.,** 2012. Effect of feed gas composition on the separation of CO₂/CH₄ mixtures by PES-SAPO34-HMA mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 417–418, 45–51.
- [35] **Mahajan, R. and Koros, W.J.,** 2000. Factors controlling successful formation of mixed-matrix membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2692–2696.
- [36] **Basu, S., Cano-Odena, A., Vankelecom, I.F.J.,** 2011. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations. *Separation and Purification Technology*, 81, 31–40.
- [37] **Bushell, A.F., Attfield, M.P., Mason, C.R., Budd, P.M., Yampolskii, Y.,** 2012. Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8. *Journal of Membrane Science*, 427, 48–62.
- [38] **Loera-Serna, S., Oliver-Tolentino, M.A., López-Núñez, M.L., Santana-Cruz, A., Guzmán-Vargas, A., Cabrera-Sierra, R., Beltrán, H.I., Flores, J.,** 2012. Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 540, 113–120.
- [39] **Phan, N.T.S., Nguyen, T.T., Luu, Q.H., Nguyen, L.T.L.,** 2012. Paal–Knorr reaction catalyzed by metal–organic framework IRMOF-3 as an efficient and reusable heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364, 178–185.
- [40] **Wang, P., Fan, R., Yang, Y., Liu, X., Cao, W., Yang, B.,** 2012. Synthesis, crystal structures and properties of lanthanide-organic frameworks based benzene carboxylates with two/three-dimensional structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 196, 441–450.
- [41] **Yang, Q., Zhao, J.P., Liu, Z.Y.,** 2012. Single crystal to single crystal transition in (10, 3)-d framework with pyrazine-2-carboxylate ligand: Synthesis, structures and magnetism. *Journal of Solid State Chemistry*, 196, 52–57.
- [42] **Yang, J., Yu, Q., Zhao, Q., Liang, J., Dong, J., Li, J.,** 2012. Adsorption CO₂, CH₄ and N₂ on two different spacing flexible layer MOFs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 161, 154–159.
- [43] **Lee, D.J., Li, Q., Kim, H., Lee, K.,** 2012. Preparation of Ni-MOF-74 membrane for CO₂ separation by layer-by-layer seeding technique. *Microporous and Mesoporous Materials*, 163, 169–177.
- [44] **Hu, J., Cai, H., Ren, H., Wei, Y., Xu, Z., Liu, H., Hu, Y.,** 2010. Mixed-Matrix Membrane Hollow Fibers of Cu₃(BTC)₂ MOF and Polyimide for Gas Separation and Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 12605–12612.

- [45] **Zhang, C., Dai, Y., Johnson, J.R., Karvan, O., Koros, W.J.**, 2011. High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations. *Journal of Membrane Science*, 389, 34–42.
- [46] **Dai, Y., Johnson, J.R., Karvan, O., Sholl, D.S., Koros, W.J.**, 2012. Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/N₂ separations. *Journal of Membrane Science*, 401–402, 76–82.
- [47] **Abbasi, A., Tarighi, S., Badiei, A.**, 2012. A three-dimensional highly stable cobalt(II) metal–organic framework based on terephthalic acid: synthesis, crystal structure, thermal and physical properties. *Transition Met Chem*, 37, 679–685.
- [48] **Tahmasian, A., Morsali, A.**, 2012. Ultrasonic synthesis of a 3D Ni(II) Metal–organic framework at ambient temperature and pressure: New precursor for synthesis of nickel(II) oxide nano-particles. *Inorganica Chimica Acta*, 387, 327–331.
- [49] **Van Assche, T.R.C., Desmet, G., Ameloot, R., De Vos, D.E., Terryn, H., Denayer, J.F.M.**, 2012. Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158, 209–213.
- [50] **Choi, J.Y., Kim, J., Jung, S.H., Kim, H.K., Chang, J.S., Chae, H.K.**, 2006. Microwave Synthesis of a Porous Metal–Organic Framework, Zinc Terephthalate MOF-5, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 27, No. 10.
- [51] **Yang, H., Orefuwa, S., Goudy, A.**, 2011. Study of mechanochemical synthesis in the formation of the metal–organic framework Cu₃(BTC)₂ for hydrogen storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 143, 37–45.
- [52] **Liu, Y., Kravtsov, V.C., Eddaoudi, M.**, 2008. Template-Directed Assembly of Zeolite-like Metal–Organic Frameworks (ZMOFs): A usf-ZMOF with an Unprecedented Zeolite Topology *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 8446 – 8449.
- [53] **Ananthoji, R., Eubank, J.F., Nouar, F., Mouttaki, H., Eddaoudi, M., Harmon, J.P.**, 2011. Symbiosis of zeolite-like metal–organic frameworks (rho-ZMOF) and hydrogels: Composites for controlled drug release. *J. Mater. Chem.*, 21, 9587.
- [54] **Sava, D.F., Kravtsov, V.C., Nouar, F., Wojtas, L., Eubank, J.F., Eddaoudi, M.**, 2008. Quest for Zeolite-like Metal–Organic Frameworks: On Pyrimidinecarboxylate Bis-Chelating Bridging Ligands. *J. AM. CHEM. SOC.*, 130, 3768-3770.
- [55] **Chen, C., Kim, J., Yang, D., Ahn, W.S.**, 2011. Carbon dioxide adsorption over zeolitelike metal organic frameworks (ZMOFs) having a *sod* topology: Structure and ionexchange effect. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1134–1139.
- [56] **Liu, Y., Kravtsov, V.C., Larsena, R., Eddaoudi, M.**, 2006. Molecular building blocks approach to the assembly of zeolite-like metal–organic

- frameworks (ZMOFs) with extra-large cavities. *Chem. Commun.*, 1488–1490.
- [57] **Calleja, G., Botas, J.A., Sa'nchez-Sa'nchez, M., Orcajo, M.G.**, 2010. Hydrogen adsorption over Zeolite-like MOF materials modified by ion exchange. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9916 – 9923.
- [58] **Bos, A., Pünt, I.G.M., Wessling, M., Strathmann, H.**, 1998. Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₄ separations. *Separation and Purification Technology*, 14, 27–39.
- [59] **Tin, P.S., Chung, T.S., Liu, Y., Wang, R., Liu, S.L., Pramoda, K.P.**, 2003. Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes. *Journal of Membrane Science*, 225, 77–90.
- [60] **Sridhar, S., Veerapur, R. S., Patil, M. B., Gudasi, K. B., Aminabhavi, T. M.**, 2006. Matrimid Polyimide Membranes for the Separation of Carbon Dioxide from Methane. *Journal of Applied Polymer Science* DOI 10.1002/app.
- [61] **Zhang, Y., Musselman, I.H., Ferraris, J.P., Balkus Jr., K.J.**, 2008. Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu–BPY–HFS. *Journal of Membrane Science*, 313, 170–181.
- [62] **Dong, G., Li, H., Chen, V.**, 2010. Factors affect defect-free Matrimid® hollow fiber gas separation performance in natural gas purification. *Journal of Membrane Science*, 353, 17–27.
- [63] **Cui, L., Qiu, W., Paul, D.R., Koros, W.J.**, 2011. Physical aging of 6FDA-based polyimide membranes monitored by gas permeability. *Polymer*, 52, 3374–3380.
- [64] **Qiu, W., Chen, C.C., Kincer, M.R., Koros, W.J.**, 2011. Thermal analysis and its application in evaluation of fluorinated polyimide membranes for gas separation. *Polymer*, 52, 4073–4082.
- [65] **Moore, T.T., Damle, S., Williamsa, P.J., Koros, W.J.**, 2004. Characterization of low permeability gas separation membranes and barrier materials; design and operation considerations. *Journal of Membrane Science*, 245, 227–231.
- [66] **Kahraman, D.**, 2012. 6FDA-DAM Poliimid Membranların CO₂ Ayırma Özellikleri Üzerine Isıl İşlem Sıcaklığı ve Kalıntı Çözücü Etkisi, *Yük. Lis. Tezi*, İstanbul Teknik Üniveristesi.
- [67] **Zhang, Y., Musselman, I.H., Ferraris, J.P., Balkus Jr., K.J.** (2008). Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu–BPY–HFS, *Journal of Membrane Science*, 313, 170–181.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Gözde Işıl ÖZYURT

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 22.01.1988

Adres : Ahmet Kutsi Tecer Cd. Ferah Apt. No: 48/18
Merter-Güngören/İST.

E-posta : gozdeisilay@yahoo.com

Lisans : İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2005-2009)

