

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN AYRIŞTIRILMASI İÇİN SÜLFÜRE DAYANIKLI MOF
KAPLAMALI PD BAZLI YOĞUN METAL MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevgi KALKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2022

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN AYRIŞTIRILMASI İÇİN SÜLFÜRE DAYANIKLI MOF
KAPLAMALI PD BAZLI YOĞUN METAL MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sevgi KALKAN
(506191025)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Gamze GÜMÜŞLÜ GÜR

TEMMUZ 2022

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506191025 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Sevgi KALKAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “HİDROJEN AYRIŞTIRILMASI İÇİN SÜLFÜRE DAYANIKLI MOF KAPLAMALI PD BAZLI YOĞUN METAL MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Gamze GÜMÜŞLÜ GÜR**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Alper SARIOĞLAN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 20 Temmuz 2022

Savunma Tarihi : 26 Temmuz 2022





Canım aileme ve bana ismimi veren babaannemin anısına,



ÖNSÖZ

Bu çalışma, İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi tarafından MGA-2018-41401 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Günümüzün en önemli araştırma alanlarından olan membran teknolojisi ve hidrojen konularını birleştiren bu çalışma boyunca bilgi, tecrübe ve zamanını benimle paylaşan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Gamze GÜMÜŞLÜ GÜR'e tüm emekleri ve anlayışı için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar imkanlarını bizimle paylaşan saygıdeğer Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK hocama, çalışmalarım boyunca aynı laboratuvarı paylaştığım tüm çalışma arkadaşlarıma destekleri için teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi anlamda bana en çok destek olan sevgili aileme ve benimle gülüp benimle ağlayan canım arkadaşlarıma sonsuz sabırları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Temmuz 2022

Sevgi Kalkan
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı	3
2. LİTERATÜR.....	5
2.1 Hidrojen Üretimi.....	5
2.2 Hidrojen Ayırma Teknolojisi.....	6
2.3 Membran Esaslı Ayırma	8
2.3.1 Pd yoğun metalik membranlar	9
2.3.2 Pd membranlar ve kükürt	11
2.4 Kükürtlü Bileşik Ayırma Yöntemleri	13
2.5 Metal Organik Çerçevesler (MOF)	15
2.5.1 MOF sentezi	17
2.5.2 MOF uygulama alanları.....	18
2.5.2.1 MOF kaplama.....	20
2.5.3 UiO-66.....	21
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	23
3.1 Destek Malzemesi.....	23
3.2 Pd Yoğun Metalik Membran Hazırlama	23
3.2.1 Pd köklendirme.....	24
3.2.2 Pd kaplama	26
3.3 Metal Organik Çerçeve (MOF) Uygulaması	28
3.4 Kükürtlü Bileşik Testi	30
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1 α -Al ₂ O ₃ Destek	33
4.2 Pd Kaplama.....	34
4.3 UiO-66 Kaplama.....	38
4.4 30°C Sıcaklıkta Pd Kaplama üzerine UiO-66 Kaplama.....	46
4.5 Yüzeylerin Kükürt Etkileşimleri	49
5. VARGILAR VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	67



KISALTMALAR

PYYM	: Paladyum Bazlı Yoğun Metalik Membran
MOF	: Metal-Organik Çerçeve/Kafes yapısı
ELP	: Elektriksiz Kaplama
BDC	: Tereftalik asit (Benzen-1,4-dikarboksilik asit)
DMF	: Dimetilformamid
PSA	: Basınç Salımlı Adsorpsiyon
TSA	: Sıcaklık Salımlı Adsorpsiyon
VOL	: Uçucu Organik Sıvı
SMR	: Buhar-Metanol Reformasyonu
FT	: Fischer - Tropsch
nm	: Nanometre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X Işını Kristalografisi
FTIR	: Fourier Dönüştürücü Kızılötesi Spektroskopisi
PCP	: Gözenekli Koordinasyon Polimeri
AcOH	: Asetik asit
mM	: Milimolar



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Köklendirme ve indirgeme çözeltisi içerikleri.....	25
Çizelge 3.2 : Pd köklendirme için yapılan parametrik çalışma.....	26
Çizelge 3.3 : Kaplama çözeltisi içeriği.....	27
Çizelge 3.4 : Pd kaplama için yapılan parametrik çalışma.....	28
Çizelge 3.5 : Yüzey uygulamaları ve beklenen etkiler.....	29
Çizelge 3.6 : Hazırlanan yoğun metalik membran üzerinde UiO-66 büyütme deneyleri.	29
Çizelge 3.7 : UiO-66 çözelti içeriği ve kompozisyonu.	30
Çizelge 4.1 : Hazırlanan yoğun metalik membran üzerinde UiO-66 büyütme deney sonuçları.....	42
Çizelge 4.2 : Pd membran SO ₂ teması sonrası SEM/EDS elementel sonuçları.	52



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Hidrojen üretimi için, katı, sıvı ve gaz yakıtların işlenmesi [31].	6
Şekil 2.2 : Malzeme çeşidine göre membran sınıflandırması [36].	8
Şekil 2.3 : H ₂ molekülünün Pd yoğun metalik membran kullanılarak ayrıştırılma proses gösterimi: Paladyum atomlarının (mavi renk) dizilimi ve hidrojen atomlarının (kırmızı renk) Pd atomları arasındaki ilerleyişi.	10
Şekil 2.4 : Alkanolamin prosesinin basitleştirilmiş diyagramı 1: absorber, 2,5,6: ısı değiştirici, 3: sıyırıcı kolon, 4: reboyer, 7: reflaks toplayıcı, CW: soğutma suyu [58].	14
Şekil 2.5 : Claus proses diyagramı 1:Kükürt fırını, 2:reaktörler, 3: boyler, 4:yıkayıcı (scrubber), 5: sülfür yoğunlaştırıcı, 6: ayırıcı ve depolama tankı, 7: kükürt pompası [58].	14
Şekil 2.6 : a) Metal düğümü b) bağlayıcı organik ligand c) MOF şematik olarak gösterilmiştir.	16
Şekil 2.7 : MOF sentez yöntemleri [67].	17
Şekil 2.8 : Safsızlık varlığında H ₂ ayrıştırılmasında kullanılan membranlarda meydana gelen değişiklikler a) geleneksel PYMM'ler b) çalışma kapsamında önerilen çift katmanlı membranlar.	21
Şekil 2.9 : a) Yüzey merkezli kübik yapıda UiO-66 b) 1.2 nm kafes boşluğu c) 0.75 nm kafes boşluğu d) renklerin ifade ettiği atomlar şematik olarak gösterilmiştir [77].	22
Şekil 3.1 : Elektriksiz kaplama yöntemi şematik anlatım [84].	24
Şekil 3.2 : a) Köklendirme çözeltisi b) kaplama çözeltisi	25
Şekil 3.3 : Destek malzemesinin a)işlem görmemiş, b) köklendirme çözeltisinde bekledikten sonraki c) tüm köklendirme işlemi sonundaki yüzey görüntüleri.	25
Şekil 3.4 : SO ₂ testinin yapıldığı otoklav reaktör a) uzaktan b) yakından görüntüsü.	31
Şekil 4.1 : Pd yoğun metalik membran hazırlanmasında destek malzemesi olarak kullanılan a) 600°C'de b) 1000°C'de preslenmiş Al ₂ O ₃ tabletlerin yüzey yapısı.	34
Şekil 4.2 : 3 kaplama sonrası oluşan Pd yüzey yapısı a) yüzeyin üstten genel görünümü b) yakından görünümü verilmiştir.	34
Şekil 4.3 : a) Ara kurutma basamağı olmadan 7 seferde kaplanmış membran yüzeyi b) 3 kez kaplama uygulandıktan sonra kurutulmuş, 4 kere kaplama işlemine daha tabi tutulmuş membran yüzeyi.	35
Şekil 4.4 : Pd kaplı membran üstten görünümü.	36
Şekil 4.5 : En iyi koşullarda elde edilen Pd membran yüzey yapısı üstten görünümü a) uzaktan b) yakından verilmiştir.	36
Şekil 4.6 : Pd köklendirme ve kaplama aşamalarında FTIR spektrumları.	38
Şekil 4.7 : UiO-66 uygulaması sonrası örneklerin yüzey görüntüleri a) H ₂ O ₂ ile şartlandırılan yüzey b) asetat ile şartlandırılan yüzey arasında UiO-66 uygulaması sonrasında gözle görülür bir değişiklik belirlenmiştir.	39

Şekil 4.8 : Yalnızca Pd kaplanmış örneğin (yeşil), Pd kaplamanın H ₂ O ₂ (mavi) ve asetat (kırmızı) ile koşullandırılması sonrası MOF çözeltisi uygulanmış örneklerde XRD analiz sonuçları.	40
Şekil 4.9 : a) Dr. Gümüşlü-Gür'ün UC Berkeley'deki çalışmaları sırasında sentezlediği UiO-66 örneklerine ait SEM görüntüsü, b) Pd kaplama üzerinde büyütülen UiO-66 kristallerine ait görüntü.	40
Şekil 4.10 : Pd kaplama üzerine UiO-66 büyütülen membranda homojen olmayan görüntü.	41
Şekil 4.11 : AcOH oranı değiştirilerek hazırlanmış UiO-66 çözeltilerinin deney sonundaki görüntüleri.	42
Şekil 4.12 : 17 numaralı UiO-66 büyütme yöntemiyle elde edilen a) teflon bant ile sarılarak b) teflon kullanılmadan hazırlanan membran görüntüleri.	44
Şekil 4.13 : UiO-66 katmanlı PYMM a) genel b) yakından SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.14 : UiO-66 katmanlı PYMM'a ait XRD analiz sonucu.	45
Şekil 4.15 : UiO-66 büyütme aşamalarında membran FTIR spektrumları.	46
Şekil 4.16 : Kaplama sıcaklığı 30°C olan Pd membranın sırasıyla a) en uzaktan d) en yakına SEM görüntüleri.	47
Şekil 4.17 : Farklı Pd kaplama sıcaklıklarında hazırlanan membranların UiO-66 uygulaması sonrası etüvden alındıktan sonraki görüntüsü a) 50°C b) 30°C kaplama su banyosu için.	48
Şekil 4.18 : 30°C'de Pd kaplanmış membranın UiO-66 büyütmesi sonrası üstten görünümü.	48
Şekil 4.19 : 30°C'de Pd kaplanmış membranın UiO-66 büyütmesi sonrası a) genel b) yakından SEM görüntüleri.	49
Şekil 4.20 : a) Pd yüzeyin ve b) Pd-UiO-66 yüzeyin (sağ) temiz ve sülfüre maruz bırakıldıktan sonraki XRD profilleri.....	50
Şekil 4.21 : Pd membran SO ₂ teması sonrası SEM/EDS haritası.	51
Şekil 4.22 : a) Kükürt etkileşimi sonrası Pd yüzey ve b) Pd-UiO-66 yüzey SEM görüntüler	52
Şekil 4.23 : Pd-UiO-66 katmanlı membranın SO ₂ maruziyeti öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	53

HİDROJEN AYRIŞTIRILMASI İÇİN SÜLFÜRE DAYANIKLI MOF KAPLAMALI PD BAZLI YOĞUN METAL MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Hidrojen; günümüzde ulaşım sektörü, elektrik üretimi, termal enerji gibi alanlarda kullanıma sahip önemli bir kimyasaldır. Aynı zamanda amonyak, metanol gibi çok kullanılan kimyasallara hammadde olan H_2 , doğada saf halde değil, gaz karışımları halinde bulunmaktadır. Hidrojen, günümüzde en fazla doğalgazın reformasyonu ve fosil yakıtların gazlaştırılması olmak üzere iki şekilde elde edilmektedir. Bu üretim yöntemleri sonucunda oluşan sentez gazı başta H_2 , ve CO_2 içerirken, daha az miktarda CO ve CH_4 gibi gazları da içermektedir. Bunların yanında sentez gazı üretim hammaddesi kaynaklı olarak az miktarda kükürt bileşikleri içerebilmektedir. Hidrojenin etkin şekilde kullanılabilmesi için bu gaz karışımlarından ayrıştırılması gerekmektedir.

Basınç salınımlı adsorpsiyon, kriyojenik distilasyon gibi ticari hidrojen ayrıştırma yöntemleri yüksek kurulum ve işletim maliyetleri gerektirmektedir. Bu noktada, daha ekonomik şekilde ve daha az enerji tüketimi ile yüksek saflıkta hidrojen üretimi imkânı sağlayabilecek yoğun metalik membranlar öne çıkmaktadır. Hidrojen ayrıştırıcı yoğun metalik membranlar son zamanlarda üzerinde en çok durulan araştırma konularındandır. Yoğun metalik membran kullanımı sayesinde gaz karışımının basınç ve sıcaklığında değişime gidilmeden ayırma yapılması mümkün olabilmektedir. Bu konuda en başarılı metal, sonsuz H_2 seçicicegirgenliği ve yüksek H_2 aktivitesinden dolayı Paladyum metalidir. Önemli bir geçiş metali olan Pd, hacminden yüzlerce kat fazla hacimde hidrojen absorblama kapasitesine sahiptir. Fakat Pd metali kükürde karşı çok hassastır ve ppm seviyelerindeki kükürt varlığında dahi, membran yapısı kolayca bozulmaktadır. Hidrojenin ayrılması istenilen gaz karışımlarında başta H_2S olmak üzere farklı kükürt bileşikleri bulunabildiğinden, membranın ayrıştırma performansını etkilemeden membranın kükürt dayanıklılığının artırılabilceği bir çözüm yoluna ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada sentez gazı karışımından yüksek saflıkta hidrojen ayrıştırılmasını sağlayabilecek, aynı zamanda kükürt direncine sahip koruma katmanlı yoğun metalik membran geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla, destek malzemesi olarak Al_2O_3 tabletler kullanılarak paladyum yoğun metalik membranlar (PYMM) hazırlanmış, kükürt dayanıklılığı için metal organik kafes yapılı (MOF) bir malzeme kaplama uygulanması tercih edilmiştir.

MOF'lar metal düğümlerin organik ligandlarla birbirine bağlanmasıyla oluşmuş kristal yapıda ve gözenekli katı malzemelerdir. Olağanüstü geniş yüzey alanları ve metal düğümleri sayesinde kükürt bileşiklerini tutmada oldukça verimlilerdir. Ayrıca gözenek çapları metal membranlardaki kafes boşluklarından çok daha büyük olduğu için difüzyona karşı dirençleri metal membranlarınkinden daha düşüktür. Literatürde bazı MOF'ların yapılarında herhangi bir kusur olmaksızın yüksek H_2S tutma kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu özellikteki MOF'lar arasında bulunan

UiO-66, sıcaklık ve basınç artışına daha dayanıklı olduğundan ve sentezlenmesi pek çok diğer MOF çeşidine kıyasla kolay olduğundan bu çalışmada kükürde karşı koruyucu tabaka olarak UiO-66 kullanılması tercih edilmiştir.

Membran hazırlama için destek malzemesi olarak nispeten ucuz olan Al_2O_3 tercih edilmiştir. Toz $\alpha-Al_2O_3$ (Alfa Aesar, aktif, nötr, Brockmann Grade II) tablet şekline getirilecek şekilde basınçlandırılmış, $1000^\circ C$ 'de sinterlenmiş ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan tabletlerin üzerine membran görevi görecektir olan Pd film, elektriksiz kaplama (ELP) yöntemi ile kaplanmıştır. Bu yöntem Pd köklendirme ve Pd kaplama olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Paladyum asetat içerikli çözelti ile Pd köklendirme, Paladyum klorür içerikli çözelti ile de Pd kaplama yapılmıştır. Çözeltide indirgen ajan olarak hidrazin tercih edilmiştir. Pd köklendirme ve kaplama aşamalarında, sonraki kaplama adımı için en etkili olacak yöntemler belirlenmiş ve kullanılmıştır. Son aşama olarak, Pd membrana kükürt dayanıklılığı sağlayacak UiO-66 kaplama uygulamasına geçilmiştir. Öncelikle, UiO-66 kristallerinin Pd kaplama üzerinde büyüyebileceği ortamı sağlamak amacıyla yüzey şartlandırma çalışmaları yapılmıştır. Hem Pd asetat hem de tereftalik asit (BDC) ile iki ayrı yüzey şartlandırmasından sonra, Pd kaplı numuneler zirkonyum klorür, tereftalik asit, dimetilformamid ve asetik asit içeren UiO-66 çözeltisinde $120^\circ C$ 'de 12 saat tutulmuştur. DMF kalıntılarından kurtulmak için aseton ile yıkandıktan sonra UiO-66 kaplı Pd yoğun metalik membran kullanıma hazır hale gelmiştir.

Bu çalışmada, H_2 geçirgen Pd membrana kükürt dayanıklılığı sağlayan UiO-66 kaplamalı membran geliştirilmiştir. UiO-66 tabakanın Pd yüzeyi kükürde karşı koruma seviyesini test etmek için SO_2 gaz testi uygulanmıştır. Geliştirilen membran otoklav reaktör içerisinde 2.5 bar basınç ve $150^\circ C$ sıcaklık altında SO_2 gazına doğrudan maruz bırakılmıştır. Membran yüzeyin SO_2 uygulaması öncesi ve sonrası XRD ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiş, Pd_xS_y bileşiklerinin oluşumunun engellendiği görülmüştür. Bunların yanı sıra membran üretiminin her aşamasında yüzey değişimleri FTIR sonuçlarıyla desteklenmiş, membran SEM görüntüleri paylaşılmıştır.

DEVELOPMENT OF PD-BASED DENSE METALLIC MEMBRANE WITH SULFUR RESISTANT MOF COATED TO SEPARATE HYDROGEN

SUMMARY

Nowadays, although the focus is on clean and renewable energy sources, fossil fuels are still used in large quantities all around the world. Especially in countries with large coal reserves, energy production will continue to be obtained by burning coal until clean energy processes are adapted to the industry. In energy production, with the current incline over the green energy system, gasification of coal is preferred over directly burning it. The gasification process transforms the coal into syngas (mainly CO and H₂) that can be used in the energy or chemical industries, a gas mixture rich in H₂ is obtained in the presence of water-gas shift reaction. To utilize the produced H₂ in downstream processes, it must be obtained as pure as possible or prepared in such a way as to achieve certain ratios. Although it is not viable to separate all of the H₂ in the stream using dense metallic membranes, they can be utilized in reducing the H₂:CO ratio to the required levels by separating a certain amount of H₂ from the syngas. In addition, the syngas produced via coal gasification comprises sulfurous compounds which are destructive/poisonous for the materials used in H₂ utilization.

Commercial methods to separate hydrogen such as pressure swing adsorption (PSA), and cryogenic distillation require large capital and energy expenditures due to extensive changes in pressure and temperature. Separation with a membrane offers an alternative method that allows operation at the temperature and pressure of the inlet flow resulting in moderate expenses. Membranes are used in many different areas in the industry: separation of methane from other components of the biogas, enrichment of air with oxygen for medical or metallurgical purposes, removal of water vapor from natural gas and other gases, removal of CO₂ from natural gas, removing H₂S from natural gas. Apart from these, the ones related to hydrogen are as follows: separation of hydrogen from gases such as nitrogen and methane, recovery of hydrogen from the product stream in ammonia plants, and recovery of hydrogen in oil refinery processes. While a variety of polymeric, ceramic, and hybrid membranes are available, metallic membranes are also common. For these reasons, dense metallic membranes, which can separate the desired gases in high purity under pressure and temperature conditions of the gas mixture, without requiring an additional energy input or high budgets, have started to attract attention. Especially Pd (Palladium) membranes have come to the fore with their high hydrogen permeability and high activity for hydrogen. Pd is an important transition metal with a hydrogen absorption capacity of 900 times its volume. However, the sulfur in the form of different compounds existing in the gas mixtures poisons the Pd membrane. In this study, MOF (metal-organic framework) coating is applied over the Pd membrane to overcome this problem.

MOFs are a type of lattice-structured materials. Lattice-structured materials are crystalline and porous solid materials constructed from organic "struts" whose chemical structures are interconnected by "joints" (organic or metal oxide-based).

MOFs are a new class of porous materials with a hybrid organic/inorganic structure that allows combining the properties of both organic and inorganic porous materials. Therefore, as they are called hybrid organic-inorganic materials, they can also be called porous coordination polymers (PCP). MOFs were discovered by Prof. Dr. Omar M. Yaghi (University of California, Berkeley - School of Chemistry) since then a lot of work has been done owing to their multi-porous structures, large surface areas, and thermal and mechanical stability. Considering the diversity of the periodic table and organic chemistry, it can be seen that there is a wide range of possibilities for the synthesis of metal-organic frameworks. The fact that different chemicals can be used for metal and organic parts is important in terms of showing that the framework structure can be changed and arranged as desired. Therefore, it is possible to create a large number of MOFs with very different properties. MOFs have the ability to hold and store various molecules with their pores. For this reason, they are used in many application areas such as CO₂ capture, storage of other gases such as hydrogen and methane, drug transport systems, separation technologies, heterogeneous catalysis systems, and electronic devices. MOFs are highly efficient in retaining sulfide compounds, thanks to their extraordinarily large surface areas and metal knots. In addition, since their pore diameters are much larger than the lattice spaces in metal membranes, the resistance to diffusion is much lower than the use of metal membranes. In the literature, it can be seen that some of the MOFs show high H₂S holding capacity without any defect in their structures. One of the studied MOFs with H₂S holding capacity, UiO-66 is more resistant to temperature and pressure increase, and more importantly, it is much easier to synthesize. Therefore it was preferred to use UiO-66 as the Pd protective layer in the study.

UiO-66 is a zirconium-based MOF variant and has the formula of Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆. This MOF is formed by the combination of benzene-1,4-dicarboxylic acid (or terephthalic acid, shortly BDC) ligand with zirconium oxide by forming complex bridges. Since UiO-66 was first produced at the University of Oslo, it got its name from the initials of this place. UiO-66, which is most stable in the face-centered cubic (fcc) structure, has 12 BDC ligands attached to a zirconium knot. UiO-66 has high thermodynamic stability which is thought to originate from strong Zr-O bonds and has high mechanical stability as well as high acid, water, and liquid medium stability. Thanks to all these features and its ability to be easily synthesized by the solvothermal method, it has become a subject that has been studied recently. UiO-66 is especially used in gas separation processes, heterogeneous catalysts, and the removal of harmful chemicals such as NO₂ and sulfur compounds.

In this study, the development of a sulfur-resistant double-layer Palladium-based dense metallic membrane for the separation of hydrogen from the sulfide-containing syngas is discussed. Pd is not resistant to sulfur, so the presence of sulfur causes defects in its structure and inhibits the operation of the membrane. To solve this problem, a double-layered structure is used. The first layer is Pd-based metal, while the second layer consists of a thin MOF structure. The aim is to keep the sulfur impurity in the syngas within the MOF structure and prevent it from reaching the membrane surface and thus destructing the structure. With this study, Pd membrane structure with MOF protection layer was introduced in the literature.

Al₂O₃ was preferred as the membrane support material in the study. Powder α-Al₂O₃ (Alfa Aesar, activated, neutral, Brockmann Grade II) was pressurized to form a tablet shape, sintered at 1000°C, and made ready for use. Pd film, which will act as a membrane, was coated on the prepared tablets by the electroless plating (ELP) method.

This method takes place in two stages: Pd seeding and Pd coating, thus providing homogeneous coating. While a solution containing palladium acetate is used in Pd seeding, a solution with palladium chloride is used in the Pd coating step. In this solution, the use of hydrazine is preferred as the reducing agent. In the Pd seeding and Pd coating stages, the most efficient methods were selected with various experimental studies to make the last coating as desirable. The second layer, sulfur-resistant MOF, was prepared after the hydrogen-selective Pd dense membrane layer developed. First, experimental studies have been carried out for surface conditioning where UiO-66 crystals can grow on the surface. Pd acetate solution, hydrogen peroxide, isopropanol, and BDC were used for different test sets as conditioning solutions. Pd-coated membranes, which were kept in these solutions for a short time, were then placed in the UiO-66 solution and the surface examination was done by naked eyes. Because UiO-66 crystals are white, a white powder appearance should be seen on the Pd-coated surface. While hydrogen peroxide and isopropanol could not provide the desired appearance, acetate, and BDC solutions did in different experimental sets. The final method for the second coating is: after surface conditioning with both Pd acetate and terephthalic acid (BDC), the Pd-coated samples were kept in the UiO-66 solution which includes zirconium chloride, terephthalic acid, dimethylformamide, and acetic acid at 120°C for 12 hours. After washing with acetone to get rid of DMF residues, the UiO-66 coated Pd dense membrane became ready to use.

Non-homogeneous surface images were seen in the first samples obtained after UiO-66 enlargement studies, and homogeneity was tried to be achieved by repeating the experiments. As a result, it has been seen that clean, meticulous, and careful work is required to obtain a homogeneous UiO-66 coating on the membrane surface. Since UiO-66 crystals will grow by adhering to the conditioned surface, it has been noticed that no crystal growth is observed in contact with the membrane surface. For this reason, it was worked to minimize contact with the membrane surface, the UiO-66 solution was protected from possible contamination and the solution bottle was kept on a flat surface where there would be no difference in elevation. Intense and homogeneous surfaces could be obtained in the UiO-66 coating since the required appropriate physical conditions were also provided. The results were also supported by SEM images, and the entire Pd-coated membrane surface was homogeneously and densely coated with UiO-66 particles.

The study aims to form a UiO-66 layer on the Pd surface, thereby reducing the interaction of Pd with sulfur. With the methods developed within the scope of the thesis studies, the top of the Pd layer was coated with UiO-66 at the desired density and homogeneity. In order to measure the sulfur resistance of the obtained double-layer membrane structure, Pd and Pd-UiO-66 membranes surfaces were exposed to SO₂ directly at 2.5 bar and 150°C in an autoclave reactor to test the function of the UiO-66 layer formed on the surface. After this contact, surface deformations occurred on the Pd membrane, while no changes occurred on the Pd-UiO-66 membrane surface. The results are supported by SEM images, XRD, and FTIR analysis results. Moreover, the FTIR results of all steps of the membrane preparation and SEM images of the Pd layered and Pd-UiO-66 membranes are provided.



1. GİRİŞ

Temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının öneminin artmasına ve kullanımının yaygınlaştırılmak istenmesine rağmen, fosil yakıtlar günümüzde tüm dünyada büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Daha çevreci projelerin gerçekleştirilip endüstride kullanılabilir hale getirilmesi uzun yıllar alacağından en az 20 sene daha dünyanın enerji ihtiyacı var olan fosil kaynaklardan sağlanacaktır. Özellikle büyük kömür rezervleri olan ülkelerde, enerji üretimi kömür yakılmasıyla elde edilmeye devam edilecektir [1,2].

Türkiye gibi kömür rezervlerinin büyük bölümü düşük kaliteli linyitten oluşan ülkelerde bu kaynakların etkin değerlendirilmesi için alternatif yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Bu alternatif yöntemlerden biri kömürün gazlaştırılması ile üretilen sentez gazından ($\text{CO}+\text{H}_2$) enerji yoğunluğu veya katma değeri yüksek kimyasalların üretilmesidir. Sentez gazından direkt olarak hidrojen üretimi, ya da sentez gazının içerdiği $\text{H}_2:\text{CO}$ oranına göre Fischer-Tropsch sentezi ile sentetik yakıt üretilmesi veya gaz içeriğinin değerli kimyasallara dönüştürülmesi yapılabilecek uygulamalardandır [3,4]. Sentez gazı içindeki $\text{H}_2:\text{CO}$ oranı, FT sentezi ile elde edilecek ürünleri belirlemede kilit rollerden birine sahiptir [5]. Örnek olarak yakıt değeri yüksek, ağır hidrokarbonların oluşturulması için $\text{H}_2:\text{CO}$ oranının 2 civarlarında olması gerekmektedir [6]. Su buharı içeren gazlaştırma ortamı, oluşan sentez gazının CO 'ya kıyasla yüksek oranda H_2 içermesini sağlar [7,8]. Sentez gazı içindeki H_2 belli miktarda ayırıştırılarak $\text{H}_2:\text{CO}$ oranının istenen seviyelere çekilmesi mümkündür.

Ancak sentez gazı, hammaddesine bağlı olarak H_2S başta olmak üzere kükürtlü bileşikler içerebilmektedir. Kükürtlü bileşikler koroziv yapıda olduklarından özellikle membranlar olmak üzere ayırma sistemlerine zarar vermekte, kullanım ömürlerini kısaltmaktadır. Endüstriyel olarak mevcut sistemlerde kullanılacak gazlar, akış içindeki kükürt giderimi için ek bir ünite kullanımı ile ön işleme tabi tutulmaktadır. Bu ünitelerde kullanılan absorban maddeler, kükürdün tutunması ile kullanılamaz hale geldiğinden belli sürelerde tamamen değiştirilmesi gerekmektedir. Bunun yanında, yüksek basınç ve sıcaklıklarda elde edilen gaz karışımlarının ticari ayırma işlemleri

uygulanırken sıcaklık ve basınçlarının bu süreçlere uygun olarak ayarlanması gerekmekte, dolayısıyla yüksek proses maliyetlerine yol açmaktadır. Hidrojeni içinde bulunduğu gaz karışımından ayırmakta kullanılan basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) gibi ticari yöntemler çok büyük sermayeye ve enerjiye ihtiyaç duymaktadır [9,10]. Sıralanan sebeplerden dolayı, istenilen gazları ek bir enerji girişi veya yüksek bütçe gerekmeksizin gaz karışımının kendi basınç ve sıcaklık koşullarında, yüksek saflıkta ayırabilen yoğun metalik membranlar ilgi çekmeye başlamıştır. Özellikle paladyum membranlar yüksek hidrojen geçirgenlikleri ve hidrojene karşı yüksek aktiviteleriyle öne çıkmışlardır [11,12]. Pd, kendi hacminin 900 katı kadar hidrojen absorbe etme kapasitesine sahip önemli bir geçiş metalidir. Ancak hidrojenin ayrıştırılmak istendiği gaz karışımında mevcut olan kükürtlü bileşikler, Pd membranın kullanılamaz hale gelmesine sebep olur [9,13,14]. Problemin çözümü için bu tez kapsamında, yüksek hidrojen geçirgenliğine sahip olduğu bilinen Pd membran üzerine koruyucu metla organik çerçeve (Metal organic framework – MOF) katmanı kaplanacaktır. Bu şekilde yüksek geçirgenlik özelliği kaybedilmeden, kükürde dayanıklı yeni tarzda membranlar geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Metal organik kafesler metal düğümlerin organik ligandlarla birbirine bağlanmasıyla oluşmuş kristal yapıda ve gözenekli katı malzemelerdir. MOF'lar sahip oldukları olağanüstü geniş yüzey alanları ve metal düğümleri sayesinde sülfürlü bileşikleri tutma konusunda yüksek verim gösteren yapılardır [15–18]. Ayrıca gözenek çapları metal membranlardaki latis boşluklarına göre çok daha geniş olduğundan difüzyona karşı gösterdikleri direnç, metal membranlardakine göre çok daha düşük olmaktadır. Yapılarında bozukluk oluşmadan yüksek H_2S ve SO_2 gibi kükürtlü bileşik tutma kapasitesi gösteren MOF'lardan birkaçı şu şekilde sıralanabilir: MIL-47, MIL-53, MIL-68, MIL-100, MIL-101, MOF-5, UiO-66 [16,19–24]. Bu MOF'lar ile özellikle CH_4/H_2S karışımları üzerinde yapılan çalışmalarda, H_2S 'in tamamına yakınının tutulduğu ve MOF'ların yapılarını koruduğu bildirilmiştir. Ayrıca yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle uzun süre çalışabildikleri ve rejenerasyonlarının kolayca gerçekleştirildiği görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda MOF'ların doğal gaz saflaştırma amacıyla kullanılabileceği belirtilmiştir [16,25]. MIL sınıfı MOF'lar sülfüre karşı yüksek direnç göstermektedirler fakat sentezleri diğer MOF'lara göre çok zahmetlidir. MOF-5 oda koşullarında yüksek verimlilikle sentezlenebilmekte iken UiO-66 ise 12 saat kadar bir sürede yüksek sıcaklıklara ve otoklava ihtiyaç duymadan

sentezlenebilmektedir. Bu sebeple UiO-66 şu an pek çok uygulamada ilk olarak tercih edilen MOF haline gelmiştir. Buradaki diğer bir neden ise diğer MOF'lara göre sıcaklık ve basınç artışına daha dayanıklı olmalarıdır [26,27].

1.1 Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada, maliyeti düşük α -Al₂O₃ tabletler üzerine fiziksel bütünlüğü tam, ince bir Pd film tabakasının kaplanması ve bu tabaka üzerinde UiO-66 büyütülerek yeni bir membran yapısı geliştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen membranın Pd yoğun metalik alt katmanı H₂ seçici geçirgenliğini sağlaması, metal organik kafes yapısı (MOF)  eşidi olan UiO-66 ise kükürtlü bileşikleri tutarak Pd katmanını koruması amaçlanarak geliştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ile de UiO-66 varlığının Pd yüzeyi kükürtlü bileşiklere karşı koruduğu gösterilmiştir.

Tezin organizasyonu şu şekildedir: Bölüm 2'de literatür  zeti verilmiştir. Bu bölümde hidrojen ayırma yöntemlerinden kısaca bahsedilmiştir. Membran ile ayırma yöntemlerinden olan yoğun metalik Pd membran kullanımı detaylandırılmıştır. Sonrasında genel olarak metal organik kafes yapılarından ve kükürt dayanıklılığı sağlayacak olan UiO-66'dan bahsedilerek bölüm tamamlanmıştır. Bölüm 3'te membran hazırlama yöntemi detaylı olarak verilmiş, analiz sonuçları Bölüm 4'te verilerek yorumlanmıştır.

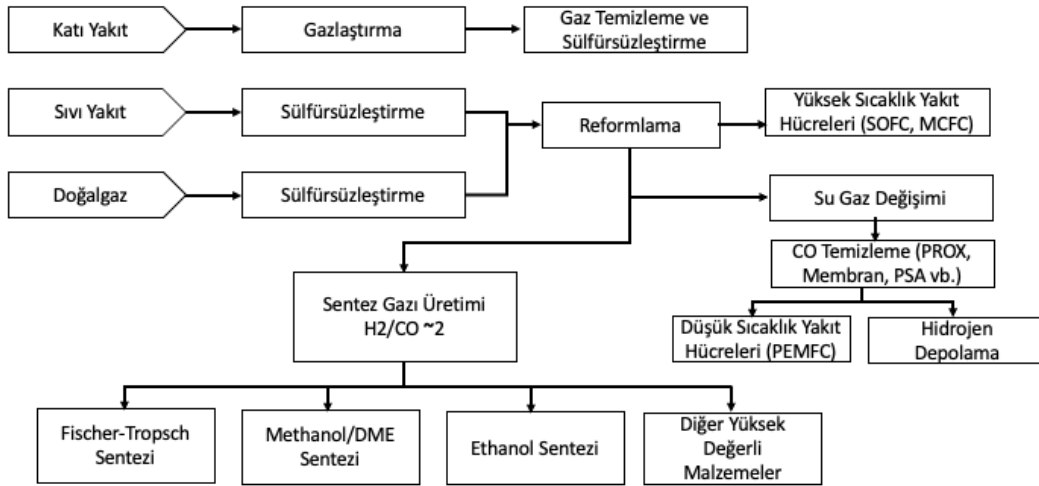


2. LİTERATÜR

2.1 Hidrojen Üretimi

Hidrojen; kimya, petrokimya, metalurji, ilaç ve tekstil endüstrilerinde sıklıkla kullanılan bir hammadde. Enerji sektöründe gelecek için umut vadeden temiz enerji taşıyıcısı olarak isminden söz ettirmektedir. Merkezinde çoğunlukla fosil yakıtlar ve doğalgaz bulunan enerji sektöründe yanma ürünü sadece su olan, karbon emisyonuna neden olmayan hidrojen, alternatif bir enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Hidrojene dayalı enerji üretim teknolojilerinin küresel enerji krizine ve hava kirliliğine çözüm sunması beklenmektedir [28]. Temiz enerji ve sürdürülebilirlik konularında ön plana çıkan hidrojen, günümüz endüstrisinde ise suyun elektrolizi ya da hidrokarbonların termokimyasal işlenmesi ile üretilmektedir. Doğalgaz, kömür, biyokütle ve atık olarak çeşitlenebilen hidrokarbonların yüksek sıcaklık kimyasal reaktörlerinde işlenmesiyle sentez gazı üretilmektedir. Sentez gazı başta H_2 olmak üzere, CO , CO_2 , H_2O ve CH_4 içeren gaz karışımıdır. Hammadde kaynağına bağlı olarak, düşük miktarlarda da olsa H_2S gibi korozyif gazları bünyesinde barındırabilmektedir. Sentez gazı, hidrojen içeriğinin artırılması ve arzu edilen saflıkta elde edilebilmesi için devam süreci olarak çeşitli ayırma ve saflaştırma proseslerine maruz kalmaktadır [29,30].

Şekil 2.1'de hidrojenin katı, sıvı ve gaz yakıtlardan hareketle üretim aşamaları şematik olarak gösterilmiştir. Reformlamadan sonra gelen aşamalardan biri olan sentez gazı üzerimde belirtildiği gibi, H_2/CO gaz oranı ayarlanarak Fischer-Tropsch, Methanol/DME, Ethanol sentezleri ve başka yüksek değerlikli ürünlerin üretimi mümkün olabilmektedir. Bu noktada hidrojen ayırma teknolojileri önemli hale gelmektedir.



Şekil 2.1 : Hidrojen üretimi için, katı, sıvı ve gaz yakıtların işlenmesi [31].

2.2 Hidrojen Ayırma Teknolojisi

Sürdürülebilir yakıt olarak gelecek vadeden hidrojen, doğada su ve organik bileşiklerin yapısında moleküler halde bulunmaktadır. Serbest halde bulunmadığından kullanımından önce H_2 formunda elde edilmesi gerekmektedir. H_2 formundaki hidrojen endüstride en çok doğalgazın reformasyonu ya da kömürün gazlaştırılması ile üretilen sentez gazı içerisinde CO, CO_2 ve CH_4 gazlarıyla birlikte bulunmaktadır. H_2 'nin kullanılabilmesi için bu gaz karışımından ayrılması gerekmektedir.

Günümüzde hidrojen; basınç salınlı adsorpsiyon (PSA), fraksiyonel/kriyojenik distilasyon veya membran ayırma yöntemlerinden biri veya bunların kombinasyonu ile saflaştırılmaktadır. Endüstride hidrojen ayırma ve saflaştırma amacıyla çoklukla kullanılan yöntemler basınç salınlı adsorpsiyon ve kriyojenik distilasyondur [32]. Basınç salınlı adsorpsiyon, endüstride H_2 'i gaz karışımlarından ayırmak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Genellikle kimya ve petrokimya endüstrilerinde kullanılan bu yöntem, adsorbanın yüksek kısmi basınçta daha fazla safsızlık adsorbe etmesi temeline dayanmaktadır. Hedef gaz yüksek basınçlarda adsorplanmakta ve adsorbe edilen gaz düşük basınçlarda bırakılmaktadır. Çevrimsel bir proses olduğundan tek bir basınçlandırma ünitesi yeterli gelmemekte, çok sayıda üniteye ihtiyaç duyulmaktadır. Kesikli reaktörlerde yürütülseler dahi çok sayıda adsorber ilavesi ile sistemin sürekli hale getirilmesi mümkündür. Dolayısıyla işletim masrafı ve yatırım maliyeti yüksek bir yöntemdir. PSA ile geri kazanılan hidrojen

miktarı %86 civarında sınırlı kalmakla beraber; H₂ konsantrasyonuna, giriş basıncına, safsızlık seviyesine ve tahliye gazı basıncına bağlı olarak değişebilmektedir. Gaz karışımındaki safsızlıkları gidermek için sıcaklık salınımlı adsorpsiyon (TSA) kullanılabilir olsa da yavaş ısıtma ve soğutma yüzünden döngü sayısı sınırlı kalmakta ve PSA kadar etkili sonuç alınamamasına sebep olmaktadır [13,33].

Kriyojenik distilasyon prosesi, sıvı karışımlardan hidrojen ayırmada kullanılan bir diğer yaygın yöntemdir. Giriş akımındaki bileşenlerin kaynama noktaları farkından yararlanılarak ayırma yapılan bir düşük sıcaklık işlemidir. Hidrokarbonlara kıyasla hidrojen daha yüksek bir kısmi uçuculuğa sahip olduğundan bu yöntem kullanılabilir. Ancak, giriş akımı önemli miktarlarda karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂) içeriyorsa bu gazların seviyelerini azaltmak için bir metan yıkama kolonu gerekmektedir. Bu sistemlerle çok yüksek bir hidrojen saflığı sağlanamasa da orta saflıkta (%95 veya daha az) hidrojen yüksek geri kazanım oranıyla elde edilebilmektedir. Bu distilasyon sisteminde soğutma çemberindeki kompresörlerde ve sistem sıcaklığını korumak için kullanılan ısıtıcılarda ciddi anlamda elektrik tüketimi olduğundan yüksek enerji tüketimi meydana gelmektedir [13,34].

Bunların dışında, polimerik membranların PSA sistemiyle birlikte kullanıldığı hibrit ayırma prosesleri de %10'dan düşük hidrojen içeriğine sahip doğalgaz ve hidrojen karışımlarında kullanılmış olan bir diğer alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır [35]. Bu sistemlerde membranlar karışıma hidrojen ön zenginleştirmesi yapar ve istenen saflığa ulaştırmak üzere PSA'ya yönlendirir. Sonuç olarak, hibrit sistemler tek ünite olarak yeterli gelmemekte ve %99,97 saflıkta H₂ ayırmanın mümkün olabilmesi için basınç değişim ünitelerine gereksinim duymaktadır.

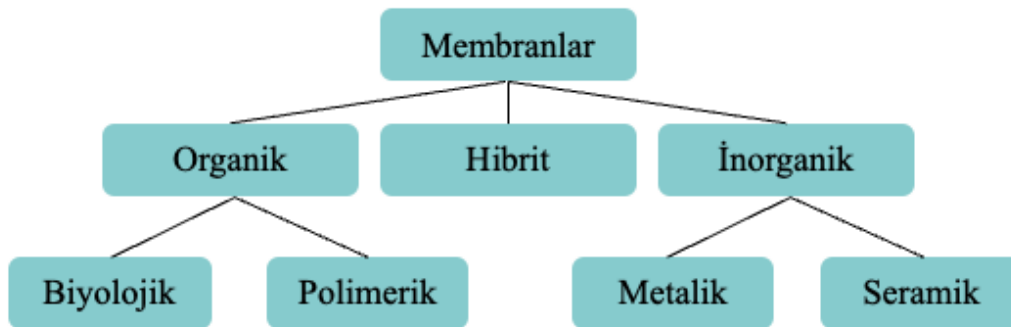
PSA gibi geniş operasyonlar için kullanılan, çok üniteli ve hidrojen oranının %50'den fazla olması beklenen ayırma sistemlerinin yanında membran kullanımı daha cazip gözükmektedir. Özellikle Pd metali kullanımı ile öne çıkan membranlar %30'dan az hidrojen içeriğinde bile yüksek etkinlikte ayırma sağlayabilmektedir. Pd membran kullanımında 350°C civarı sıcaklıklar kullanılmakta, maliyet yaratan en önemli durum membran yüzeyleri arasında yaratılması gereken basınç farkından kaynaklanmaktadır. Ek üniteye ihtiyaç duyulmadığından daha ekonomik olmaktadır [35].

2.3 Membran Esaslı Ayırma

Membran ayırma teknolojisi, belirli gazların membran malzemesi ile fiziksel veya kimyasal yollarla etkileşimine dayanmaktadır. Membran prosesleri, gazların ayrılması için etkili teknolojiler olarak kabul edilmekte, yüksek verimlilikleri, basit kullanımları ve düşük maliyetleri nedeniyle endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır.

Genel bir tanım yapmak gerekirse membran, belirli türler için hareketi kısıtlayan geçirgen ya da seçici geçirgen katı bir filmidir. İki faz arasında seçici bir bariyer olarak kabul edilebilir. Besleme ve ürün bölgeleri arasında bariyer görevi gören membranlar için akı ve seçicilik olmak üzere iki karakteristik özellik tanımlanmaktadır. Akı, birim zamanda birim alandan geçen akışkanın kütsel ya da hacimsel debisini; seçicilik, ayrılması istenen madde ile ayrılması istenmeyen maddelerin ürün ve besleme akımlarındaki miktarlarının oranını ifade etmektedir.

Membranlar organik, inorganik ve hibrit membranlar olmak üzere üç temel sınıfa ayrılmaktadır. Organik membranlar polimerik ve biyolojik membranlar olarak; inorganik membranlar ise metalik ve seramik membranlar olarak alt sınıflara ayrılmaktadır. Gözeneklilik açısından ise gözeneksiz ve gözenekli membranlar olarak iki çeşit sınıflandırma yapılmakta, gözenekli membranlar; mikro gözenekli (gözenek boyutu < 2 nm), mezo gözenekli (2-50 nm) ve makro gözenekli (>50 nm) olarak isimlendirilmektedir [30,36]. Üretim malzemelerine göre membranlar için yapılan sınıflandırma Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Malzeme çeşidine göre membran sınıflandırması [36].

Membranlar endüstride ve akademide pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir [37,38]:

- Azot veya oksijenin havadan ayrılması;

- Hidrojenin nitrojen ve metan gibi gazlardan ayrılması;
- Amonyak tesislerinde ürün akımından hidrojenin geri kazanılması;
- Petrol rafinerisi proseslerinde hidrojenin geri kazanılması;
- Metanın biyogazın diğer bileşenlerinden ayrılması;
- Tıbbi veya metalurjik amaçlar için havanın oksijenle zenginleştirilmesi;
- Doğalgaz ve diğer gazlardan su buharının uzaklaştırılması;
- CO₂'nin doğal gazdan uzaklaştırılması;
- H₂S'nin doğal gazdan uzaklaştırılması;
- Egzoz akışlarının havasından uçucu organik sıvıların (VOL) uzaklaştırılması.

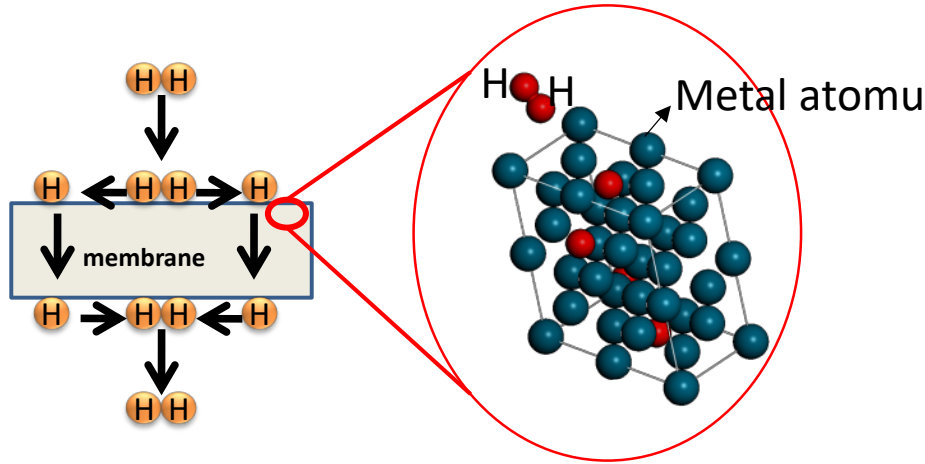
Uygulama alanlarında da bahsedildiği gibi, membranlar hidrojen gazının gaz karışımlarından ayrılmasında kullanılmaktadır. Hidrojen ayırmak için kullanılan membranlar; polimerik membranlar, seramik membranlar, inorganik membranlar, karışık matrisli membranlar, silika bazlı, metal bazlı, zeolit bazlı, karbon bazlı membranlar olarak üretim materyaline göre farklı sınıflara ayrılabilirler [30,39,40].

2.3.1 Pd yoğun metalik membranlar

Pd yoğun metalik membranlarda hidrojen ayrıştırılması alışlagelmiş diğer metalik membran sistemlerine göre farklılık göstermektedir. Paladyum metali hidrojen için katalitik yüzey olarak davranmakta ve hidrojen gazını molekül olarak değil, atomlar halinde bünyesine almaktadır. Membranın diğer yüzeyine ulaşan hidrojen atomları burada yeniden H₂ molekülü oluşturarak uzaklaşmaktadır [32]. Bu durum Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilmiştir.

H₂'nin metal membran kullanılarak ayrıştırılması 3 aşamada şu şekilde listelenebilir:

1) H₂'nin membran yüzeyinde H atomlarına ayrılarak tutunması (dissociative adsorption), 2) yüzeyde bulunan H atomunun membran içinde difüzyonu, 3) diffüz eden H atomunun membranın diğer yüzeyinde, başka bir H atomu ile birleşerek desorpsiyonu (associative desorption). Geçiş yüksek kısmi basınçlı taraftan düşük kısmi basınçlı tarafa doğru gerçekleşmekte, yüzeydeki yoğun tabaka CO₂, CO, N₂, O₂ gibi büyük moleküllü gazların geçişini engellediği için hidrojen seçiciliği oldukça yüksektir.



Şekil 2.3 : H₂ molekülünün Pd yoğun metalik membran kullanılarak ayrıştırılma proses gösterimi: Paladyum atomlarının (mavi renk) dizilimi ve hidrojen atomlarının (kırmızı renk) Pd atomları arasındaki ilerleyişi.

Pd membranlarda hidrojen ilerleyişi aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir:

$$J = \frac{P(p_h^n - p_l^n)}{L} \quad (2.1)$$

Bu denklemde J hidrojen akısını, P geçirgenliği, p_h ve p_l ise sırasıyla yüksek basınçlı tarafın (giriş akımı) hidrojen kısmi basıncı ve düşük basınçlı tarafın hidrojen kısmi basıncını ifade etmektedir. Üstel olarak yer alan n ise basınca bağlı bir kuvvettir. n sabitinin değeri, mekanizmada hangi basamağın hızı sınırlayan adım olduğuna göre 0.5 ve 1 arasında değişmektedir [41].

Paladyum, yukarıda anlatıldığı üzere yüksek hidrojen geçirgenliğine sahip olmasına rağmen kullanımı konusunda çeşitli kısıtlamalar bulunmaktadır. İlk kısıtlamanın kaynağı Pd metalinin hidrojenle oluşturduğu Paladyum hidrit (PdH_x) alaşımının faz değiştirmesidir. Hidrojenin kritik noktası olan 571 K (298 °C) ve 2 MPa basınç altında Pd metali ile teması sonrası her ikisi de yüzey merkezli kübik (fcc) olan iki farklı faz (α ve β) üretilmektedir. α -fazı, düşük H/Pd atomik oranlarında meydana gelmekte ve yüksek sıcaklıkta baskın faz haline gelmektedir. β -fazı ise, yüksek H/Pd atomik oranlarında oluşmakta ve düşük sıcaklıkta α -fazı ile birlikte bulunmaktadır. Sürekli olarak faz değişimi gerçekleşmesi sonucunda Pd membran çatlayıp işlevselliğini yitirebilmektedir. Bunun dışında, paladyumun metalik doğası, özellikle doymamış hidrokarbonlar, kükürt veya karbon monoksit maruz kalarak yüzeyi deaktif eden etkileşimlere yol açabilir [41–43]. Bu çalışmada Pd membranların kükürtlü bileşiklere dayanıklılığının artırılması, buna yönelik çözümler sunulması konu alınmıştır.

2.3.2 Pd membranlar ve kükürt

Pd membranlar endüstride, hidrojen zengin sentez gazı üreten buhar-metanol reformasyonunda (SMR) kullanılmaktadır. Bu süreçlerde Pd membranlar düşük sıcaklıkta yüksek dönüşümle hidrojen eldesini sağlamaktadır [44]. Fakat hidrojenin süzülme hızı, yağ, sülfid ve arsenid gibi safsızlıklarla ciddi oranda azalmaktadır. Özellikle sülfidlerin varlığı membranın hassasiyet ve kırılabilirliğini etkilemektedir [28].

Pd membranlar hidrojenin membran yüzeyine tutunması ve membran içerisindeki difüzyonu basamaklarında diğer metallerle göre daha yüksek aktivite göstermektedirler [45–48]. Metal membranların polimerik, mikroporlu/yoğun seramik, gözenekli karbon membranlara göre çok daha yüksek saflıkta H_2 üretimi için kullanılabileceği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [13]. Bu durum, H atomunun membrandaki metal atomlarının aralarından geçecek kadar küçük fakat diğer gaz moleküllerinin ya da atomların ise geçemeyecek kadar büyük olmasıyla açıklanmaktadır [49]. Sentez gazında bulunma ihtimali yüksek olan kükürtlü bileşikler Pd ile etkileşime girerek, membran üzerinde Pd_4S yapıdaki film tabakasının oluşmasına sebep olmaktadır. Bu istenmeyen tabakanın, Pd bazlı membran ayırma mekanizmasında yüzeye tutunma basamağını bloklayarak ayırma performansını düşürdüğü gözlemlenmiştir [50,51]. Ancak araştırmalarda kükürtlü bileşiklerin ya da membran yüzeyinde oluşan Pd_4S tabakasının ayrışımı engellemesinin temel mekanizması/mekanizmaları detaylı olarak açıklığa kavuşturulmamıştır [52].

Pd membranlarda yaşanan sorunların, Pd'yi Cu, Au gibi metallerle alaşımlayarak giderilebileceği gösterilmiştir [10,13,14]. Fakat yapılan çalışmalarda hem kükürde dayanıklı hem mekanik açıdan dayanıklı hem de Pd'ye eş veya daha iyi geçirgenliği olan bir alaşım membran henüz bulunamamıştır. Özellikle gazlaştırma sonucu oluşan, aşındırıcı yapıdaki ve kükürt kirliliği içeren yüksek sıcaklıktaki gaz karışımından hidrojeni ayırabilmek için optimum membranın bulunması büyük önem taşımaktadır.

Çok küçük H_2S varlığındaki gaz ortamlarında bile Pd bazlı membranların kullanımı sonunda membran yüzeyinde farklılaşmalar olduğu, metal yüzeyin bir bakıma korozyona uğradığı belirlenmiştir [53]. H_2S 'ye maruz kalan metal membranlarda gözenek oluşumunun gözlemlendiği ve bu gözeneklerin büyümesi ile büyük çatlaklar/kırıklar olduğu, yani membranın mekanik olarak çöktüğü, dolayısıyla membran ömrünün kısa sürede tamamlandığı yapılan çalışmalarda bildirilmiştir [50].

Bu gibi durumlarda metal yapısında oluşan çatlaklar/kırıklar dolayısıyla membran seçiciliğini yitirir ve kullanılamaz hale gelir. Kükürtlü bileşenlere karşı dayanıklılığı olması istenen membranlarda bu tip bozulmaların yaşanmaması gerekmektedir ve yapılan çalışmalarla bu tip bir membranın bulunma ihtimalinin olduğu gözlemlenmiştir [54,55]. Ancak sorun, bu membranın kükürtlü bileşenlere dayanıklı olması yanında saf Pd'ye eş ya da ondan üstün aktivite gösterebilmesidir. Yukarıda da belirtildiği gibi, uygulanan yöntemlerle henüz böyle bir membran bulunamamıştır.

Literatürde Pd bazlı membran kullanılarak yapılan çalışmalar özetlenecek olursa;

Morreale [49] tarafından yapılan çalışmada Pd, Pd₈₀Cu₂₀, Pd₆₀Cu₄₀ ve Pd₅₃Cu₄₇ olmak üzere 4 farklı folyo membran üzerinde, H₂S varlığında ve yokluğunda H₂ ayrıştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda, çalışılan membranlar arasından Pd'nin H₂S varlığında ve yokluğunda, H₂ ayrıştırma becerisi en fazla olan membran olduğu bulunmuştur. Ayrıca, membranların H₂S ile uzun süre etkileşimde kaldıklarında korozyona uğradıkları belirtilmiştir. Benzer şekilde O'Brien [52] çalışmalarında Pd ve Pd₅₃Cu₄₇ folyo membran kullanmış, ancak yine H₂S varlığında membranın H₂ geçirgenliğinin tamamen yok olduğunu görmüştür. Tarditi vd. [55] tarafından yapılan çalışmalarda ise saf Pd'ye ek olarak, hazırladıkları Pd₆₇Cu₃₃, Pd₉₁Au₉, Pd₆₀Cu₃₇Au₃, Pd₇₀Cu₂₅Au₅ ve Pd₆₉Cu₁₄Au₁₇ membranlar kullanılmış; 100 ppm H₂S varlığında H₂ akısında %55'ten fazla kayıplarla karşılaşmış ve saf H₂ uygulamasının ardından ancak orjinal akının %80'ine kadar ulaşılmıştır. Nayeboossadri vd. [56] yaptıkları deneylerde Pd-Cu alaşımlara az miktarlarda farklı metaller ekleyerek, H₂ akısının 1000 ppm miktarında H₂S varlığında nasıl değiştiğini gözlemlemişlerdir. Deneyleri sonucunda, kullanılan tüm membranlarda %60 ve üzeri akı kaybı yaşandığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmalar ve yapılan diğer çalışmalarda genel olarak 100 ppm seviyesinde H₂S ile çalışıldığı ve kullanılan membranlarda genel olarak yüksek oranda ya da tamamıyla H₂ akı kaybı yaşandığı görülmektedir. Ayrıca, Pd dışında kullanılan membranların hiçbirisi için H₂S varlığında ya da yokluğunda gerçekleşen H₂ ayrıştırma işlemi için H₂ difüzyon parametreleri ve kinetik bilgilerin araştırılmadığı ve literatürün bu konu yönünden eksik kaldığı gözlemlenmiştir. Bunlar dışında, temiz besleme ile kullanılan membranlardan elde edilen H₂ akısının 10 ile 103 mol H₂/(m²s) olarak bildirildiği görülmektedir [32]. Bu değerler sentez gazı koşullarını sağlayacak sıcaklık ve basınç göz önüne alınırsa (mesela 400°C, 5 atm), membran kullanımında 11 m³ H₂/m²s üretime ulaşılabilceğini göstermektedir.

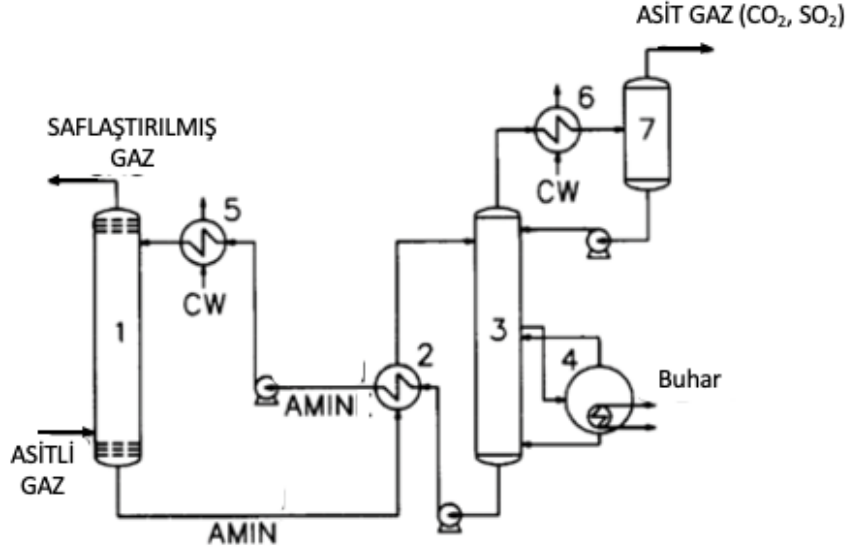
Sayılan tüm bu sebepler dolayısıyla hidrojen geçirgen membranların kükürtlü bileşiklere dayanıklı hale getirilmesi önemli bir konu olarak göze çarpmaktadır. Özellikle gazlaştırma sonucu oluşan, aşındırıcı yapıdaki ve kükürt kirliliği içeren yüksek sıcaklıktaki gaz karışımından hidrojeni ayırabilmek için optimum membranın bulunması endüstriyel olarak önemli bir ihtiyaçtır. Kükürt dayanıklılığı sağlarken aynı zamanda hidrojen seçiciliğinin azalmaması, Pd membranlara eş ya da daha üstün aktivite gösterilmesinin sağlanması gerekmektedir. Bu çalışmada, sorunun çözümü için Pd katmanın üzerine koruyucu ince film bir katman yapılması önerilmiş ve başarılmıştır.

2.4 Kükürtlü Bileşik Ayırma Yöntemleri

H₂S ve SO₂ emisyonları, petrol arıtımı, doğal gazın işlenmesi ve kömürden elektrik üretimi gibi kimyasal süreçlerde hammaddeye bağlı olarak belli miktarlarda ortaya çıkabilmektedir [57]. Ekonomik, operasyonel ve çevresel nedenlerle bu gazların karışımından ayrıştırılması gerekmektedir.

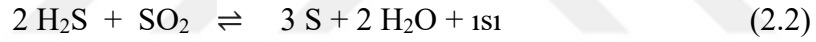
CO₂ de dahil olmak üzere, asit bileşenlerinin uzaklaştırılması için en yaygın olarak kullanılan işlemlerden biri, alkanolamin bazlı çözücülerde absorpsiyondur. Bu işlemde asidik bileşenler, bir gaz/sıvı kontaktöründe ekzotermik, tersinir bir reaksiyon yoluyla bir alkanolamin absorpsiyon sıvısı ile reaksiyona girmektedir. Bu işlem için endüstriyel olarak kullanılan önemli alkanol aminler monoetanolamin (MEA), dietanol amin (DEA), di-izopropanol amin (DIPA) ve N-metil dietanol amindir (MDEA) [58,59].

Şekil 2.4'te alkanolamin prosesinin basitleştirilmiş diyagramı verilmiştir. Amin çözücüsü absorber kolonun yukarisından verilmekte ve aşağı indikçe asitli gazla karşılaşmaktadır. Asitli gazla karşılaşan çözücü, mevcut asitleri bünyesine absorbe eder. Sıyırıcı kolondan ayrılan, H₂S ve CO₂ içeren asit gaz 'Claus gazı' olarak adlandırılmaktadır çünkü Claus reaksiyonu ile elemental kükürt eldesi sağlanarak bir diğer sisteme beslenmektedir [58].

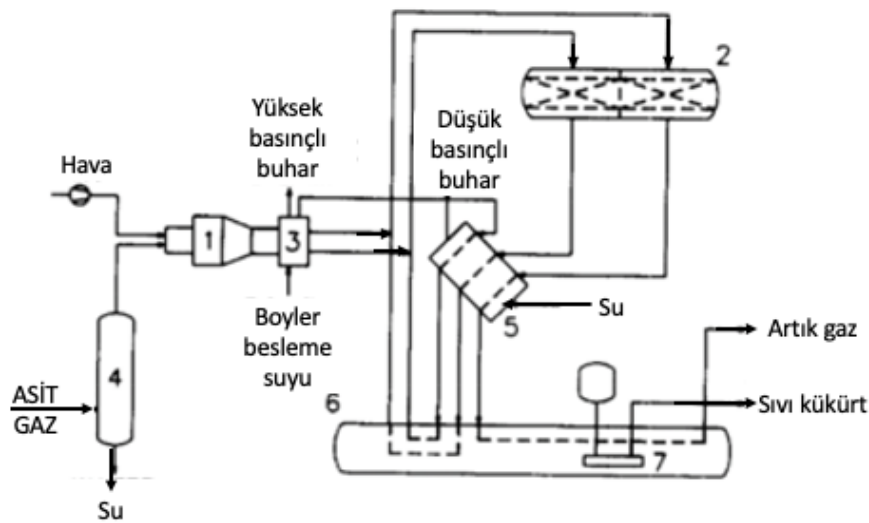


Şekil 2.4 : Alkanolamin prosesinin basitleştirilmiş diyagramı 1: absorber, 2,5,6: ısı değiştirici, 3: sıyrıcı kolon, 4: reboyer, 7: reflaks toplayıcı, CW: soğutma suyu [58].

Şekil 2.5'te Claus proses diyagramı gösterilmiştir. Asit gazı ve sitokiyometrik miktardaki hava reaksiyon fırınına beslenir ve burada H_2S , SO_2 ile tepkimeye sokulur. Aşağıdaki reaksiyon gereği elemental kükürt oluşturulur.



Fırından çıkan gazlar 500-650°C gibi sıcaklıklara soğutulduktan sonra proses devam etmektedir. Bu proseslerin sonucunda 2 katalitik reaktör kullanımıyla %92-95 civarında kükürt geri kazanımı mümkün olabilmektedir [58].



Şekil 2.5 : Claus proses diyagramı 1:Kükürt fırını, 2:reaktörler, 3: boyler, 4:yıkayıcı (scrubber), 5: sülfür yoğunlaştırıcı, 6: ayırıcı ve depolama tankı, 7: kükürt pompası [58].

H₂S toksik ve aşındırıcı bir gaz olduğundan verimli ve kolay uzaklaştırma işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek spesifik yüzey alanı, büyük gözenek hacmi ve eşsiz yüzey kimyasına sahip yeni ve oldukça gözenekli adsorban malzemelerin bulunması ve geliştirilmesi, adsorpsiyon ile H₂S'nin uzaklaştırılmasını cazip hale getirmektedir. Gözenekli metal oksitler, gözenekli ve aktif karbonlar, mezogözenekli silikalar, zeolitler ve MOF'lar gibi farklı gözenekli malzemeler, H₂S'in adsorpsiyon yoluyla gideriminde kullanılmaktadır. H₂S adsorpsiyonu, yüzey alanı, gözenek boyutu, pH ve yüzey kimyası (oksijen içeren işlevsellikler) gibi adsorban özelliklerinden kaynaklanan birçok faktörden güçlü bir şekilde etkilendiğinden, bu gözenekli adsorbanlar tarafından H₂S giderimi için ortak bir eğilim belirlemek zordur. Bu adsorbanların daha verimli kullanımı için çeşitli yöntemlerle yüzeydeki fonksiyonel gruplar artırılabilir. Özellikle yüzeye sağlanacak amin fonksiyonel grupları, nitrojenli kısımlar ve alkalik aktif fazlar, H₂S'nin HS⁻ ve S₂⁻'ye daha iyi ayrışması için gerekli bazikliği sağlar ve adsorpsiyonu daha etkili kılar [60].

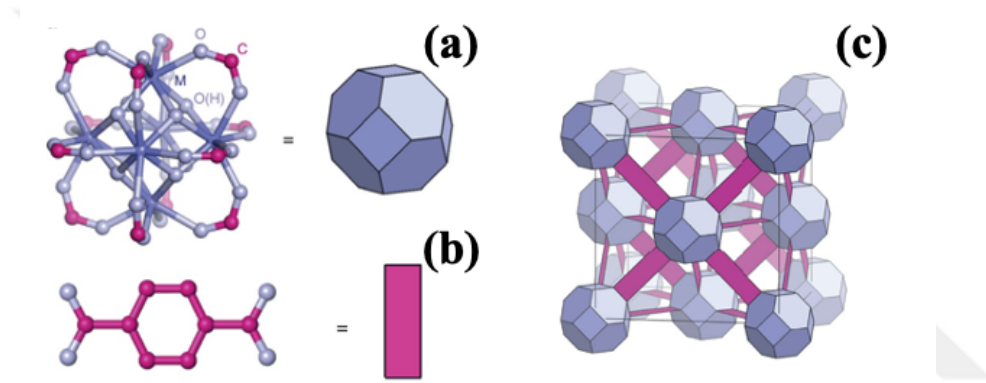
Bunların dışında mikrobiyolojik yöntemlerle Chlorobiaceae, Thiobacilli, Xanthomonas gibi çeşitli bakteri türlerinin yardımı ile H₂S'i elementel kükürde dönüştürmek mümkündür [58]. Fakat endüstriyel olarak tercih edilen bir yöntem değildir.

2.5 Metal Organik Çerçeveler (MOF)

Metal-organik çerçeveler, metal iyon veya iyon kümelerinden oluşan metal düğümlerin, organik ligandlarla bağlanarak oluşturduğu bir, iki veya üç boyutlu kristal ve gözenekli yapılardır [61]. Hem organik hem de inorganik gözenekli malzemelerin özelliklerinin birleştirilmesine izin veren, hibrit organik/inorganik yapıya sahip yeni bir gözenekli malzeme sınıfıdır. Bu yüzden hibrit organik-inorganik malzemeler olarak adlandırıldıkları gibi, gözenekli koordinasyon polimerleri (PCP) olarak da adlandırılabilirler. MOF'lar çok gözenekli yapıları, geniş yüzey alanları ve termal ve mekanik kararlılıkları gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadırlar [62]. MOF'lar, dünyada ilk defa Prof. Dr. Omar M. Yaghi (University of California, Berkeley - Kimya Fakültesi) tarafından keşfedilmiştir. Prof. Dr. Yaghi o zamandan beri çerçeve yapılı malzemelerin geliştirilmesi ve teknolojik uygulamaları konusunda dünyada öncüdür. MOF'ların sahip olduğu gözenekler ile çeşitli molekülleri tutma ve depolama yeteneği vardır [63]. Bu sebeple CO₂ tutma, hidrojen ve metan gibi diğer gazların depolanması,

ilaç taşıma sistemleri, ayırma teknolojileri, heterojen kataliz sistemleri ve elektronik cihazlar gibi birçok uygulama alanları bulunmaktadır. [63,64].

MOF'lar birbirini tekrar eden kısımlardan oluşmaktadır. Birincil yapı birimleri olarak isimlendirilen metal iyonları, ikincil yapı birimleriyle organik bağlayıcılar sayesinde düğümler oluşturmakta ve kafes benzeri bir yapı meydana gelmektedir. İkincil yapı birimleri olarak adlandırılan kısım: genellikle oksijen, azot ya da flor gibi metal olmayan bileşiklerin metal iyon ya da kümeleriyle koordinasyon sonucu oluşturmuş olduğu yapılardır. Meydana gelen bu içi boş çerçeve yapısı nedeniyle, MOF'lar olağanüstü geniş bir iç yüzey alanına sahiptir [64,65]. Şekil 2.6'da metal iyonları ve bağlayıcılar ile oluşmuş metal organik kafes yapısı şematik olarak gösterilmiştir.

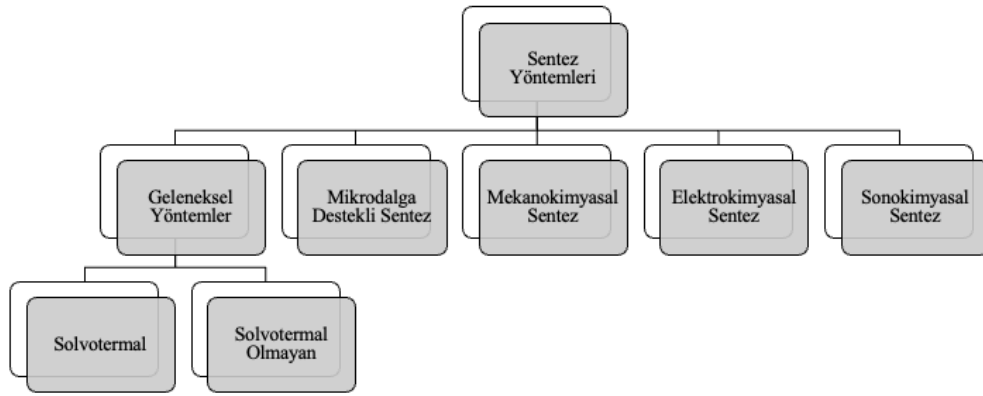


Şekil 2.6 : a) Metal düğümü b) bağlayıcı organik ligand c) MOF şematik olarak gösterilmiştir.

MOF oluşturmak için farklı metaller ve farklı organik ligandlar kullanılabilir [65]. Periyodik cetvelin ve organik kimyanın çeşitliliği düşünüldüğünde metal organik kafeslerin sentezi için oldukça fazla seçenek olduğu görülmektedir. Metal ve organik kısımlar için farklı kimyasalların kullanılabilir olması kafes yapısının da istenildiği gibi değiştirilip düzenlenebileceğini göstermesi bakımından önem teşkil etmektedir. Uzun bir organik birim kullanılarak gözenek boyutu ayarlanabilmekte, kullanılan metal değiştirilerek meydana gelen reaksiyon değiştirilip farklı bir gazın absorplanması sağlanabilmektedir. Bu yüzden çok sayıda ve çok farklı özelliklerde MOF oluşturmak mümkündür. Günümüze kadar bulunan 90000 farklı MOF yapısı mevcuttur. 500000 adet daha üretilebileceği tahmin edilmektedir [66].

2.5.1 MOF sentezi

Metal organik kafes yapıları sentezi geleneksel yöntemler ve geleneksel olmayan yöntemler olarak iki başlık altında incelenmektedir. Şekil 2.7'de MOF sentez yöntemleri gösterilmiştir. Geleneksel olarak MOF'lar metal iyonları ve organik bağlayıcıların ılıman ortam koşullarında bir araya getirilmesiyle oluşturulmaktadır. Buna modüler sentez denir. Geleneksel solvotermal sentezde, metal iyonu ve çözücü içindeki organik bağlayıcıların olduğu karışım bir cam şişede, bir Teflon içinde ya da bir basınç reaktöründe, çözücünün kaynama noktası civarındaki sıcaklıklara ısıtılmaktadır. İstenen yapı için kontrol edilmesi gereken parametreler, basınç, sıcaklık ve çözücü bileşimidir. Her bir farklı sıcaklık için ya da çözücünün su olup olmaması gibi farklı durumlar için farklı sentez isimleri verilmiştir. Örneğin MOF'ları oda koşullarında sentezlemek mümkündür. Bu yönteme Doğrudan Çöktürme Reaksiyonu/Yöntemi ismi verilmiştir. Solvotermal olmayan sentez yönteminde özel ekipmanlara ihtiyaç duyulmaz. Düşük sıcaklıklarda, atmosferik basınçta bir cam şişe içerisinde sentez gerçekleştirilebilmektedir. Çekirdek oluşumuna uygun pH ve sıcaklık değerleri bulunarak yüksek verimle sentez yapılması mümkündür [64,65,67].



Şekil 2.7 : MOF sentez yöntemleri [67].

Mikrodalga destekli sentez yönteminde frekansı 300 ila 300 000 MHz arasında değişen elektromanyetik ışınların enerjisi sayesinde sentez gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ce^{3+} gibi metalleri içeren MOF'larda daha çok kullanılmaktadır. MIL-100, MIL-101, IRMOF-1, HKUST-1 bu yöntemle sentezi denenen MOF'lardandır [64,65,67]. Bir diğer sentez yöntemi olan mekanokimyasal sentezde tepkime bilyeli öğütücü gibi mekanik-kimyasal kaynaklarla gerçekleşmekte, özellikle organik çözücülerden kaçınılması gereken durumlarda bu yöntem tercih

edilmektedir [65,68]. MOF sentezi için ultrasonik radyasyonun (20 kHz – 10 MHz) kullanıldığı yöntem sonokimyasal sentez olarak isimlendirilmektedir. Endüstriyel ölçekte, toz halde MOF üretimi ise elektrokimyasal sentez yöntemi ile yapılmaktadır. [64,68].

Sentez yönteminin yanısıra solvent sistemi de MOF sentezinde ve ayrıca MOF morfolojisine karar vermede önemli bir rol oynamaktadır. Çözücüler metal iyonu ile koordine olabilmekte veya boşluk doldurma molekülleri olarak işlev görebilmektedir. Bunun yerine, aynı zamanda bir yapı yönlendirici ajan olarak da hareket edebilir. MOF sentezinde kullanılan çözücüler, yüksek kaynama noktasına sahip olmalı ve polar yapıya sahip olmalıdır; çözücü olarak genellikle dimetil formamid (DMF), dietil formamid (DEF), dimetil sülfoksit (DMSO), dimetil asetami (DMA), alkoller, aseton, asetonitril kullanılmaktadır. Bazı durumlarda başlangıç malzemelerinin çözünürlüğüne bağlı olarak bir çözücü karışımı da kullanılabilir. Her çözücü farklı yapıda bir metal organik kafes yapısının oluşmasına sebep olmaktadır. Bunun farklı çözücülerde organik bağlayıcının farklı deprotonasyon derecesinden kaynaklanıyor olabileceği söylenmektedir. Çözücülerin farklı olması aynı zamanda MOF'ta farklı gözenek boyutlarına sebep olmakta ve metal-organik kafes yapılarındaki çeşitliliğe büyük katkı sağlamaktadır. Örneğin; sentezinde küçük por boyutlu çözücü kullanılan MOF'un gözenek boyutu, büyük porlu çözücü kullanılan MOF'a göre daha küçük olmaktadır [64].

2.5.2 MOF uygulama alanları

Metal organik çerçevelerin en yaygın olarak kullanıldığı uygulama alanlarından biri gaz depolamadır. Endüstriyel gaz depolama teknolojilerinde, yüksek basınçlı tanklar, çok adımlı kompresör sistemleri gibi karmaşık ve pahalı sistemler gerekli olmaktadır. Bu nedenle son zamanlarda gaz depolama için gözenekli malzeme kullanımı tercih edilmektedir. Zeolit, aktif karbon ve metal organik çerçeveler bu amaçla işlev görürken MOF'lar daha geniş yüzey alanlarına sahip olduğundan daha avantajlıdır. Hazırlanış yöntemleri daha kolaydır ve gözenek boyutları ayarlanabilmektedir.

Gazlar, MOF'lar tarafından absorbe edildiğinde, gözenekli malzemelerin yüzeyleri en yüksek etkileşim bölgelerini sağlamaktadır. Yani gazlar, diğer gaz molekülleri ile etkileşime girmek yerine ilk tercih olarak bu yüzeylere bağlanmaktadır. Hidrojen, metan ve karbondioksit gibi gazlar büyük hacimleri işgal etmeyi severler, ancak bir

MOF içindeyken, bu gazların gözeneklerdeki bu alanlarla etkileşimi (affinite) sayesinde gaz molekülleri birbirine normalden çok daha yakın hale gelebilmektedir. Bu nedenle yüzey alanı arttıkça absorbe edilen gaz miktarı da artmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı metal organik çerçeveler, hidrojen veya metan gibi yeni gaz yakıtların depolanması amacıyla kullanılabilirler [64,65]. Uygulamalarına örnek vermek gerekirse: H₂ depolama için 300'den fazla MOF çeşidi denenmiştir. NU-100 MOF'u 99.5 mgg⁻¹ ile 56 bar ve 77 K'de en yüksek H₂ depolama kapasitesine sahip olan MOF'tur. MOF-210 ise 80 bar ve 77 K'de 176 mgg⁻¹ H₂ gazı depolayabilmektedir [64]. Atmosferdeki CO₂ seviyesini azaltmak için yine metal organik kafes yapıları kullanılabilir. MOF-210 10450 m²g⁻¹ ile bilinen en yüksek yüzey alanına sahip MOF, 50 bar ve 298 K'de ağırlığının %74,2'si kadar yani 2400 mgg⁻¹ CO₂ tutabilmektedir [64].

MOF'lar bazı durumlarda katalizör görevi de görebilmektedir. MOF çerçevesinin ve gözenek yapısının bileşimleri, şekil seçici katalizör olarak oldukça etkili olabilir. Bununla birlikte, katalitik bölgeleri belirlemek, MOF'lerde reaksiyon/taşıma süreçlerini ölçmek ve katalitik reaksiyonları belirlemek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. MOF'ların heterojenliği hakkında bilgi eksikliği ve X-ışını kırınım kristalografisi ile belirlenemeyen kusur yapılarının varlığı çalışmanın ilerlemesini engellemektedir [68]. Yine de katalizör görevi gören, başarılı örnekler mevcuttur. MIL-53(Al) ile yapılan bir çalışmada MOF bileşikleri yüksek bir termal kararlılıkla (~550°C ye kadar dinamik koşullarda) tasarlanmış ve bu bileşikler gözenekli konak matrisi olarak işlev görmüştür. Sonuçlara göre, Co nanoparçacığının MIL-53(Al) desteği üzerinde hareketsiz hale getirilmesiyle Fischer-Tropsch sentezi için verimli katalizörlerin elde edilmesi sağlanmıştır [69].

Metal organik kafes yapıları son yirmi yıldır üzerinde yoğun olarak çalışma yapılan konularındandır. Bu sebeple birçok fikir deneysel aşamadır ve geliştirilen fikirlerin üretime geçmesi henüz her alanda başarılabilmiş değildir. Yukarıda bahsedilen uygulama alanları dışında, ilaç taşıma sistemlerinde MOF'lar kullanılabilir. Fe, Ni, Co, Cu gibi elementlerle üretilen MOF'lar manyetik uygulamalarda kendine yer edinebilirken, heterojen katalizörlerde, süper kapasitörlerde metal organik kafes yapıları kullanılabilir. Bunlar dışında organik ligandı aromatik kısımlar içeren MOF'lar ultraviyole ışınlarına karşı duyarlı olmakta, bu sebeple floresan tüplerde, pH sensörlerinde veya Xray detektörlerde uygulama alanı bulabilmektedir [62,64,65,68].

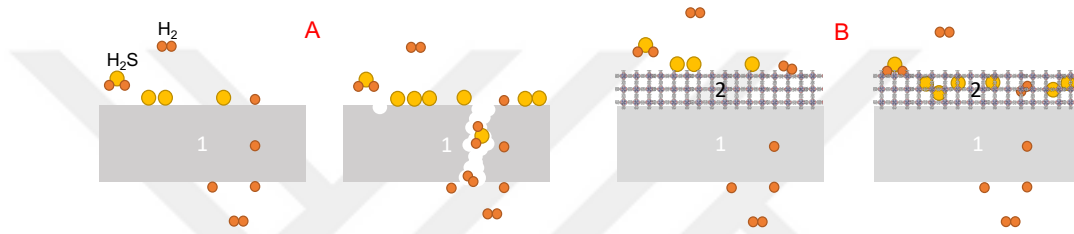
2.5.2.1 MOF kaplama

Organik ve inorganik yapılardan oluşan, yüksek derecede gözenekli ve kristal yapılı MOF'ların pek çok alanda kullanımı mümkündür. Literatürde yeni yer almaya başlayan bir kullanım alanı ise kaplama olarak kullanılmasıdır. Literatüre bakıldığında fotorezist malzemesi olarak altın üstüne kaplandığı [70] aromatik kimyasalların mikroekstraksiyonunda kuartz lif [71] ve paslanmaz çelik [72] üstüne uygulandığı, ya da biyo-teşhis çipleri üzerine koruyucu katman olarak kaplandığı [73] görülebilir. Bunların yanında, HKUST-1 ile kaplanan Fe_3O_4 'ün batarya performansının arttığı [74], MOF-5 ile kaplanan ipek liflerinin sudan istenmeyen boyar maddelerin gideriminde [75] oldukça etkili olduğu görülmektedir. Bu kullanımlardaki kritik nokta, söz konusu yapıların üretilen MOF'un yüzeye tutturulması ile oluşturulmamasıdır. MOF'lar, kaplanacak MOF'a uygun kökler ile modifiye edilmiş yüzeyde büyütülmektedirler. Dolayısıyla bu uygulamaların yapılabilmesi için MOF uygulanacak yüzeyin uygun şekilde modifiye edilmesi, sentez koşullarının hem büyütülecek MOF hem de kaplanacak yüzey malzemesi için uygun olacak şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. Literatürde Pd metal üzerinde MOF büyütme çalışması bulunmamaktadır. Bu tez kapsamında deneysel kısımlar bu konuda yoğunlaştırılacaktır.

Genesio ve diğ. [62] tarafından yapılan bir çalışmada MOF'ların ince filmler halinde şeffaf iletken oksit (indiyum kalay oksit ve flor katkılı kalay oksit) destek malzemeler üzerine kaplanması konu edilmiştir. Çalışmada önerilen yöntemlerin temeli, MOF sentezinden önce yüzeyde bazı tutunma bölgeleri oluşturmak ve köklenmeyi başlatmak adına yüzeyi bağlayıcı ile kaplamaktır. Burada sözü edilen bağlayıcı madde, sentezlenmek istenen metal-organik kafes yapısının formülasyonunda bulunan bağlayıcı organik ligandır. Bu sayede yüzeyde hali hazırda bulunan MOF bağlayıcıları, MOF çözelti ortamını görür görmez işlevini yerine getirmek üzere bileşiklere tutunacaktır. Zirkonyum (Zr) bazlı MOF olan UiO-66 ile yapılan bir çalışmada, destek malzemesine BDC organik bağlayıcısı ile yapılan ön işlem sonrasında, bölgesel köklenmeler sayesinde kristalleşmenin kolaylaştığı, MOF kaplı film yüzeyinde çatlak oluşumunun gözlenmediği fark edilmiştir [62,76].

Bu çalışmada, hidrojen seçici geçirgenliği yüksek olan Pd yoğun metal membranların üzeri UiO-66 cinsi MOF ile kaplanarak kükürtlü bileşiklere karşı dirençli hale getirilmesi hedeflenmiştir. Kükürtlü bileşikler içeren sentez gazından bir kısım

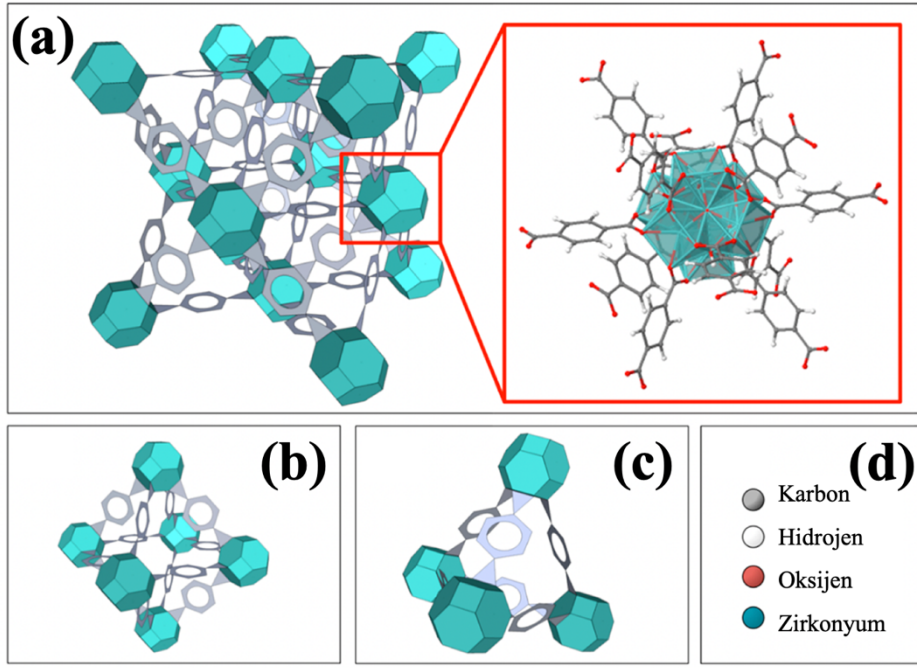
hidrojenin ayrıştırılması için Şekil 2.8’de gösterildiği üzere kükürde dayanıklı çift katmanlı Paladyum bazlı yoğun metalik membran (PYMM) geliştirilmesi konu alınmıştır. Pd kükürde karşı dirençli değildir, bu nedenle kükürt varlığı yapısında bozukluklar meydana getirmektedir (Şekil 2.8 A). Bu durum membranın çalışmasını engellemektedir. Bu problemi çözmek için çift katmanlı PYMM hazırlanması planlanmıştır. İlk katman Pd bazlı metal olurken, ikinci katman ince bir metal organik kafes yapısından oluşmaktadır (Şekil 2.8 B). Bununla hedeflenen sentez gazı içindeki kükürt safsızlığının MOF yapısında tutularak membran yüzeyine ulaşmasının ve membran yapısının bozulmasının engellenmesidir. Bu çalışma ile literatüre ilk kez MOF koruma tabakalı Pd membran yapısı kazandırılması hedeflenmiştir.



Şekil 2.8 : Safsızlık varlığında H₂ ayrıştırılmasında kullanılan membranlarda meydana gelen değişiklikler a) geleneksel PYMM'ler b) çalışma kapsamında önerilen çift katmanlı membranlar.

2.5.3 UiO-66

UiO-66 zirkonyum bazlı bir MOF çeşididir. $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ formülüne sahip UiO-66, 1,4-benzendikarboksilik asit (BDC, kısa adıyla tereftalik asit) ligandının zirkonyum oksit ile kompleks köprüler kurarak bir araya gelmesiyle oluşmaktadır [77]. UiO-66 ilk olarak Oslo Üniversitesi'nde üretildiğinden ismini buranın baş harflerinden almıştır. En kararlı haliyle yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda olan UiO-66, biri 0.75 nm açıklıkta olan tetrahedron, diğeri 1.2 nm açıklıkta olan oktahedron iki kafes içermektedir. Por açıklığı ise 0.6 nm'dir [77]. Teorik gözenek hacmi 0.77 cm³/g, yüzey alanı ise 1160 m²/g [78,79] olan UiO-66'nın şematik çizimi Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Şekilde görülen yeşil renkli kısımlar metal düğümlerini, gri renkli kısımlar ise BDC ligandı temsil etmektedir. Bir zirkonyum düğümüne bağlı 12 ligand olduğu şekilde görülebilmektedir.



Şekil 2.9 : a) Yüzey merkezli kübik yapıda UiO-66 b) 1.2 nm kafes boşluğu c) 0.75 nm kafes boşluğu d) renklerin ifade ettiği atomlar şematik olarak gösterilmiştir [77].

Termodinamik kararlılığı güçlü Zr-O bağlarından kaynaklandığı düşünülen UiO-66'nın yüksek mekanik kararlılığının yanında yüksek asit, su ve sıvı ortam kararlılığı olduğu bilinmektedir [77]. Tüm bu özellikleri ve solvothermal yöntemle kolayca sentezlenebilmesi sayesinde son zamanlarda üzerinde çalışılan bir konu haline gelmiştir [76]. UiO-66 özellikle gaz ayırma işlemlerinde [80], heterojen katalizörlerde [81] ve NO_2 ve kükürtlü bileşikler gibi zararlı kimyasalların uzaklaştırılmasında [82,83] kullanılmaktadır. Sıvı yakıtların kükürtsüzleştirilmesini konu alan Zhang vd. [83] 'nin yaptığı çalışmada $-\text{NH}_2$ ve $-\text{COOH}$ fonksiyonel gruplarıyla zenginleştirilen UiO-66 kullanarak adsorpsiyonla kükürt giderimi gerçekleştirilmiş ve oldukça etkili sonuçlar elde edilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Destek Malzemesi

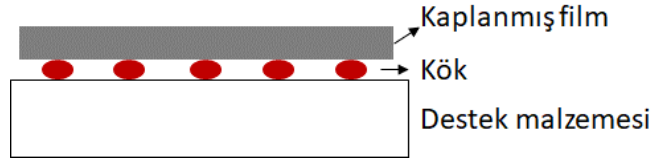
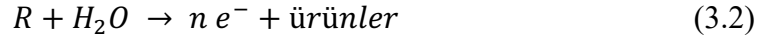
Pd membranların üretiminde destek malzemesi olarak genellikle cam/quartz, alüminyum, α -Al₂O₃ ve gözenekli paslanmaz çelik kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında temini kolay olan ve yüksek maliyet gerektirmeyen α -Al₂O₃ destek malzemesi olarak seçilmiştir.

Toz haldeki α -Al₂O₃'ün preslenerek kalıplanması, karışım uygulaması, karışım konsantrasyonu, pres basıncı vb. pek çok parametreye bağlı olarak farklı sonuçlara yol açabilmektedir. Dolayısıyla bu konu başlı başına bir araştırma alanı olarak literatürde karşımıza çıkmaktadır. Fakat bu çalışmanın kapsamı dışında olduğundan bu parametrelerin film membran yapısına etkisi incelenmemiştir. Destek temini konusunda farklı üniversiteler ve kimyasal şirketleri ile iletişime geçilmiş ancak Türkiye'de kalıplanmış/şekillendirilmiş Al₂O₃ sağlayıcısı bulunamamıştır. Bu nedenle toz halde α -Al₂O₃ (Alfa Aesar, activated, neutral, Brockmann Grade II) temin edilmiş ve İTÜ Metalurji Mühendisliği öğretim üyelerinden Dr. Öğr. Üyesi Nuri Solak'ın laboratuvarlarında tablet şeklinde preslenerek hazırlanmıştır. Toz numune 400 MPa basınçta, 3 mm kalınlığında ve 8 mm çapında tablet haline getirilmiş, 1000°C sıcaklık ve H₂ ortamında sinterlenerek hazırlanmıştır.

3.2 Pd Yoğun Metalik Membran Hazırlama

Membran görevi görececek Paladyum film, hazırlanan tabletler üzerine Elektriksiz Kaplama (ELP) yöntemi ile kaplanmıştır. ELP yöntemi endüstriyel olarak da kullanılan, yüzeylere homojen olarak metal kaplama yapılmasına olanak sağlayan, elektrik akımı uygulanmadan ilerleyen kimyasal bir süreçtir. Bu süreçte, öncelikle kaplama yapılacak yüzeye köklendirme uygulaması yapılmaktadır. Ardından, köklendirilmiş yüzey, kaplanması istenen metalin tuzu kullanılarak hazırlanmış sıvı bir banyo içine daldırılmaktadır. Uygun sıcaklık ve pH değerlerindeki bu banyo

içerisinde aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleşmekte ve yüzey Şekil 3.1’de görüldüğü üzere metal ile kaplanmaktadır [84].



Şekil 3.1 : Elektriksiz kaplama yöntemi şematik anlatım [84].

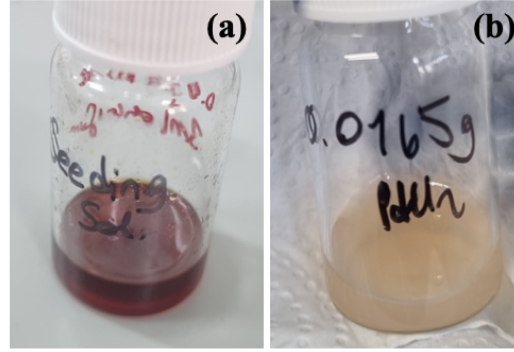
Bu çalışmada kullanılacak Pd membranlar, hazırlanan α -Al₂O₃ tabletler üzerine ELP yöntemi ile kaplanmıştır. Bunun için öncelikle, hazırlanan tabletler, yüzeyde bulunabilecek yağ ve kirden kurtulmak amacıyla aseton ile temizlenmiş, ardından 90°C’de kurutulmuştur. Temizlendikten sonra kurutulan tabletler tartılmış, sonrasında kaplama yapılmayacak yüzeyleri teflon bantla kapatılmıştır. Kaplama işlemi köklendirme ve kaplama olmak üzere iki aşamaya ayrılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Pd köklendirme

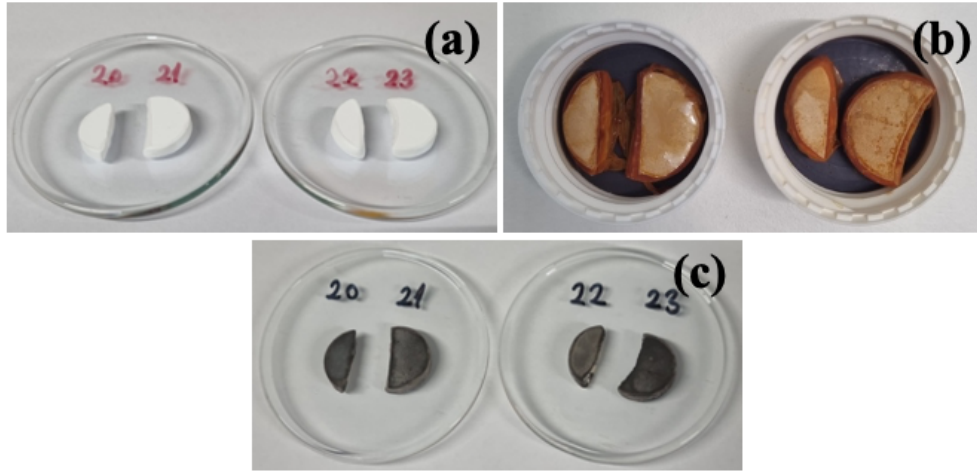
Oluşturulacak Pd katmanının yoğun, homojen ve dayanıklı olmasını sağlamak amacıyla, kaplama öncesinde yüzey köklendirilmesi yapılmıştır. Destek malzemesinin köklendirilmek istenen yüzey haricindeki kısımları teflon bant ile sarılmıştır. Pd-asetat ile hazırlanan köklendirme çözeltisinde kısa süreli bekletilen tablet, yüzeydeki asetatlardan kurtulmak amacıyla hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisine atılmış, ardından da yüzey şartlandırılması için indirgeme çözeltisi içinde bekletilmiştir. İşlemleri tamamlanan tablet, kurutma amaçlı olarak 120°C’lik etüvde 24 saat bekletilmiştir. Şekil 3.1’de destek malzemesinin işlem görmemiş, köklendirme çözeltisinde bekledikten sonraki ve tüm köklendirme işlemi sonundaki yüzey görüntüleri verilmiştir. Köklendirme ve indirgeme çözeltisi içerikleri Çizelge 3.1’de, çözeltilerin hazırlandıktan sonraki görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Köklendirme ve indirgeme çözeltileri içerikleri.

Çözelti	İçerik	Miktar
Köklendirme	Paladyum(II) asetat	3.3 g
	Kloroform	100 mL
İndirgeme	Deiyonize H ₂ O	650 mL/L
	28–30 wt% NH ₄ OH	340 mL/L
	Hidrazin	10 mL/L



Şekil 3.2 : a) Köklendirme çözeltisi b) kaplama çözeltisi



Şekil 3.3 : Destek malzemesinin a) işlem görmemiş, b) köklendirme çözeltisinde bekledikten sonraki c) tüm köklendirme işlemi sonundaki yüzey görüntüleri.

Yukarıda anlatıldığı şekilde Al₂O₃ destek üzerine Pd köklendirme çalışması yapılmıştır. Ancak deneysel çalışmaların devam sürecinde, köklendirme üzerine yapılan Pd kaplamanın daha kusursuz ve dayanıklı olması ve en üste yapılan UiO-66 MOF kaplamanın istenilen gibi olabilmesi adına çözeltide bekleme süresi ve kurutma sıcaklığı parametreleriyle oynanmış ve en etkili sonuç en son çalışma adımı olarak belirlenmiştir. Deneyler sırasında değiştirilen parametreler ve değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Köklendirme için öncelikle 3 dk bekleme süresi seçilmiştir. Kurutma

sonrasında yüzeyde beklenen renk değişimi görülüp görülmemesine göre 6 dk ve 1 dk bekleme süresi farklı deney setlerinde denenmiştir. Kurutma sonrası ısıtma işleminin yüzey değişiminde etkili olup olmayacağı incelenmek istenmiş, numuneye 450°C kalsinasyon uygulanmıştır. Bu ısıtma işleminin herhangi bir olumlu etkisi görülmediğinden sonraki adımlarda uygulanmamıştır. En son yöntem olarak numunelerin 3 dk ve 5 dk olmak üzere iki kez köklendirmesine karar verilmiş ve kurutma sıcaklığı olarak 120°C belirlenmiştir.

Çizelge 3.2 : Pd köklendirme için yapılan parametrik çalışma.

NO	Çözeltide Bekleme Süresi	Kurutma Sıcaklığı
1	3 dk	70°C
2	6 dk	70°C
3	3 dk	70°C ve Kalsinasyon 450°C
4	1 dk	70°C
5	3 dk	120°C
6	3+5 dk: 2 kez köklendirme	120°C

3.2.2 Pd kaplama

Köklendirilen tablete Pd kaplama uygulaması için öncelikle işlem görmeyecek yüzeyler teflon bant ile sarılmıştır. Çizelge 3.3'te içeriği verilen kaplama çözeltisini hazırlamak amacıyla PdCl_2 tartılmış ve üzerine uygun miktarda deiyonize su eklenmiştir. Ultrasonik banyoda kısa süreli olarak karıştırılan karışıma sırasıyla NH_4OH ve HCl eklenmiştir. Çözelti içerisinde bulunan NH_4OH , pH'ı ayarlayarak çözeltiyi dengede tutmak amacıyla kullanılırken hidrazin çözelti içindeki indirgeyici ajan olup Pd metalini indirgeyerek yüzeye kaplanmasını sağlamaktadır [85]. Kimyasallar eklendikten sonra çözelti, açık turuncu renk gözlenene kadar ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Hazırlanan kaplama çözeltisine tabletler yerleştirilmiş, 50°C'ye önceden ayarlanmış su banyosunda ısıtılınca kadar bekletilmiştir. Tepkimeyi başlatacak olan hidrazin, çözeltiye önceden eklenmemiş, ilavesi için diğer malzemelerin ve tabletlerin ısınması beklenmiştir.

Çizelge 3.3 : Kaplama çözeltisi içeriği.

Çözelti	İçerik	Miktar
Kaplama	Deiyonize H ₂ O	602 mL/L
	28–30 wt% NH ₄ OH	392 mL/L
	37 wt% HCl	6 mL/L
	Paladyum(II) klorür	5.5 g/L
	3 M Hidrazin	10 mL/L

İlk kaplama denemelerinde 1000 mL çözelti için 10 mL hidrazin direkt olarak eklenerek kaplama gerçekleştirilmiş, ancak bu şekilde ani ilavenin, köklendirilmiş yüzeyde hızlı ve homojen olmayan, yer yer kalınlaşmış bir kaplama tabakasının oluşmasına sebebiyet verdiği görülmüştür. Bu durum yüksek konsantrasyondaki hidrazinin kaplama reaksiyonunu hızla gerçekleştirmesi ile açıklanmıştır. Hızlı şekilde gerçekleşen reaksiyon sonucu bir kısım Pd'nin yüzeye ulaşmadan çözelti içinde çökeldiği de tespit edilmiştir. Bunu engellemek adına ilk olarak eklenecek hidrazinin kısım kısım ilavesi, sonrasında ise molaritesinin düşürülerek eklenmesi denenmiştir. Sonuç olarak eklenecek 3 M hidrazin, 1 Molar'a düşürülmüş ve 3 kısım halinde çözeltiye eklenmiştir. Her bir ilave arasında, tepkimenin tamamlanması adına yaklaşık 1 saat beklenmiştir. Çözelti hazırlama süreleri de göz önüne alındığında bir kez Pd kaplama işlemi için yaklaşık 4 saat gerekmektedir. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra teflon bandı çıkarılan tablet deiyonize su ile temizlenmiş, yüzeydeki kalıntılardan kurtulmak adına deiyonize su içerisinde, ağzı kapalı cam şişede 70°C sıcaklıkta bir gece bekletilmiştir. Ertesi gün temiz bir cam saati üzerine alınan tablet 120°C sıcaklıkta kurutulmuş ve Pd kaplama işlemi tamamlanmıştır.

Elde edilen Pd kaplı tabletlerin kalınlığı, tabletlerin kaplama öncesi ve sonrası ağırlıkları arasındaki fark ve Pd metalinin yoğunluğu (11,9 g cm⁻³) ile birlikte kullanılarak aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$X_{Pd\ film} = (W_{membran} - W_{tablet}) \frac{1}{\rho_{Pd} \cdot A_{tablet}} \quad (3.3)$$

Bu denklemde $X_{Pd\ film}$, Pd film kalınlığını (cm); $W_{membran}$, Pd kaplanmış örnek ağırlığını (tablet+Pd film) (g); W_{tablet} , boş tablet ağırlığını (g); ρ_{Pd} , Pd metalinin yoğunluğunu (g cm⁻³); A_{tablet} ise tabletin kaplama yapılan yüzeyinin alanını (cm²) göstermektedir.

Pd köklendirmede en iyi koşullar bulunduktan sonra Pd kaplamanın homojen, çatlaksız ve en dayanıklı şekilde gerçekleşebilmesi için gerekli koşulları bulabilmek

adına farklı deney setleri oluşturulmuştur. Çizelge 3.4'te görülebileceği gibi deney setlerinde tekrar sayısı, hidrazin oranı ve kurutma sıcaklığı değiştirilmiştir. Tekrar sayısı ile ifade edilen, Pd kaplama çözeltisinin yeniden hazırlanma sayısıdır. 3 tekrar sayısı olarak belirtilen çalışmada, ilk Pd çözeltisi kullanıldıktan sonra yenisi hazırlanmış, ikinci çözeltinin kullanımı tamamlandıktan sonra da son çözelti hazırlanarak tablet son kez kaplanmıştır. Çizelgede tekrarlar arasında + ile ifade edilen ise ara kurutma basamağıdır. Bir Pd çözeltisi hazırlanıp kaplama tamamlandıktan sonra tablet işlem tamamlanmış gibi düşünülerek kurutulmuş, sonrasında kuru tablete tekrar kaplama işlemi uygulanmıştır. Pd kaplama için en başarılı sonuç veren deney seti ile devam edilerek membran hazırlamada son aşama olan metal organik çerçeve kaplama işlemine geçilmiştir.

Çizelge 3.4 : Pd kaplama için yapılan parametrik çalışma.

NO	Tekrar Sayısı	Hidrazin Oranı	Kurutma Sıcaklığı
1	3	20µl / 2 ml	120°C
2	3	20µl / 2 ml	120°C ve Kalsinasyon 500°C
3	1	20µl / 2 ml	
4	1	20µl / 3 ml	150°C
5	2	20µl / 3 ml	150°C
6	1+1+1	20µl / 3 ml	150°C
7	2+2	20µl / 2 ml	120°C
8	1+2+1	20µl / 2 ml	120°C
9	2	20µl / 2 ml	120°C
10	1+1+1	20µl / 2 ml	120°C

3.3 Metal Organik Çerçeve (MOF) Uygulaması

Paladyum kaplanan yüzeyde büyütülmesi hedeflenen metal organik çerçeve (MOF), UiO-66 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada yapılacak Pd yüzeyde UiO-66 büyütme uygulaması daha önce denenmediği için literatürde bu uygulamaya dair belirlenmiş herhangi bir prosedür bulunmamaktadır. Dolayısıyla uygulamanın yapılabilmesi için öncelikli olarak yüzey koşullandırması belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yüzey koşullandırması, UiO-66'i oluşturan bağlayıcıların yüzeye tutunabilmesi ve bu sayede MOF yapının oluşturulması için gereklidir. Bu amaçla yüzeye yapılan uygulamalar için kullanılacak kimyasallar ve beklenen etkileri Çizelge 3.5'te listelenmiştir.

Çizelge 3.5 : Yüzey uygulamaları ve beklenen etkiler.

Yüzey Uygulaması	Beklenen etkileri
Uygulama yok	Kontrol örneği
Peroksit	Hidroksil grupları
Asetat	Asetat grupları
İzopropanol	Hidroksil grupları
BDC	Karboksil veya bağlayıcı gruplar

Paladyum (II) asetat içeren köklendirme çözeltisi, Pd kaplama üzerine uygulanarak yüzeyde asetat grupları oluşturması beklenmiştir. Bu uygulama Çizelge 3.5'te asetat olarak belirtilmiştir. İzopropanol çözeltisi stok çözelti olarak doğrudan kullanılmış, H₂O₂ ağırlıkça %3 olacak şekilde seyreltilmiştir. Tereftalik asit (BDC) ile hazırlanan çözeltilerde BDC molaritesi 33 mM olacak şekilde DMF çözeltisi olarak hazırlanmıştır. Yüzey şartlandırma çözeltileri tabletlerin üstünü örtecek kadar, yaklaşık 4-5 mL çözelti kullanılmıştır.

Çizelge 3.6 : Hazırlanan yoğun metalik membran üzerinde UiO-66 büyütme deneyleri.

NO	Yüzey Şartlandırma	AcOH Oranı	Tabletin UiO-66 Çözeltisine Konulma Zamanı
1	Yok		
2	H ₂ O ₂ - 6 dk		
3	i-propanol - 6dk	1.4 ml/20 ml	Etüve konmadan evvel
4	AcOH - 6 dk		
5	Asetat - 6 dk		
6		1.4 ml/20 ml	
7		1.2 ml/20 ml	
8	Asetat - 3 dk	1 ml/20 ml	Etüve konmadan evvel
9		0.8 ml/20 ml	
10	Asetat - 3 dk		1 saat sonra
11	Asetat - 3 dk		4 saat sonra
12	Asetat - 45 sn		Etüve konmadan evvel
13	Asetat - 45 sn		30 dk sonra
14	Asetat - 2 dk	1.4 ml/20 ml	Etüve konmadan evvel
15	AcOH - 2 dk		Etüve konmadan evvel
16	BDC+DMF - 3 saat		Etüve konmadan evvel
17	Asetat - 3 dk + BDC+DMF - 3 saat		Etüve konmadan evvel
18	Asetat - 3 dk + BDC+DMF - 6 saat		Etüve konmadan evvel

Yüzey uygulaması yapılacak kimyasallar seçildikten sonra şartlandırma için gerekli süre, UiO-66 çözeltisi hazırlanırken kullanılacak AcOH oranı ve tabletin çözeltiye konulma zamanı gibi parametreler değiştirilerek yüzey etkileri incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaların detayları Çizelge 3.6'da verilmiştir. H₂O₂, izopropanol ve asetatla yapılan çalışmalarda şartlandırma süreleri dakika mertebelerinde tutulmuş, UiO-66 ligandı olan BDC ile yapılan çalışmalarda ise numuneler 3 saat ve 6 saat olmak üzere daha uzun süre çözeltide bekletilmiştir. UiO-66 çözeltisinde 1.4 ml/20 ml olan AcOH oranı bazı çalışmalarda azaltılarak kristal oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bazı UiO-66 büyütme çalışmalarında Pd katmanının soyulduğu gözlemlendiğinden tabletin çözeltiye koyulma süresi geciktirilerek değişim incelenmiştir.

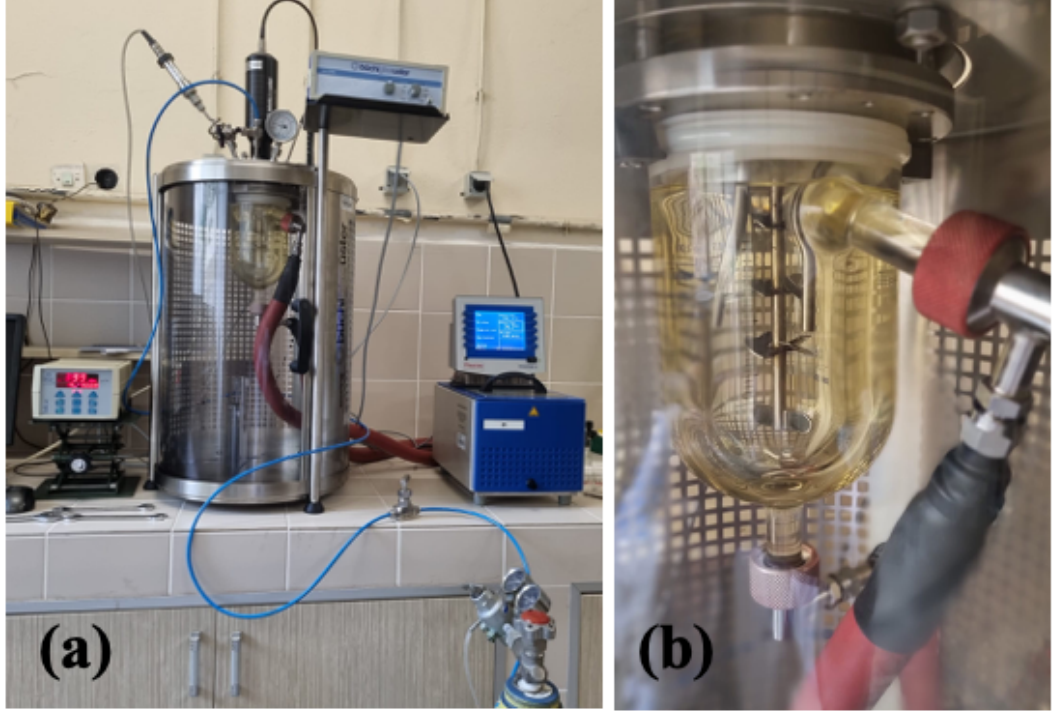
Çalışmalar sonucunda son yöntem olarak PYMM'ların asetat çözeltisinde 3 dakika, ardından BDC+DMF çözeltisinde 3 saat bekletildikten sonra 1 saat kurutulması belirlenmiştir. Yüzey koşullandırması sonrasında, kurutulan tabletlerin 120°C sıcaklıkta 12 saat boyunca bekletildiği UiO-66 çözeltisi içeriği Çizelge 3.7'de verilmiştir. 12 saat sonunda etüvden alınan örnekler DMF çözücü kalıntılarından kurtulmak için asetonla yıkanmış, kurutulmuş ve hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 3.7 : UiO-66 çözelti içeriği ve kompozisyonu.

Çözelti	İçerik	Miktar
UiO-66	Zirkonyum (IV) klorür (ZrCl ₄)	0.067 g
	Tereftalik asit (BDC)	0.050 g
	Asetik asit	1.4 mL
	Dimetilformamit (DMF)	20 mL

3.4 Kükürtlü Bileşik Testi

Bu çalışmadaki amaç Pd film üzerinde oluşturulacak UiO-66 katmanının, Pd filmi kükürttten koruma özelliği kazandırmasıdır. Bu amaçla hazırlanan UiO-66 kaplanmış ve kaplanmamış örnekler SO₂ gazı (Sulfur dioxide 3.8, ≥%99,98 Linde) basılmış otoklav reaktör içerisinde 2,5 bar ve 150°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Yaklaşık 5-6 saat boyunca doğrudan kükürtdioksit gazına maruz bırakılan örnekler daha sonra XRD analizine gönderilmiştir. Bu sayede kükürdün yüzeyde Pd ile etkileşiminin MOF varlığı ve yokluğunda ne boyutta olduğu incelenmiştir. Deneyin yapıldığı sistem Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 : SO₂ testinin yapıldığı otoklav reaktör a) uzaktan b) yakından görüntüsü.



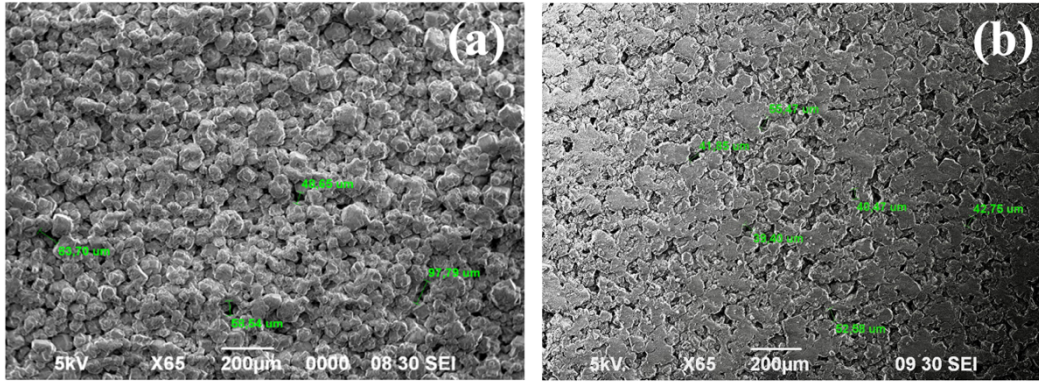
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tezin amacı, fiziksel bütünlüğü tam, ince bir paladyum (Pd) film tabakası üzerine metal organik çerçeve (MOF) kaplaması yapılarak kükürt dayanıklılığı olan yeni bir membran yapısı geliştirilmesidir. Yüzeyde büyütülerek kaplaması yapılacak MOF olarak zirkonyum oksit düğümlü UiO-66 MOF'u seçilmiştir. Geliştirilen iki katmanlı yoğun metalik membranın Pd'den oluşan metalik alt katmanı H₂ seçici geçirgenliğini sağlaması, UiO-66 kaplı üst katmanı ise kükürtlü bileşikler tutarak Pd katmanını koruması amaçlanarak geliştirilmiş ve bu amaca ulaşılmıştır. Bu bölümde çalışmanın sonuçları sunulacak ve irdelenecektir.

4.1 α -Al₂O₃ Destek

Paladyum yoğun metalik membran (PYMM) hazırlanışı için kullanılan tablet şeklindeki destek malzemelerinden 2 tanesine ait yüzey morfolojisi Şekil 15'te SEM fotoğraflarında verilmiştir. İlk kullanılan destek malzemeleri Bölüm 3.1'de anlatıldığı gibi hazırlanmış ve sinterleme sıcaklığı olarak 600°C kullanılmıştır. Şekil 4.1 a'da görüldüğü üzere 600°C'de sinterlenen tablet yüzeyi oldukça pürüzlü haldedir ve yüzeyde 100 mikrona varan büyüklüklerde gözenekler bulunmaktadır. Kaplama yapılacak yüzeyin büyük ölçüde pürüzsüz olması gerekmektedir. Destek yüzeyine ELP uygulaması sırasında, çözeltide bulunan metal iyonları yüzeye tutunurken bu gözenekler etrafında birikerek gözenekler üzerinde adeta bir köprüyü andıran yapılar oluştururlar. Bu sayede yüzeyde kusursuz (defect-free) bir kaplama oluşturulabilir. Büyük gözenekler kaplama esnasında bu köprülerin kurulmasını, bundan dolayı gözeneksiz, yoğun kaplamanın yapılmasını zorlaştırmaktadır. Destek malzemesini istenen şekilde üretebilmek adına sinterleme sıcaklığı 1000°C'ye çıkarılmış, tabletler daha kalın hazırlanarak kesme yöntemiyle istenen kalınlığa küçültülmüştür. Bu sayede Şekil 4.1 b'de görüldüğü üzere daha pürüzsüz bir destek yüzeyi elde edilmiştir. Gözenek boyutlarında çok fazla küçülme gözlenirse de gözenek miktarındaki azalma açık şekilde görülmektedir. SEM görüntülerinden yola çıkarak 1000°C'de sinterlenen

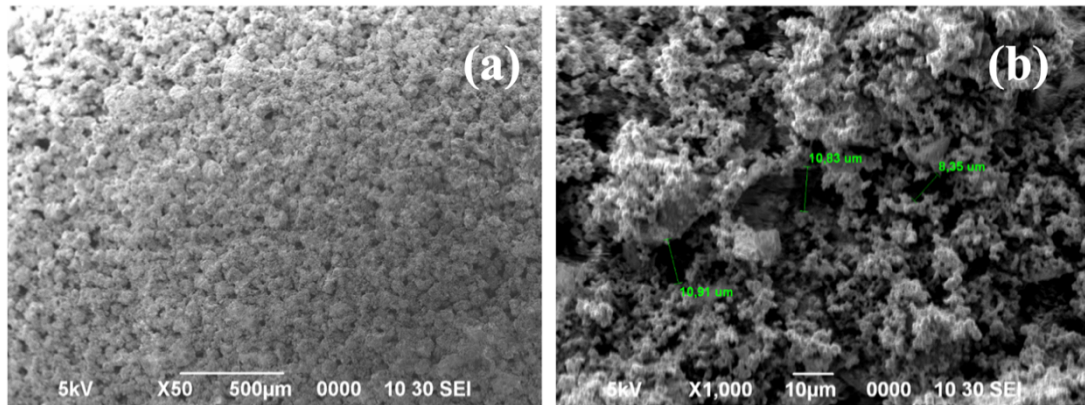
destek malzemesi kullanılarak hazırlanan membranların yüzeylerinin daha pürüzsüz ve homojen olacağı tahmin edilmiştir.



Şekil 4.1 : Pd yoğun metalik membran hazırlanmasında destek malzemesi olarak kullanılan a) 600°C'de b) 1000°C'de preslenmiş Al₂O₃ tabletlerin yüzey yapısı.

4.2 Pd Kaplama

Hazırlanan destek malzemesi üzerine Pd köklendirme ve Pd kaplama işlemleri başlık 3.2.1 ve 3.2.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Kaplama kalınlığının ve yüzey yapısının incelenmesi amacıyla ilk deneyde, kaplama çözeltisi 3 kez değiştirilerek kaplama işlemi 3 kez gerçekleştirilmiştir. Kurutma sonrası yüzey morfolojisinin incelenmesi amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. SEM analizinden elde edilen görüntüler Şekil 4.2'de verilmiştir.

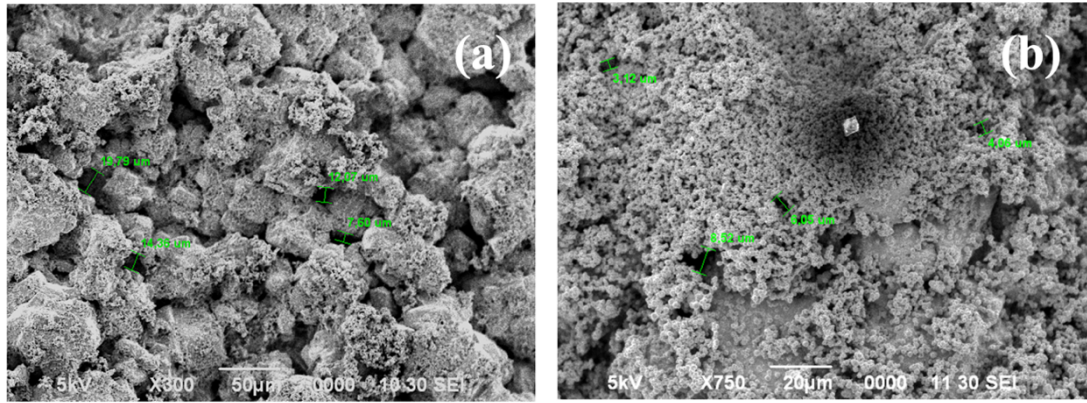


Şekil 4.2 : 3 kaplama sonrası oluşan Pd yüzey yapısı a) yüzeyin üstten genel görünümü b) yakından görünümü verilmiştir.

Şekil 4.2'de görüleceği üzere, 3 kaplama sonrasında yüzeyde homojen görünümlü bir Pd kaplaması elde edilmiştir. Fakat yüzey yakından incelendiğinde, genişliği 11 mikrona kadar çıkabilen kuyular yer aldığı görülmüştür. Bu durumun anlaşılması için

örnek kırılarak membran yapısı kesitten incelenmiştir. Bu analiz sonucunda bahsedilen yapıların kuyu yapısında olduğu, yani membranın alt yüzeyine kadar ilerlemediği görülmüştür. Bu morfolojinin pürüzlü Al_2O_3 destek yüzey yapısına bağlı olarak oluştuğu düşünülmektedir. Ancak yüzeyin bu derece pürüzlü bir yapıda olması istenen bir durum değildir.

Yüzey morfolojisinin değişimini incelemek amacıyla aynı örnek 4 kez daha kaplamaya tabi tutulmuştur. Bu iki set kaplama arasında $120^{\circ}C$ 'lik kurutma aşaması bulunduğundan dolayı, bu kurutma aşamasının etkisini incelemek amacıyla başka bir tablet üzerine kurutma ara basamağı olmadan 7 kez kaplama uygulanmıştır. 3+4 kaplamalı ve 7 kaplamalı yüzeylere ait SEM analizleri Şekil 4.3'te verilmiştir.



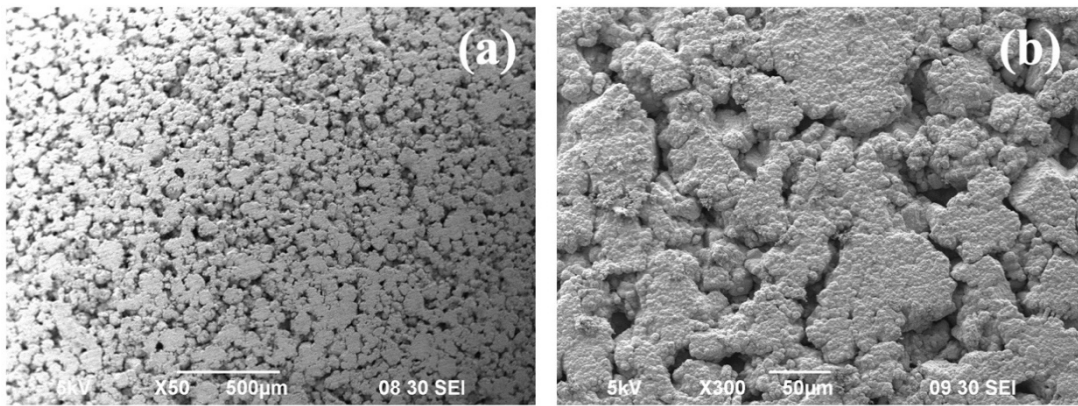
Şekil 4.3 : a) Ara kurutma basamağı olmadan 7 seferde kaplanmış membran yüzeyi
b) 3 kez kaplama uygulandıktan sonra kurutulmuş, 4 kere kaplama işlemine daha tabi tutulmuş membran yüzeyi.

SEM resimlerinden görüleceği üzere, 7 kaplamalı yüzey, ara kurutma işlemli 3+4 kaplamalı yüzeye göre daha pürüzlü ve büyük gözenekli bir yapıya sahiptir. İki örnek de kaplama işlemi sonunda $120^{\circ}C$ 'de kurutmaya tabi tutulmuştur. Bu deney ile ara ısıtma işlemin membran yüzey yapısını belirlemedeki önemi anlaşılmıştır. Isıl işlemin metallerin kristal yapılarını oluşturmada ve yüzey formasyonunun değişmesinde çok önemli olduğu bilinmektedir. Fakat resimlerden de görüleceği üzere 7 kat kaplamada dahi tam anlamıyla homojen, sürekli ve pürüzsüz bir Pd tabakası elde edilememiş, onun yerine süngerimsi bir Pd kaplama elde edilmiştir. Aynı zamanda bu kaplama sayısı ile hem çok fazla hammadde tüketilmekte hem de çok kalın ($> \sim 20 \mu m$) bir Pd tabakası elde edilmektedir. Bu yüzey morfolojisinin sonraki aşama olan UiO-66 kaplama sürecinde problemler yaratması kaçınılmazdır.

Bu sonuçlar alındıktan sonra yapılan çalışmalarda, destek malzemesinin çok gözenekli halden az gözenekli hale geçmesinden kaynaklı olarak, 3 kere çözelti hazırlanarak elde edilen kaplama kalınlığının yeterli olduğu çıplak gözle yapılan inceleme sonrasında görülmüştür. Bu durumun, çok gözenekli destek malzemesi üzerine yapılan köklendirme ve kaplamaların gözeneklerin içine kadar ilerlemesi ve yüzeyde daha az miktarda Pd kalmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Değiştirilen hazırlama yöntemi ile elde edilen düşük gözenek yoğunluğuna sahip yeni destekler üzerine uygulanan kaplama sayısı 3'te sınırlandırılmıştır. Hidrazinin molaritesinin düşürülerek eklenmesi ve kısım kısım ilavesi kaplamanın homojenliğini de sağladığından kaplama sayısının düşürülmesinde herhangi bir olumsuz durum gözlenmemiştir. Ayrıca, daha önce belirtildiği gibi, ara ısıtma işlemin Pd film tabakası yüzeyinde iyileşme sağladığı gözlemlendiğinden 3 kaplamada her aşama sonrasında ara kurutma basamağı eklenmiştir. Şekil 4.4'te 3 kaplama yapılarak elde edilen ve üzerine UiO-66 kaplaması başarılmış Pd membranının sırasıyla üstten görünümü ve SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.4 : Pd kaplı membran üstten görünümü.



Şekil 4.5 : En iyi koşullarda elde edilen Pd membran yüzey yapısı üstten görünümü
a) uzaktan b) yakından verilmiştir.

Yukarıda sözü edilen, 8 mm çaplı, daire şeklindeki Al₂O₃ destek üzerine oluşturulan Pd kaplı film için kalınlık hesabı Eşitlik 3.3 denklemi uyarınca şu şekilde yapılmıştır:

$$W_{\text{membran}} = 0.2368 \text{ g}$$

$$W_{\text{tablet}} = 0.2340 \text{ g}$$

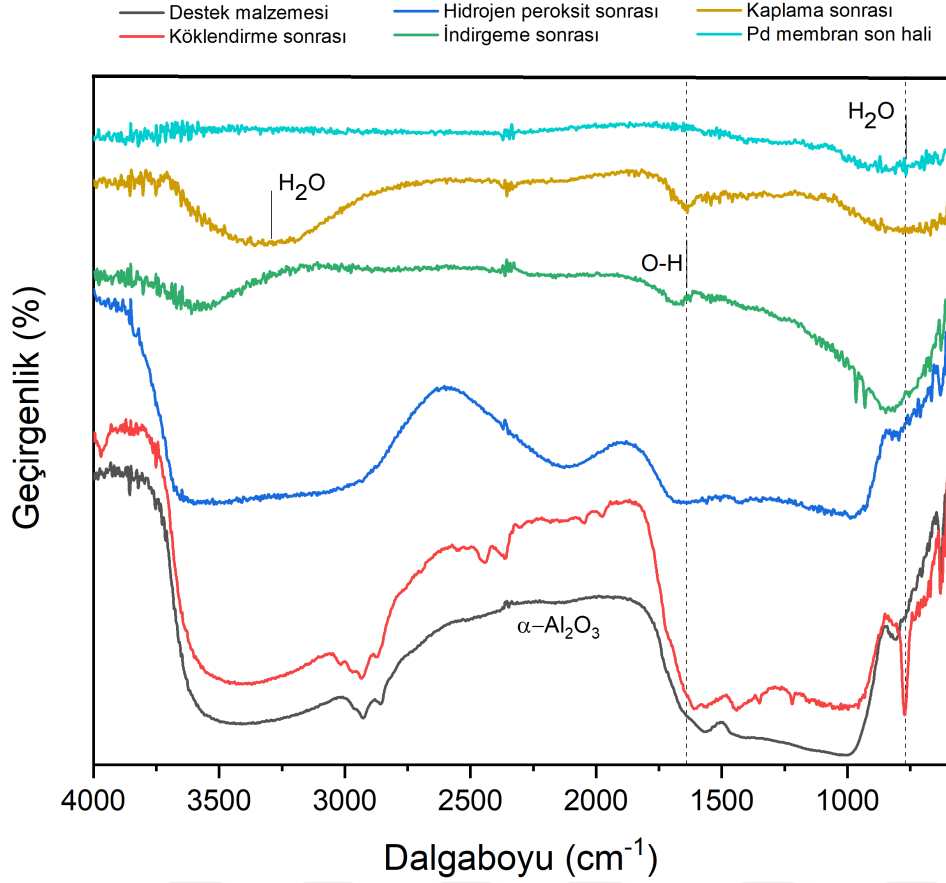
$$A_{\text{tablet}} = 0.5027 \text{ cm}^2$$

$$X_{Pd \text{ film}} = (W_{\text{membran}} - W_{\text{tablet}}) \frac{1}{A_{\text{tablet}} \cdot \rho_{Pd}} \Rightarrow 0.0020 \text{ g} \frac{1}{0.5027 \text{ cm}^2 \cdot 11.9 \text{ g/cm}^3} =$$

$$3.3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

Pd film kalınlığı yaklaşık olarak 33 µm olarak bulunmuştur. Pd metalinin pahalı olması sebebiyle oluşturulan Pd film kalınlığının düşük olması, bu metalin membran hazırlanmasında kullanılabileceğini gösterdiğinden olumlu bir durumdur.

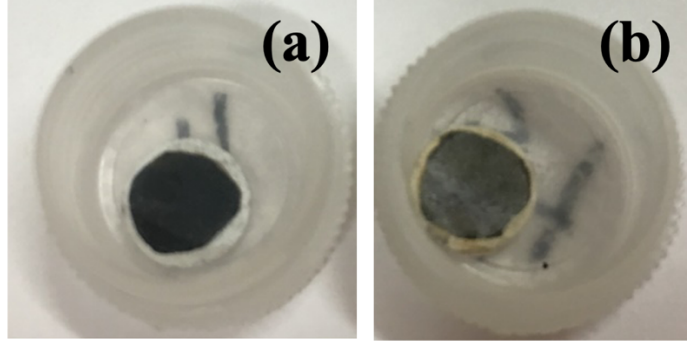
Pd köklendirme ve Pd kaplama aşamalarında membran yüzeyinde meydana gelen değişimleri görebilmek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir. FTIR spektrumlarındaki 4000-2500 cm⁻¹ dalgaboyu bölgesi O-H, N-H, C-H gibi tek bağlara karşılık gelmekteyken 2000-1500 cm⁻¹ dalgaboyu bölgesindeki pikler C=C, C=O, C=N çift bağlarını göstermektedir. Ayrıca, 1500 cm⁻¹ dalgaboyu ve altındaki bölgeler parmak izi bölgesidir ve en karakteristik pikler burada görülmektedir [86]. Şekil 4.6'da siyah çizgi ile gösterilen spektrum α-Al₂O₃ destek malzemesine aittir. Destek üzerine asetat köklendirmesi yapıldıktan sonra (kırmızı ile gösterilen spektrum) 500 cm⁻¹'de görülen pik, yüzeyde asetat (C₂H₃O₂) varlığını göstermektedir. Şekilde mavi renk ile gösterilmiş olan, hidrojen peroksit uygulaması sonrası alınan spektrumda 1000 cm⁻¹ civarındaki pikler C-O-C bağlarını gösterirken 1600 cm⁻¹ ve 3200-3600 cm⁻¹ dalgaboyundaki deki pikler yüzeyde oluşmuş olan O-H bağlarını işaret etmektedir. İndirgeme çözeltisine konulan tablette (yeşil spektrum) ise gerilmeler azalmış, beklenildiği gibi yüzeyde kalan fonksiyonel gruplar temizlenmiştir. Kahverengi ile gösterilmiş olan spektrum tabletin Pd kaplama çözeltisinden alındıktan hemen sonraki durumuna aittir. Yaklaşık olarak 3400 cm⁻¹ ve 1600 cm⁻¹ dalgaboylarında görülen iki pik H₂O'ya aittir, kaplama çözelti fazla miktarda deiyonize su içerdiğinden bu pikler spektrumda görünmüştür. Sonrasında kurutma işlemi uygulanmış ve turkuaz ile gösterilen spektrum, Pd membranın son halinde bu piklerin kaybolduğu ve yüzeyin fonksiyonel gruplardan uzaklaştırıldığı görülebilmektedir.



Şekil 4.6 : Pd köklendirme ve kaplama aşamalarında FTIR spektrumları.

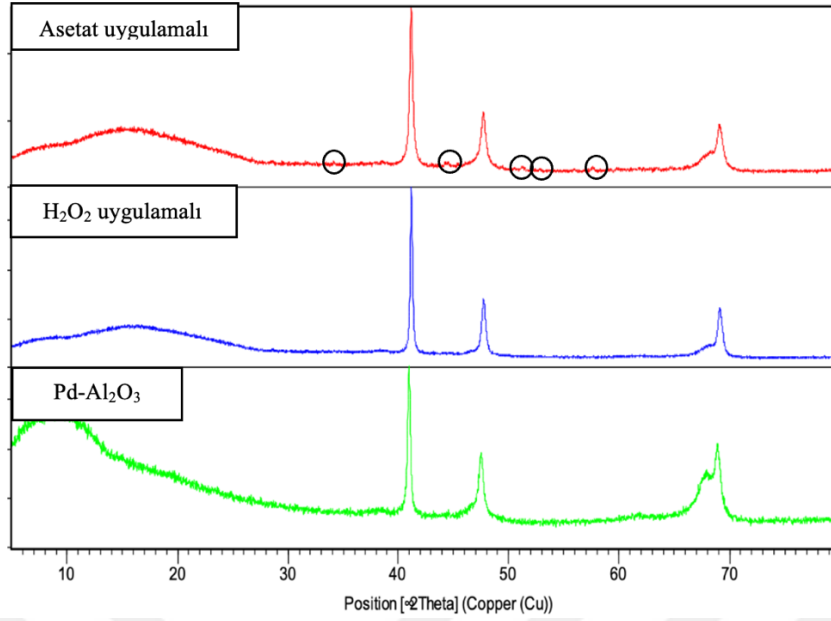
4.3 UiO-66 Kaplama

UiO-66 kaplama çalışmaları, 4.2 başlığı altında anlatılan, 7 VE 3+4 şeklinde ELP uygulaması yapılan örnekler üzerinde başlatılmıştır. 7 kaplamalı yüzeyde H₂O₂ ile hidroksil grupların oluşturulması sonrası UiO-66 büyütme işlemi; 3+4 kaplamalı yüzeyde ise asetat köklerin oluşturulup UiO-66'in bu köklere tutunarak büyütülmesi denenmiştir. İki yöntemde farklı yüzey koşullandırması uygulanmış olup, koşullandırma sonrası iki örnek ayrı kaplarda aynı özellikteki UiO-66 çözeltileri içine bırakılmıştır. Şekil 4.7'de UiO-66 uygulaması sonrası yıkanıp kurutulan tabletlerin yüzey görüntüleri paylaşılmıştır.



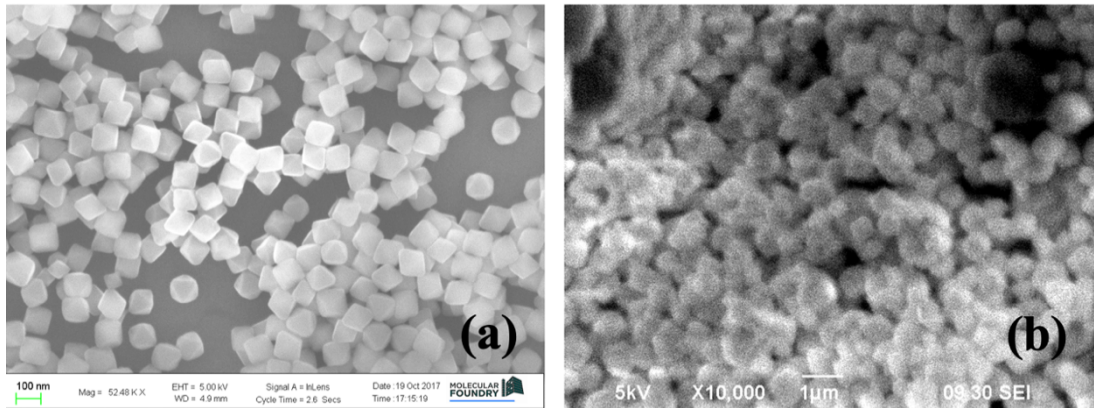
Şekil 4.7 : UiO-66 uygulaması sonrası örneklerin yüzey görüntüleri a) H_2O_2 ile şartlandırılan yüzey b) asetat ile şartlandırılan yüzey arasında UiO-66 uygulaması sonrasında gözle görülür bir değişiklik belirlenmiştir.

UiO-66 uygulaması sonrasında yüzeylerin gözle incelenmesi sonucunda farklılıkların olduğu belirlenmiştir. Hidroksillenen yüzeyde büyük bir değişiklik görülmezken, asetat uygulanan yüzeyde beyaz bir katmanın oluştuğu gözlemlenmiştir. UiO-66 tozunun beyaz renkli olmasından dolayı, yüzeyde oluşan bu beyaz renkli tabakanın UiO-66 olduğu varsısına ulaşılmıştır. Bu varsıyı kanıtlayabilmek amacıyla örneklerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizi sonuçları Şekil 4.8’de görülmektedir. Şekil E’de görüleceği üzere cihaz $2\theta=30^\circ$ altındaki açılarda iyi sonuç vermemiştir. Bu durum, Pd analizi için çok sorun yaratmamakla beraber, en belirgin iki pikini $2\theta=5^\circ-10^\circ$ arası veren UiO-66 varlığını belirlemede problem yaratmaktadır. Pd’ye ait yeşil çizgi ile belirtilen XRD deseninde (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait pikler Pd’nin varlığını göstermektedir. UiO-66 kaplama çalışmaları sonrasındaki XRD analizlerinde de aynı piklerin varlığı görülmektedir. Pd kaplı yüzeylere ayrı ayrı H_2O_2 ve asetat uygulamalarıyla UiO-66 kaplama çalışmasından sonra elde edilen XRD desenleri büyük çoğunlukla Pd deseni ile aynı gibi gözükmemektedir. Ancak asetat uygulaması sonrasında elde edilen yüzeyin XRD verisinde, Pd verisinde yer almayan küçük bazı pik oluşumları gözlemlenmiştir. Bu piklerden bir kısmı Şekil 4.8 üzerinde yuvarlak içine alınarak belirtilmiştir. Bu piklerin 2θ açıları literatürde verilen UiO-66 XRD verilerindeki piklerin açıları ile uyum göstermektedir. Yoğun ve kalın bir Pd katmanı üzerinde Şekil 4.8’de görüleceği üzere homojen olmayan ve çok ince olarak büyütülmüş olabilecek UiO-66 filminin baskın Pd’ye kıyasla çok düşük sinyaller verme olasılığı bulunmaktadır. Bu nedenle UiO-66 varlığı ya da yokluğu konusunda kesin bir varsıya ulaşmak amacıyla aynı örnek SEM ile incelenmiştir.



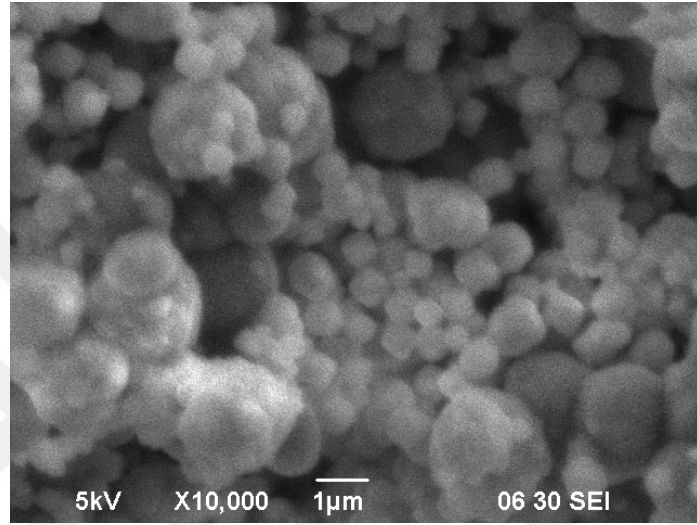
Şekil 4.8 : Yalnızca Pd kaplanmış örneğin (yeşil), Pd kaplamanın H_2O_2 (mavi) ve asetat (kırmızı) ile koşullandırılması sonrası MOF çözeltisi uygulanmış örneklerde XRD analiz sonuçları.

Daha evvelden sentezlenmiş olan UiO-66 örneğine ve UiO-66 büyütmenin başarılı olduğu düşünülen yüzeyin SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. İki resimde de elde edilen kristal yapılarının aynı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, hazırlanan örnek yüzeyinde UiO-66 büyütmenin başarılı olduğu kanıtlanmıştır. Asetat uygulaması sonrasında gerçekleştirilen UiO-66 sentezi ile yüzeyde kaplama yapılabildiği kanıtlanmış olmasına rağmen, istenilen kaplamanın yeterli homojenlikte ve kalınlıkta olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.9 : a) Dr. Gümüşlü-Gür'ün UC Berkeley'deki çalışmaları sırasında sentezlediği UiO-66 örneklerine ait SEM görüntüsü, b) Pd kaplama üzerinde büyütülen UiO-66 kristallerine ait görüntü.

Pd yoğun metalik membran üzerinde büyütülen UiO-66 katmanının da homojen ve mümkün olduğunca yoğun olması istenmektedir. Aynı örneğe ait farklı bölgeden alınan SEM görüntüsü Şekil 4.10'da verilmiştir. Pd atomlarının ve UiO-66 kristallerinin yan yana ve boşluklu olduğu burada net bir şekilde görülmektedir. Homojen bir kaplama yapılmasını sağlamak adına yüzey şartlandırmalarında değişikliklere gidilmiş, bu amaçla hazırlanan farklı deney setleri ve sonuçları Çizelge 4.1'de paylaşılmıştır.

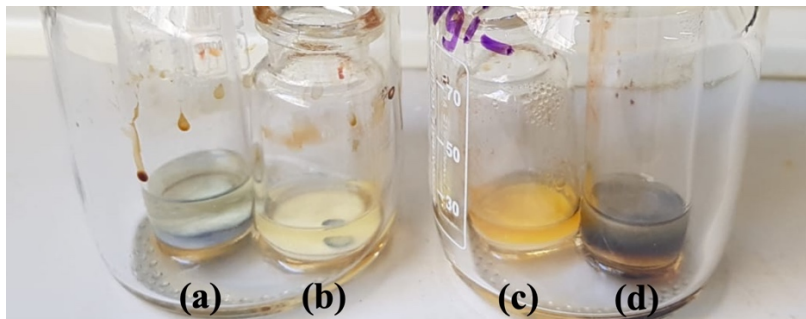


Şekil 4.10 : Pd kaplama üzerine UiO-66 büyütülen membranda homojen olmayan görüntü.

Çizelge 4.1'de 6, 7, 8 ve 9 numaralarıyla ifade edilen deney setlerinde, AcOH oranı değiştirilerek UiO-66 çözeltileri hazırlanmıştır. Pd kaplı tabletler, hazırlanan bu UiO-66 çözeltilerinde bekletilmiş, deney sonundaki görüntüleri Şekil 4.11'de paylaşılmıştır. Şekilde belirtilen farklı şişeler: a, 1.2; b, 1.4; c, 1; d, 0.8 ml/20 mL AcOH oranlarına karşılık gelmektedir. UiO-66 çözeltisinin deney sonucunda berrak renkte, şişe altında beyaz tanecikler (UiO-66 kristalleri) oluşmuş şekilde görülmesi beklenmektedir. Fakat Şekil 4.11'de bu koşulu sağlayan sadece 1.4 ml/20 ml oranındaki b şişesi olmuştur. Diğer şişelerde ise soyulmuş Pd kalıntılarına ve çözeltide renk değişimlerine rastlanmıştır. Bu sebeple AcOH oranının 1.4 ml/20 ml UiO-66 çözeltisi olacak şekilde bırakılmasına karar verilmiştir. Çizelge 4.1'de başarısız sonuç olarak belirtilen diğer deney setlerinde de benzer durumlar görülmüştür. No 17 ile belirtilen yöntem sonucunda ise istenen görüntüye ulaşılmıştır.

Çizelge 4.1 : Hazırlanan yoğun metalik membran üzerinde UiO-66 büyütme deney sonuçları.

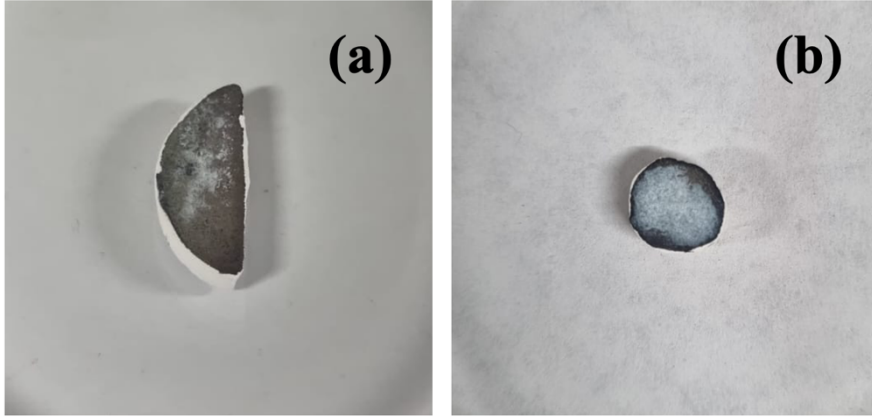
NO	Yüzey Şartlandırma	AcOH Oranı	Sonuç
1	Yok		X
2	H ₂ O ₂ - 6 dk		X
3	i-propanol - 6dk	1.4 ml/20 ml	X
4	AcOH - 6 dk		X
5	Asetat - 6 dk		X
6		1.4 ml/20 ml	X
7	Asetat - 3 dk	1.2 ml/20 ml	X
8		1 ml/20 ml	X
9		0.8 ml/20 ml	X
10	Asetat - 3 dk		X
11	Asetat - 3 dk		X
12	Asetat - 45 sn		X
13	Asetat - 45 sn		X
14	Asetat - 2 dk	1.4 ml/20 ml	X
15	AcOH - 2 dk		X
16	BDC+DMF - 3 saat		X
17	Asetat - 3 dk + BDC+DMF - 3 saat		✓
18	Asetat - 3 dk + BDC+DMF - 6 saat		X



Şekil 4.11 : AcOH oranı değiştirilerek hazırlanmış UiO-66 çözeltilerinin deney sonundaki görüntüleri.

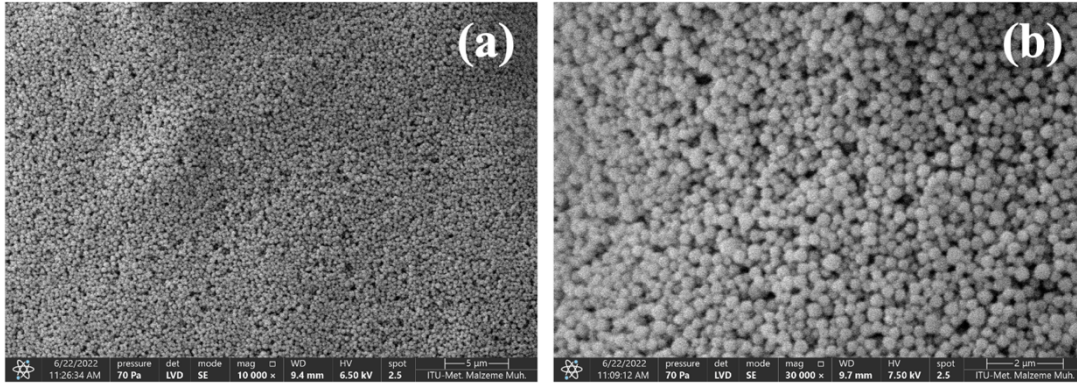
Zhang vd. [76] tarafından gerçekleştirilen çalışmada flor katkılı kalay oksit (FTO) üzerine solvotermal yöntemle UiO-66 kaplanması amacıyla yüzeye BDC ile şartlandırma uygulaması yapıldığı görülmektedir. Bu çalışmaya uygun olarak, tez çalışması kapsamında hazırlanan Pd yüzeyler UiO-66 uygulaması öncesi MOF'un bağlayıcısı olan BDC'yi içeren bir çözelti içinde bekletilmiş, yüzey şartlandırması gerçekleştirilmiştir. Fakat bu ilk deneme sonrası yapılan UiO-66 büyütme uygulaması başarısız olmuştur. Bu durum, membran yüzeyinde FTIR deneyinde görüldüğü gibi hiçbir fonksiyonel grup olmaması sebebiyle BDC'nin yüzeyde tutunacak bir kök bulamaması ile açıklanmaktadır. BDC ile şartlandırma yönteminin başarılı olabilmesi amacıyla daha önce asetatla şartlandırılmış yüzeyde elde edilen olumlu sonuç göz önüne alınarak iki yöntem birleştirilmiştir. Öncelikle, Pd yüzeye Pd asetat uygulaması yapılarak, membran üzerinde asetat grupların oluşması sağlanmıştır. Daha sonrasında 33 mM BDC içeren DMF çözeltisi hazırlanarak yüzeye ikinci bir şartlandırma uygulanmıştır. BDC şartlandırması 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Sonrasında membran direkt olarak UiO-66 sentez çözeltisine koyulmuş ve 120°C sıcaklıkta gece boyunca ağzı kapalı şekilde bekletilmiştir. Ertesi gün asetonla yıkanıp, ardından kurutulan yüzeyde beyaz bir kaplama oluştuğu görülmüştür. Bu durum, istenilen UiO-66 yapılarının oluştuğunun göstergesidir. Şekil 4.12'de verildiği üzere, yüzeyde oluşan beyaz kaplamanın gözle görülebilir belirginliktedir. Fakat burada UiO-66 kaplama yüzeye homojen olarak dağılmamıştır. Bunun sebebi olarak membranın şartlandırma aşamalarında ve UiO-66 çözeltisi içerisine atılmadan önce etrafının teflon bant ile sarılması sırasında, yüzeyle meydana gelen temas sonucu olabileceği düşünülmüştür. Teflon bandın sarılıp açılma sürecinde membran yüzeyi ile mecburi bir temas gerçekleşmektedir. Bu temas kaynaklı olarak özellikle membran kenarlarında olmak üzere, şartlandırmanın bozulması, yüzeyde kirlilik oluşması gibi durumların yüzey yapısında bozulmalar meydana getirdiği düşünülmektedir. UiO-66 kristallerinin en ufak kirlilik ortamında yapısının bozulabileceği/oluşamayacağı da bilindiğinden sonraki denemelerde yalnızca asetat şartlandırması öncesi teflon bant kullanılmış ve kullanılırken çok titiz bir şekilde çalışılarak yüzeyle temas önlenmiştir. Bunun dışında, Pd kaplı şartlandırılmış membranın UiO-66 çözeltisi içine koyulup bekletildiği şişenin tabanında hafif bir yükselti olduğu fark edilmiştir. Yükseklik farkı kaynaklı olarak membran yüzeyinde homojen olmayan kristal oluşumunun önüne geçilmek amacıyla, kullanılan şişe düz tabanlı bir alternatifi ile değiştirilmiştir. Bu değişikliklerden sonra elde edilen, üzerinde UiO-66 büyütülmüş PYMM görüntüsü Şekil 4.12 b'de

verilmiştir. Şekil 4.12 a ve b’de verilen yüzeyler karşılaştırıldığında, ikinci şekilde yüzeyde homojen bir kapla elde edildiği görülmektedir. Bu sonuç, UiO-66 sentezinin son derece hassas titizlik ve safsızlık ortamında gerçekleştirilmesi gerektiğini açıkça göstermektedir.



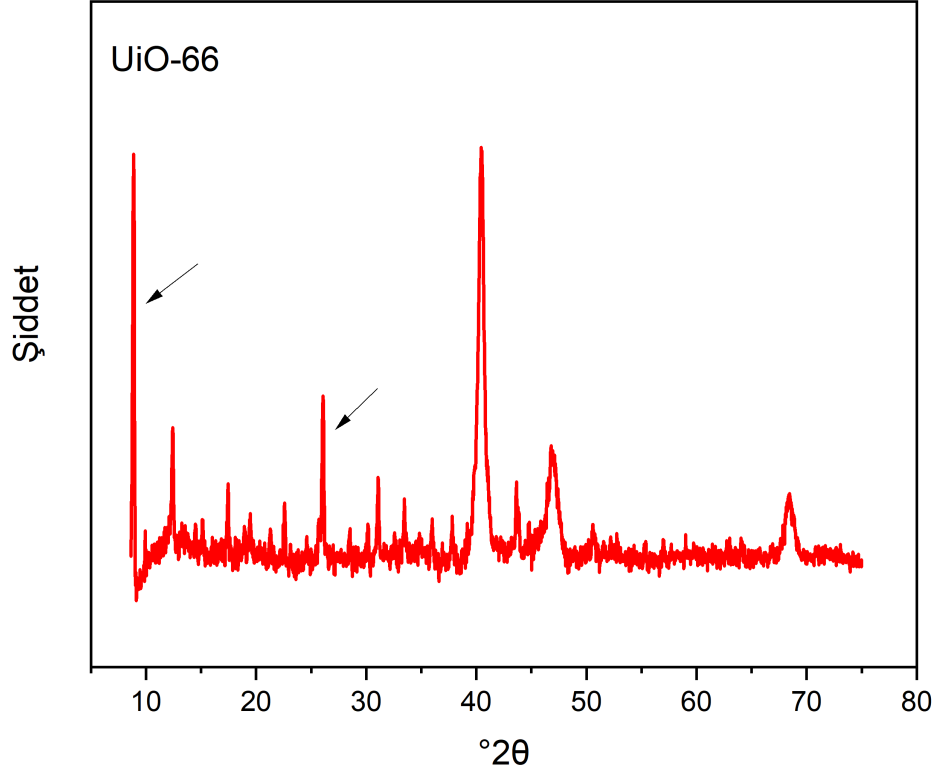
Şekil 4.12 : 17 numaralı UiO-66 büyütme yöntemiyle elde edilen a) teflon bant ile sarılarak b) teflon kullanılmadan hazırlanan membran görüntüleri.

UiO-66 katmanlı PYMM SEM görüntüsü Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, UiO-66 katmanının Pd kaplama üzerine yoğun ve boşluksuz bir şekilde büyütülmesi başarılmıştır.



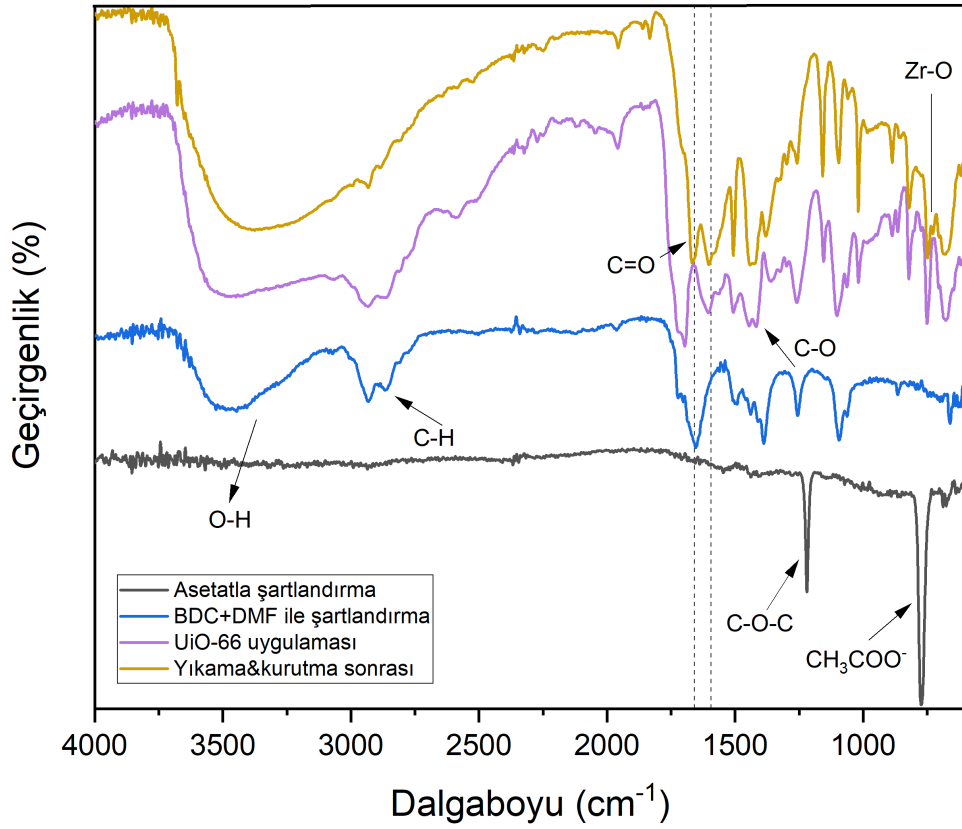
Şekil 4.13 : UiO-66 katmanlı PYMM a) genel b) yakından SEM görüntüsü

Elde edilen UiO-66 katmanlı PYMM'a ait XRD analiz sonucu Şekil 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.14'te görüleceği üzere XRD ölçümüne $2\theta=8^\circ$ 'den itibaren başlandığından UiO-66'e ait ilk belirgin pik gözlemlenememiştir. Fakat diğer karakteristik pikler olan 8° ve 25° açılarındaki pikler net bir şekilde görülmektedir. Bu sayede UiO-66'nin örnek yüzeyindeki varlığı XRD sonucu ile de kanıtlamaktadır.



Şekil 4.14 : UiO-66 katmanlı PYMM'a ait XRD analiz sonucu.

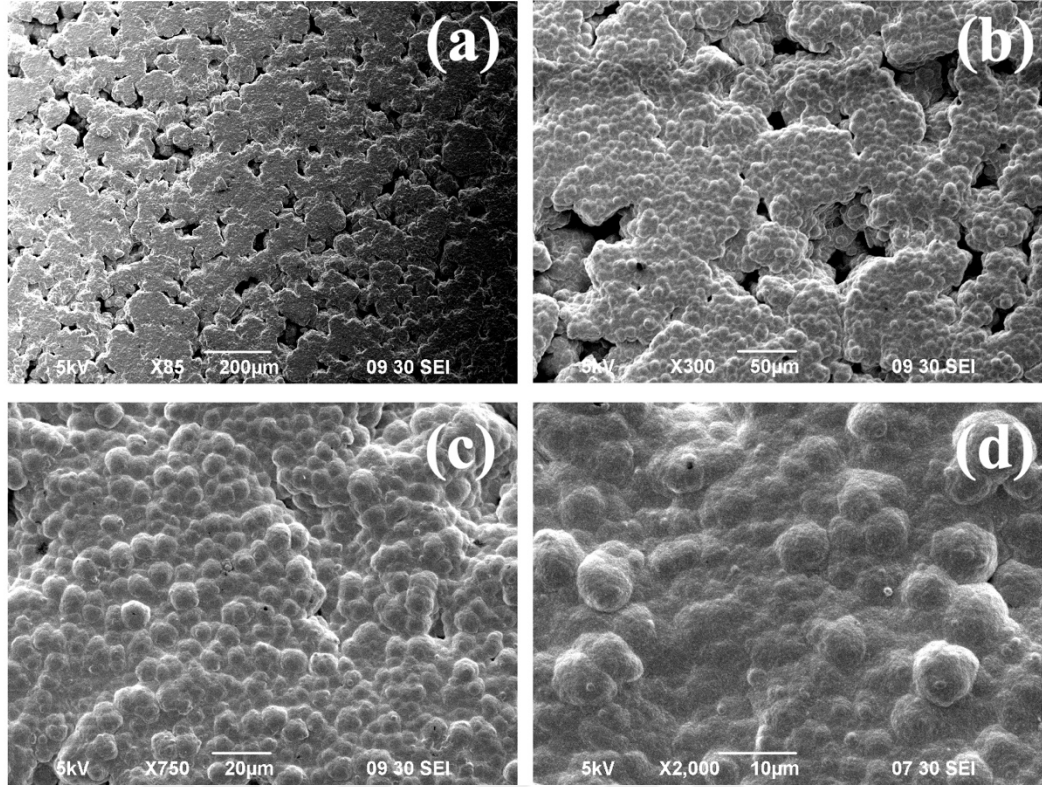
Şekil 4.15'te UiO-66 büyütmenin her bir aşaması için membran yüzeyinin FTIR spektrumları verilmiştir. Asetatla şartlandırma sonrası gözlenen, 500 ve 1250 cm^{-1} dalga boylarındaki keskin pikler asetat ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) kaynaklı olarak meydana gelmektedir. BDC+DMF kullanılan ikinci yüzey şartlandırmasından sonra görülen 3500 ve 3000 cm^{-1} dalgaboyundaki pikler, ayrıca parmak izi bölgesi olan 1750 cm^{-1} dalgaboyu aşağısında görülen tüm pikler UiO-66 karakteristik pikleriyle benzerlik göstermektedir. Literatürde incelenen UiO-66 FTIR spektrumlarında tam olarak bu bölgelere karşılık gelen, fakat biraz daha derinliği olan pikler bulunmaktadır. Dolayısıyla yüzey şartlandırması için yeterli derecede etkinin sağlanmış olduğu düşünülmüştür. UiO-66 büyütme uygulaması sonrası elde edilen mor spektrum ve kurutmadan sonra görülen kahverengi ile gösterilmiş spektrumda da bu durum doğrulanmaktadır. UiO-66'yı tanımlayan ve Zr-O, C=O ve C-O bağlarına karşılık gelen karakteristik pikler şekil üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.15 : UiO-66 büyütme aşamalarında membran FTIR spektrumları.

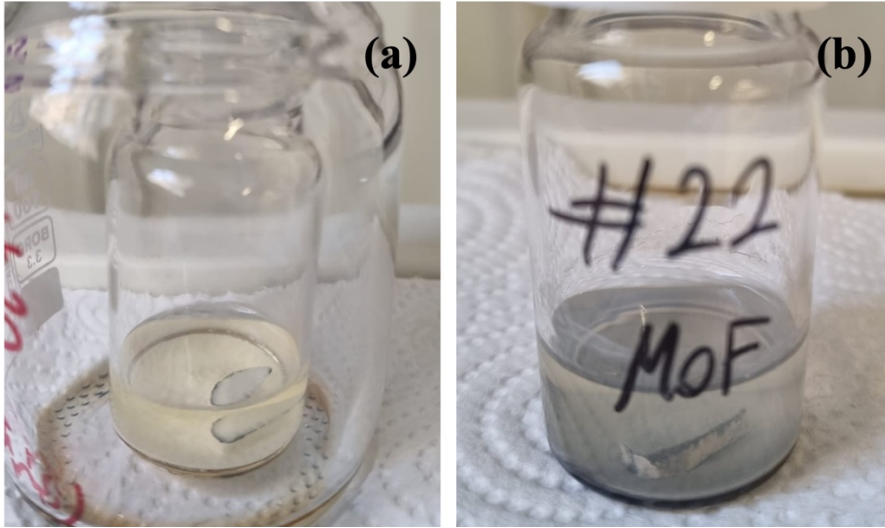
4.4 30°C Sıcaklıkta Pd Kaplama üzerine UiO-66 Kaplama

Tez kapsamında şimdiye kadar anlatılan Pd yoğun metalik membran üretimi sırasında, Pd kaplama çözeltisi 50°C su banyosunda tutularak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha iyi bir kaplama elde edilip edilemeyeceğini görebilmek adına diğer tüm işlem adımları sabit tutulacak şekilde sıcaklık parametresi değiştirilerek bir membran üretimi gerçekleştirilmiştir. Kaplama çözeltisi sıcaklığı 30°C'ye ayarlanarak elde edilen Pd yüzeyin SEM görüntüleri Şekil 4.16'da verilmiştir. SEM yüzey görüntülerinde aralarda boşluklar gözükse de yüzeyin büyük çoğunluğunda, elde edilmesi beklenen yoğun metalik membran görünümü sağlanmıştır. Yüzey üzerine UiO-66 kaplama uygulaması yapılarak başarılı olup olmayacağı incelenmiştir.



Şekil 4.16 : Kaplama sıcaklığı 30°C olan Pd membranının sırasıyla a) en uzaktan d) en yakına SEM görüntüleri.

Hazırlanan PYMM'lar üzerine yapılan UiO-66 büyütme uygulaması sonrasında UiO-66 çözeltisi içerisinde Pd kalıntılarına rastlanmıştır, yani Pd kaplama soyulmuştur. Şekil 4.17'de 50°C ve 30°C sıcaklıklarda Pd kaplama yapılan membranların UiO-66 uygulaması sonrası görüntüleri verilmiştir. Görüntüler asetonla yıkama yapılmadan hemen öncesine aittir. MOF büyütme uygulaması sonrası UiO-66 çözeltisinin Şekil 17 a'daki gibi çözelti kısmı berrak ve dipte beyaz toz tanecikleri olacak şekilde görünmesi beklenmektedir. Buna karşın, 30°C'de kaplaması gerçekleştirilen membranın koyulduğu şişede çözelti rengi bulanık, dipteki toz tanecikleri siyah ve beyaz tanecikler karışık olacak şekilde grimsi renktedir. Renkteki bu farklılığın sebebinin Pd tabakasındaki soyulmadan kaynaklı olduğu bilinmektedir. Daha önce yapılan UiO-66 büyütme çalışmalarında, büyütmenin sağlanamadığı bazı deney setlerinde bu şekilde Pd katmanda soyulma gözlenmiştir. Düşük sıcaklıkta yapılan Pd kaplamanın UiO-66 içeriğindeki DMF çözücüsüne ya da 120°C işlem sıcaklığına dayanıksız olduğu düşünülmüştür. Her iki neden de PYMM'lar için istenmeyecek sonuçlara sebep olduğundan Pd kaplama için su banyosu sıcaklığının 50°C'de tutulmasına karar verilmiştir.



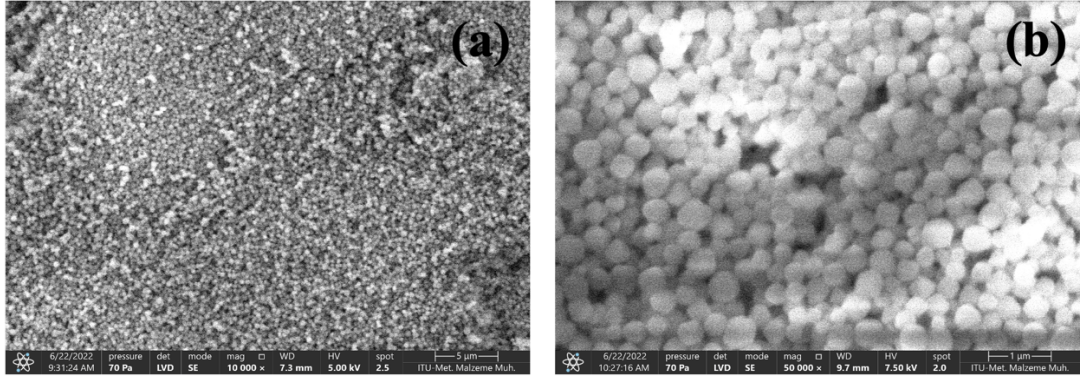
Şekil 4.17 : Farklı Pd kaplama sıcaklıklarında hazırlanan membranların UiO-66 uygulaması sonrası etüvden alındıktan sonraki görüntüsü a) 50°C b) 30°C kaplama su banyosu için.

30°C'de kaplanmış membran yüzeyi, UiO-66 büyütme uygulaması sonrasında Şekil 4.18'deki gibi görünmektedir. Pd kaplama soyulmuş olsa da yüzeyde hafif beyazlık gözlemlendiği için MOF büyütmenin gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak adına bu SEM analizi yapılmıştır. SEM görüntüsü Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.18 : 30°C'de Pd kaplanmış membranın UiO-66 büyütmesi sonrası üstten görünümü.

SEM görüntüsünden de anlaşılabileceği üzere, UiO-66'nın membran yüzeyinde büyütülmesi gerçekleşmiştir. Fakat genel görünümde alt katmandaki yer yer soyulmalar ve MOF kristalleri arasındaki boşluklar görülebilmektedir. Ayrıca örnek yüzeyindeki UiO-66 katmanı 50°C'deki gibi kalın ve belirgin değildir. Daha önce de belirtildiği gibi, Pd kaplama sıcaklığının 30°C'ye düşürülmemesi, 50°C'de bırakılması uygun gözükmektedir.

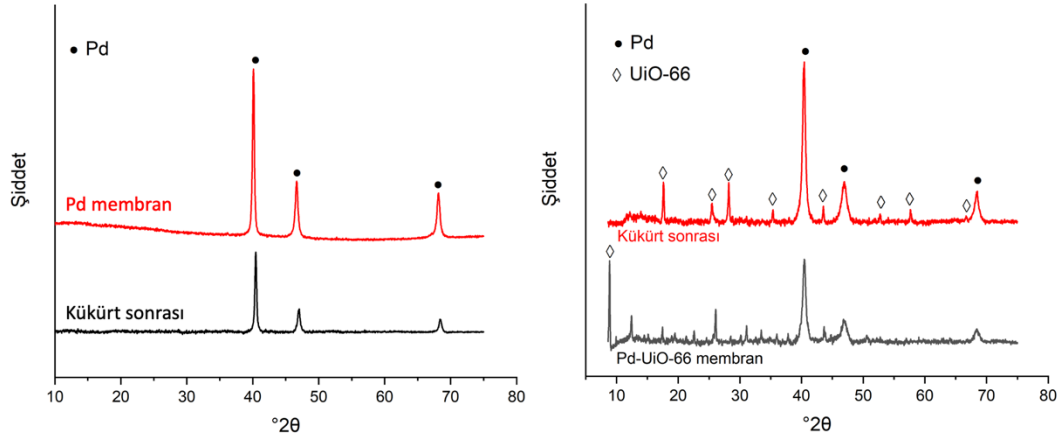


Şekil 4.19 : 30°C'de Pd kaplanmış membranın UiO-66 büyütmesi sonrası a) genel b) yakından SEM görüntüleri.

4.5 Yüzeylerin Kükürt Etkileşimleri

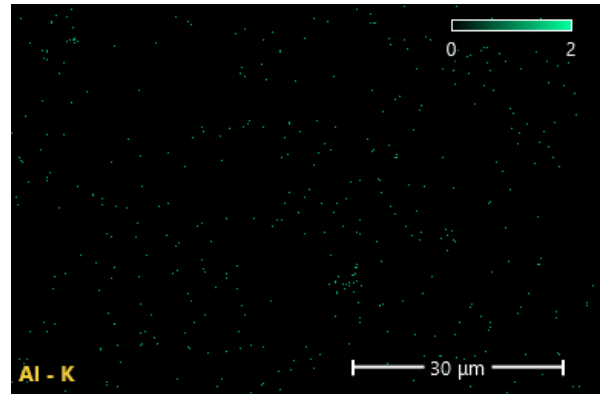
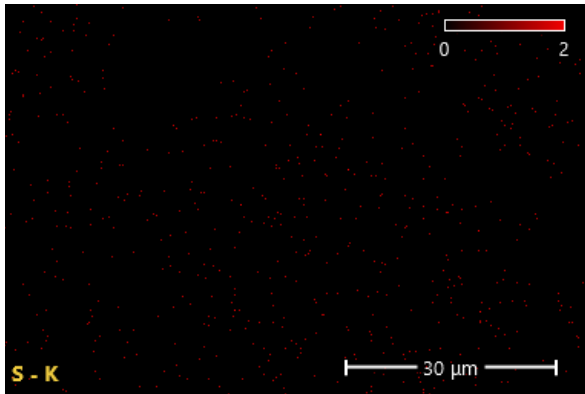
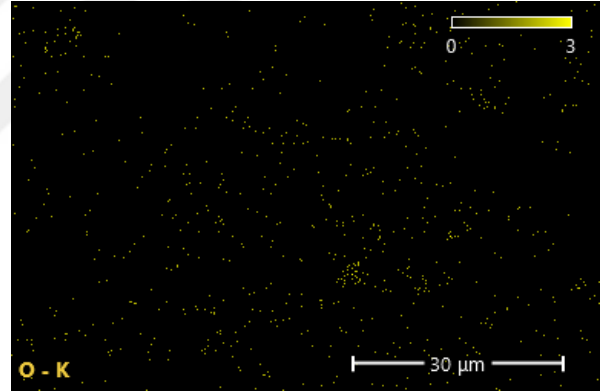
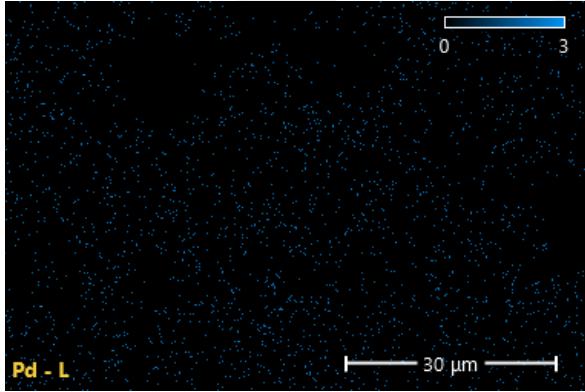
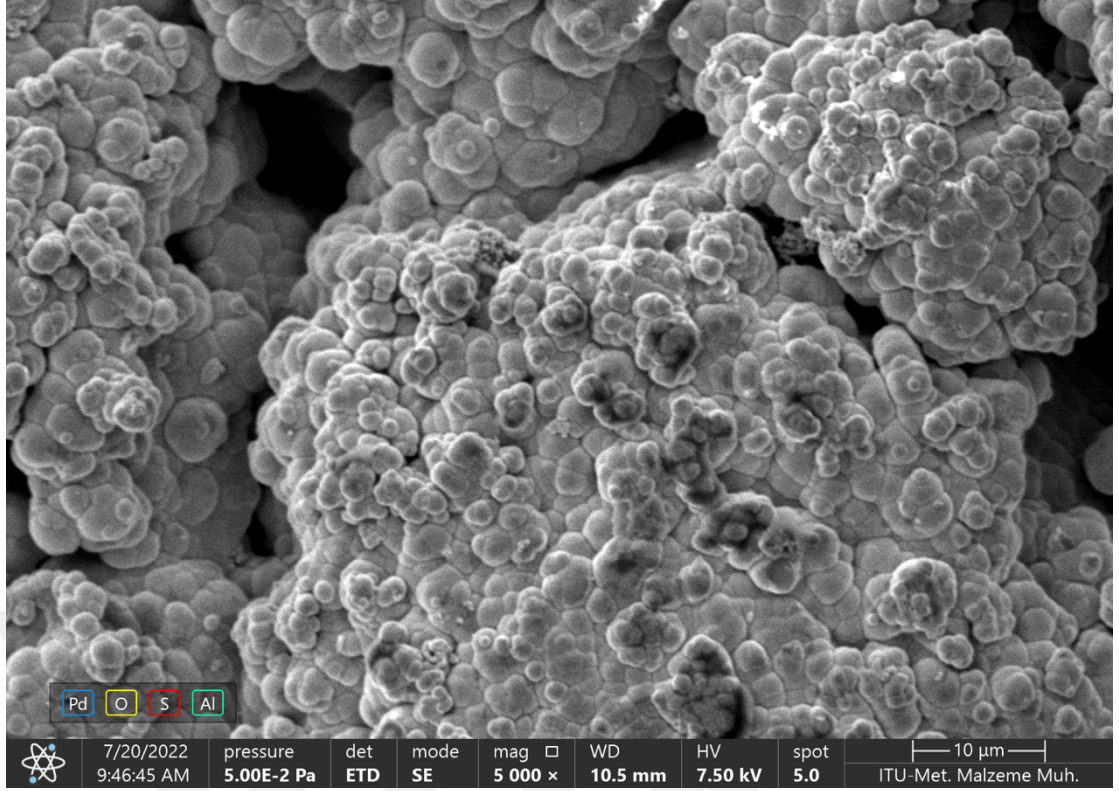
Bu tezdeki amaç, Pd membran yüzeyi üzerinde UiO-66 katmanı oluşturmak, bu sayede Pd'nin kükürt ile etkileşimini azaltabilmektir. Bu kapsamda, yüzeyde oluşturulan UiO-66 katmanı işlevinin test edilmesi amacıyla yüzey kükürtlü bileşiğe maruz bırakılmıştır. Bu işlem sonucunda yüzeydeki değişimler XRD ve SEM analiz sonuçları ile Şekil 4.20 ve Şekil 4.22'de verilmiştir.

Şekil 4.20'de verildiği üzere, Pd-UiO-66 iki katmanlı membranın SO₂ etkileşimi sonrası XRD analizinde herhangi bir Pd_xS_y bileşiği pikine rastlanmamıştır. Bu durum, çalışmanın hipotezi olan UiO-66 yapının Pd yüzeyi koruyacağı varsısını kanıtlar niteliktedir. Pd membranın SO₂ etkileşimi sonrası görüntüsünde ise PdS pikine rastlanmamış fakat Pd piklerinin şiddetinde ciddi anlamda azalma görülmüştür. Bu durum, membran yüzeyinde bir farklılaşma olduğunun fakat kristal değil amorf yapıda oluşumlar meydana geldiğinden XRD analizinde herhangi bir pik vermediği şeklinde yorumlanmıştır. Bu düşüncüyü kanıtlamak adına SEM/EDS (Termofisher Axia - ChemiSEM) analizi yaptırılmış ve yüzeydeki atom varlıkları incelenmiştir.



Şekil 4.20 : a) Pd yüzeyin ve b) Pd-Uio-66 yüzeyin (sağ) temiz ve sülfüre maruz bırakıldıktan sonraki XRD profilleri

Şekil 4.21'de Pd membranının SO₂ teması sonrası SEM/EDS haritası verilmiştir. Haritalardan görülebileceği gibi, membran yüzeyinde %10,3 oranında kükürde rastlanmıştır. Pd membranların kükürt varlığında yüzeyde PdS, Pd₄S Pd₁₆S₁₇ gibi bileşikler oluşturduğu bilindiğinden kükürdün yüksek miktarda çıkması normal karşılanmıştır. Konuyla alakalı literatür taramasında Weng vd. [28]'nin H₂S'in Pd membranlarda yüzey özelliklerine etkisi ile ilgili yaptığı çalışmada 150°C sıcaklıklarda XRD analizinde PdS pikleri net gözlenmezken 450°C'ye çıkıldıkça görülen Pd_xS_y pik miktarında ve şiddetinde artış gözlenmiştir. Bu bilgiden hareketle SO₂ deneyi yapılmış numunelere 300°C'de kalsinasyon işlemi uygulanmış ve ısıtıl işlem sonrasında XRD analizi yapımı planlanmıştır.

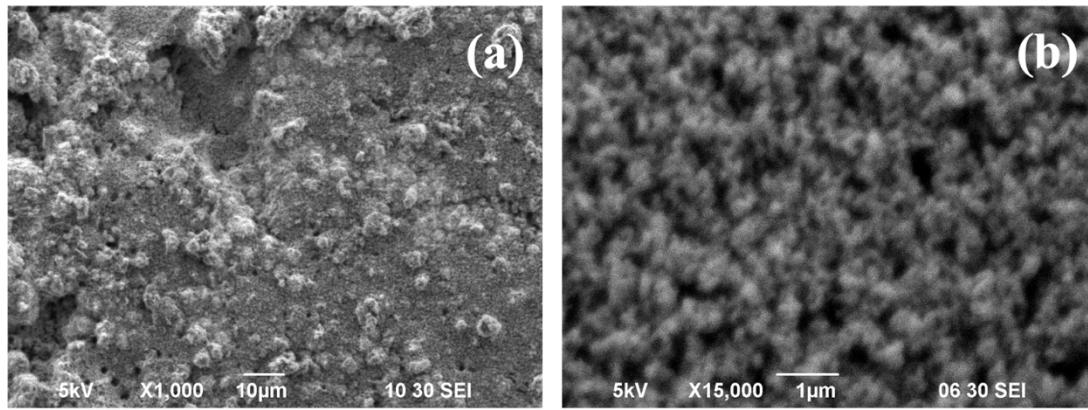


Şekil 4.21 : Pd membran SO₂ teması sonrası SEM/EDS haritası.

Çizelge 4.2 : Pd membran SO₂ teması sonrası SEM/EDS elementel sonuçları.

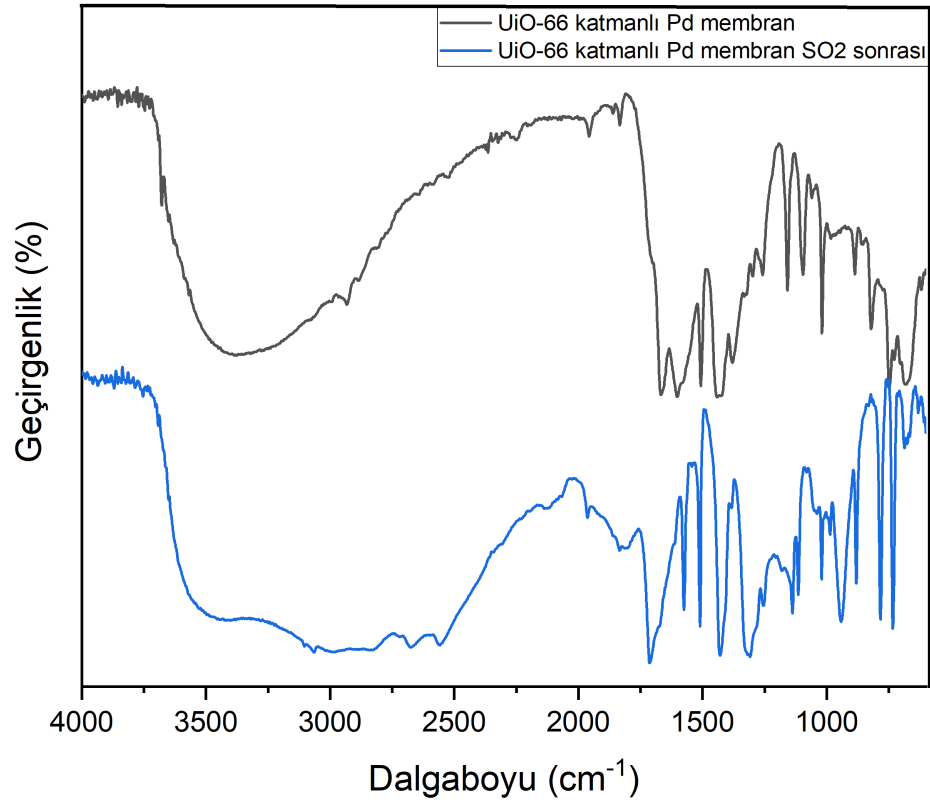
Element	% Atomik	% Ağırlık
Pd	66.4	90.6
S	10.3	4.2
O	20.7	4.2
Al	2.6	0.9

Kaplama sonrası elde edilen ve kükürt etkileşimi sonrasında görüntülenen Pd yüzeyler Şekil 4.4 ve Şekil 4.22 a'da incelenebilmektedir. Bu SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında, SO₂'ye maruz bırakılmış Pd yüzey yapısının değişerek pürüzlü bir hale dönüştüğü, buna ek olarak yüzeyde delikler oluştuğu görülmektedir. SO₂ gazı ile etkileşime giren MOF kaplı yüzeyde ise net bir SEM görüntüsü elde edilemese de UiO-66 parçacıkların biraz deforme olarak yüzeyde kalmaya devam ettikleri SEM, FTIR çalışmaları ile gösterilmiştir.



Şekil 4.22 : a) Kükürt etkileşimi sonrası Pd yüzey ve b) Pd-UiO-66 yüzey SEM görüntüleri.

Pd-UiO-66 katmanlı membranların SO₂ gazı teması öncesi ve sonrası FTIR spektrumları Şekil 4.23'te verilmiştir. UiO-66 koruma katmanlı membranın 1500 cm⁻¹ dalga boyu ve altında tanımlanan parmak izi bölgesinde SO₂ gazı ile etkileşimi sonucu belirgin bir değişim gözlenmemiştir. O-H pikine karşılık gelen, 3500 cm⁻¹ dalgaboyu civarındaki pikte ise biraz bozulma gözlenmiştir. Bu durum membran yüzeyindeki UiO-66'nın O-H bağlarının azalıp, yapının biraz deforme olduğunun fakat tamamen bozulmadığının göstergesidir.



Şekil 4.23 : Pd-UiO-66 katmanlı membranın SO₂ maruziyeti öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.

Literatürde, Pd ve Pd alaşım membralarında yüzeylerin kükürt etkileşimi sonrası davranışlarını görebilmek için besleme gazı içerisindeki kükürt oranları farklı şekillerde çalışılmıştır. Peters vd. [87]'nin yaptığı çalışmada, besleme gaz karışımı içerisindeki 2-20 ppm H₂S'e 10 dakika boyunca maruz bırakılan Pd-Ag membranlarda H₂ akısının %80 azaldığı gösterilmiştir. Başka bir çalışmada 50 ppm H₂S/H₂ karışımıyla yapılan deneylerde membran yüzeyinde oluşan Pd₄S bileşiklerinden dolayı membran kullanılamaz hale gelmiştir [88]. Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmada ise gaz karışımı yerine membran yüzey değişim testleri doğrudan SO₂ gazı beslemesi ile gerçekleştirilmiş ve membranlar yaklaşık 5 saat boyunca yoğun kükürde maruz kalmıştır. UiO-66, bu yoğun kükürt ortamında dahi Pd katmanını koruyabilme başarısını göstermiş olup normal şartlar altında, gaz karışımı içerisinde bulunacak eser miktardaki kükürtlü bileşikler ile de sorunsuz şekilde çalışabileceğine işaret etmektedir.



5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, maliyeti düşük α -Al₂O₃ tabletler üzerine fiziksel bütünlüğü tam, ince bir Pd film tabakası kaplanmış ve bu tabaka üzerinde UiO-66 büyütülerek yeni bir membran yapısı geliştirilmiştir. Geliştirilen bu çift katmanlı membranda Pd film tabakası yoğun metalik bir yapıda olup 8 mm çaplı bir dairesel plaka için 33 µm gibi ince bir kalınlığa sahiptir. Paladyum yoğun metalik membran (PYMM) olarak isimlendirilen bu tabaka, hidrojen seçicigeçirgenliği sonsuz olan, dolayısıyla kullanımı halinde %100 saflıkta hidrojen ayrıştırılmasının gerçekleştirilebileceği bir film tabakadır.

PYMM hazırlamak için sırasıyla Pd köklendirme ve Pd kaplama işlemleri yapılmıştır. α -Al₂O₃ destek malzemesi önce Pd asetat içeren çözelti ile köklendirilmiş, sonrasında PdCl₂ içeren çözelti ile kaplanmıştır. Homojen ve düz yoğun metalik kaplama oluşturmak için destek malzemesinin gözenek yapısı, köklendirme süresi ve Pd kaplama çözeltisi sıcaklığı önemli parametrelerdir. α -Al₂O₃ destek malzemesinin 1000°C'de sinterlendiği, destek yüzeyinin tamamının köklendirilebilmesi için iki kez Pd asetatla işlem gören ve Pd kaplama çözeltisi sıcaklığının 50°C olarak uygulandığı membran hazırlama yöntemi en iyi sonuçlar olarak belirlenmiş ve uygulanmıştır.

H₂ seçicigeçirgen Pd tabakasının üzeri, SO₂, H₂S gibi kükürtlü bileşiklerden zarar görmemesi amacıyla, bir metal organik çerçeve (MOF) türü olan UiO-66 tabakası ile kaplanmak istenmiştir. Bu işlem, UiO-66 kristallerinin doğrudan PYMM tabakası üzerinde büyütülmesi ile gerçekleştirilmiştir. UiO-66 kristallerinin büyütülmesi için Pd membran yüzeyinin kristal büyümesine uygun olacak şekilde şartlandırılması gerekmektedir. Bu şartlandırma işlemi için, i-propanol, H₂O₂, AcOH, Pd asetat ve BDC çözeltileri hazırlanılarak farklı deney setleri oluşturulmuştur. UiO-66 çözeltisi içindeki AcOH miktarı, Pd kaplı membranların şartlandırma çözeltisinde bekleme süresi ve UiO-66 çözeltisine bırakılma zamanları gibi parametreler değiştirilerek gözlemler yapılmıştır. Gözlemler sonucunda UiO-66 çözeltisi içindeki AcOH miktarının 1.4 ml/20 ml olarak bırakılması, Pd kaplı membranların çözelti hazırlandıktan sonra etüve konulmadan evvel çözelti kabına yerleştirilmesi gerektiği

sonucuna varılmıştır. Şartlandırma çözeltisi için ise kullanılan çözeltilerin tek başına yeterli gelmediği; Pd asetat ve BDC çözeltilerinin arka arkaya uygulandığı iki farklı şartlandırma yapılması gerektiği görülmüştür. FTIR analizleriyle desteklenen sonuçlarda Pd asetat çözeltisi ile yapılan şartlandırmanın Pd kaplama üzerinde asetat fonksiyonel grupları sağladığı, hemen sonrasında uygulanan BDC şartlandırmasının ise yüzeyde UiO-66 kristal piklerine benzer pikler oluşturmaya başladığı görülmüştür. Dolayısıyla yüzeydeki fonksiyonel grupların varlığının UiO-66 kaplama için çok önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

UiO-66 büyütme çalışmaları sonrasında elde edilen ilk numunelerde homojen olmayan yüzey görüntüleri elde edilmiş ve deneyler tekrar edilerek homojenlik sağlanmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak, membran yüzeylerinde homojen bir UiO-66 kaplamanın elde edilebilmesi için hassasiyet ile çalışılması gerektiği görülmüştür. UiO-66 kristalleri, şartlandırılan yüzeye tutunarak büyüyeceğinden bu yüzeylerle herhangi bir temas durumunda, temas bölgelerinde kristal büyümesinin gözlenmediği fark edilmiştir. Bu sebeple membran ile temas en aza indirecek şekilde çalışılmış, UiO-66 çözeltisi oluşabilecek kirliliklerden korunmuş ve şişe yükselti farkının oluşmayacağı düz bir zeminde bekletilmiştir. Gereken uygun fiziksel koşullar da sağlanmış olduğundan UiO-66 kaplamada yoğun ve homojen görüntü elde edilebilmiştir. Sonuçlar SEM görüntüleriyle de desteklenmiş, PYMM yüzeyinin tamamı homojen ve yoğun bir şekilde UiO-66 tanecikleriyle kaplanmıştır.

Tez çalışmaları kapsamında geliştirilen yöntemlerle Pd tabakasının üzeri, tabakayı kükürtlü bileşiklerden koruyacak UiO-66 ile istenen yoğunlukta ve homojenlikte kaplanmıştır. Elde edilen çift katmanlı membran yapısının kükürt dayanıklılığını ölçmek amacıyla Pd ve Pd-UiO-66 membranlar 2.5 bar basınç, 150°C sıcaklıkta SO₂ gazı ile temas içinde bırakılmıştır. Bu temas sonrasında Pd membranda yüzey bozulmaları meydana gelirken, Pd-UiO-66 membran yüzeyinde herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir. Sonuçlar SEM görüntüleri, XRD ve FTIR analiz sonuçları ile desteklenmiştir.

Bu çalışma kapsamında, hazırlanan membranlar için hidrojen geçirgenlik testi yapmak istenmiş ve gerekli test sistemi oluşturulmuştur. Fakat kullanılan α -Al₂O₃ destek malzemesinin membran performans test sisteminde kırılmasından dolayı test gerçekleştirilememiştir. Dayanıklı bir destek malzemesi kullanılarak, hazırlanan PYMM'nin geçirgenlik performansı test edilmeli ve geliştirilen Pd-UiO-66 çift

katmanlı membran performansı ile karşılaştırılmalıdır. Kükürtlü bileşik dayanıklılığı kazandırılmış PYMM'lerin hidrojen geçirgenlik performansında herhangi bir düşüş olmaması beklenmektedir. Gereken testlerin tamamlanması ve olumlu sonuçlanması halinde bu çalışma sayesinde literatüre ve endüstriye büyük bir kazanç sağlanmış olacaktır.





KAYNAKLAR

- [1] **Olah, G. A.** (2005). Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18), 2636–2639.
- [2] **Schlögl, R.** (2011). Chemistry's Role in Regenerative Energy. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(29), 6424–6426.
- [3] **Krantz, W. B., & Gunn, R. D.** (1983). Underground coal gasification: the state-of-the-art. *AIChE Symp. Ser.; (United States)*, 79.
- [4] **van der Laan, G. P., & Beenackers, A. A. C. M.** (2011). Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review.
- [5] **Dry, M. E.** (2002). The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today*, 71(3–4), 227–241.
- [6] **Dry, M. E.** (2004). Chemical concepts used for engineering purposes. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 152, 196–257.
- [7] **Liu, S. qin, Wang, Y. yuan, Zhao, K., & Yang, N.** (2009). Enhanced-hydrogen gas production through underground gasification of lignite. *Mining Science and Technology (China)*, 19(3), 389–394.
- [8] **Daggupati, S., Mandapati, R. N., Mahajani, S. M., Ganesh, A., Sapru, R. K., Sharma, R. K., & Aghalayam, P.** (2011). Laboratory studies on cavity growth and product gas composition in the context of underground coal gasification. *Energy*, 36(3), 1776–1784.
- [9] **Lanning, B. R., Ishteiwy, O., Way, J. D., Edlund, D., & Coulter, K.** (2009). Unsupported Palladium Alloy Membranes for the Production of Hydrogen. *Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications*, 203–219.
- [10] **Morreale, B., Ciferno, J., Howard, B., Ciocco, M., Marano, J., Iyoha, O., & Enick, R.** (2009). Gasification and Associated Degradation Mechanisms Applicable to Dense Metal Hydrogen Membranes. *Inorganic Membranes for Energy and Environmental Applications*, 173–201.
- [11] **O'Brien, C. P., Howard, B. H., Miller, J. B., Morreale, B. D., & Gellman, A. J.** (2010). Inhibition of hydrogen transport through Pd and Pd₄₇Cu₅₃ membranes by H₂S at 350 °C. *Journal of Membrane Science*, 349(1–2), 380–384.
- [12] **Guazzone, F., & Ma, Y. H.** (2008). Leak growth mechanism in composite Pd membranes prepared by the electroless deposition method. *AIChE Journal*, 54(2), 487–494.

- [13] **Adhikari, S., & Fernando, S.** (2006). Hydrogen Membrane Separation Techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(3), 875–881.
- [14] **Roa, F., Douglas Way, J., McCormick, R. L., & Paglieri, S. N.** (2003). Preparation and characterization of Pd–Cu composite membranes for hydrogen separation. *Chemical Engineering Journal*, 93(1), 11–22.
- [15] **Britt, D., Tranchemontagne, D., & Yaghi, O. M.** (2008). Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(33), 11623–11627.
- [16] **Hamon, L., Serre, C., Devic, T., Loiseau, T., Millange, F., Férey, G., & de Weireld, G.** (2009). Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 131(25), 8775–8777.
- [17] **Petit, C., Mendoza, B., & Bandoz, T. J.** (2010). Hydrogen Sulfide Adsorption on MOFs and MOF/Graphite Oxide Composites. *ChemPhysChem*, 11(17), 3678–3684.
- [18] **Khan, N. A., Hasan, Z., & Jhung, S. H.** (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 244–245, 444–456.
- [19] **Hamon, L., Leclerc, H., Ghoufi, A., Oliviero, L., Travert, A., Lavalley, J. C., Devic, T., Serre, C., Férey, G., de Weireld, G., Vimont, A., & Maurin, G.** (2011). Molecular insight into the adsorption of H₂S in the flexible MIL-53(Cr) and rigid MIL-47(V) MOFs: Infrared spectroscopy combined to molecular simulations. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(5), 2047–2056.
- [20] **Heymans, N., Vaesen, S., & de Weireld, G.** (2012). A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53 (Al). *Microporous and Mesoporous Materials*, 154, 93–99.
- [21] **Yang, Q., Vaesen, S., Vishnuvarthan, M., Ragon, F., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., de Weireld, G., & Maurin, G.** (2012). Probing the adsorption performance of the hybrid porous MIL-68(Al): a synergic combination of experimental and modelling tools. *Journal of Materials Chemistry*, 22(20), 10210–10220.
- [22] **Barea, E., Montoro, C., & Navarro, J. A. R.** (2014). Toxic gas removal – metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5419–5430.
- [23] **Wang, S., Wu, D., Huang, H., Yang, Q., Tong, M., Liu, D., & Zhong, C.** (2015). Computational exploration of H₂S/CH₄ mixture separation using acid-functionalized UiO-66(Zr) membrane and composites. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(8), 1291–1299.
- [24] **Li, Z., Liao, F., Jiang, F., Liu, B., Ban, S., Chen, G., Sun, C., Xiao, P., & Sun, Y.** (2016). Capture of H₂S and SO₂ from trace sulfur containing gas

- mixture by functionalized UiO-66(Zr) materials: A molecular simulation study. *Fluid Phase Equilibria*, 427, 259–267.
- [25] **Li, J. R., Sculley, J., & Zhou, H. C.** (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chemical Reviews*, 112(2), 869–932.
- [26] **Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., & Yaghi, O. M.** (2008). Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron*, 64(36), 8553–8557.
- [27] **Winarta, J., Shan, B., McIntyre, S. M., Ye, L., Wang, C., Liu, J., & Mu, B.** (2019). A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design*, 20(2), 1347–1362.
- [28] **Feng, W., Wang, Q., Zhu, X., Kong, Q., Wu, J., & Tu, P.** (2018). Influence of Hydrogen Sulfide and Redox Reactions on the Surface Properties and Hydrogen Permeability of Pd Membranes. *Energies*, 11(5), 1127.
- [29] **Ogden, J. M.** (1999). Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. *Annual Review of Energy and the Environment*, 24(1), 227–279.
- [30] **Rahimpour, M. R., Samimi, F., Babapoor, A., Tohidian, T., & Mohebi, S.** (2017). Palladium membranes applications in reaction systems for hydrogen separation and purification: A review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 121, 24–49.
- [31] **Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y.** (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244–260.
- [32] **Ockwig, N. W., & Nenoff, T. M.** (2007). Membranes for hydrogen separation. *Chemical Reviews*, 107(10), 4078–4110.
- [33] **Sircar, S., & Golden, T. C.** (2000). Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. *Separation Science and Technology*, 35(5), 667–687.
- [34] **Hinchliffe, A. B., & Porter, K. E.** (2000). A comparison of membrane separation and distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, 78(2), 255–268.
- [35] **Nayebossadri, S., Speight, J. D., & Book, D.** (2019). Hydrogen separation from blended natural gas and hydrogen by Pd-based membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(55), 29092–29099.
- [36] **Cardoso, S. P., Azenha, I. S., Lin, Z., Portugal, I., Rodrigues, A. E., & Silva, C. M.** (n.d.). *Separation & Purification Reviews Inorganic Membranes for Hydrogen Separation*.
- [37] **Lewis, J.** (2018). Gas separation membranes: polymeric and inorganic by AF Ismail, KC Khulbe, and T. Matsuura. *Chemical Engineering Education*, 52(3), 223–223.
- [38] **Pandey, P., & Chauhan, R. S.** (2001). Membranes for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 26(6), 853–893.
- [39] **Pal, N., Agarwal, M., Maheshwari, K., & Solanki, Y. S.** (2020). A review on types, fabrication and support material of hydrogen separation membrane. *Materials Today: Proceedings*, 28, 1386–1391.

- [40] **Pal, N., & Agarwal, M.** (2021). Advances in materials process and separation mechanism of the membrane towards hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(53), 27062–27087.
- [41] **Yun, S., & Ted Oyama, S.** (2011). Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. *Journal of Membrane Science*, 375(1–2), 28–45.
- [42] **Collins, J. P., Schwartz, R. W., Sehgal, R., Ward, T. L., Brinker, C. J., Hagen, G. P., & Udovich, C. A.** (1996). Catalytic Dehydrogenation of Propane in Hydrogen Permselective Membrane Reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(12), 4398–4405.
- [43] **Ohira, K., Sakamoto, Y., & Flanagan, T. B.** (1996). Thermodynamic properties for solution of hydrogen in Pd-Ag-Ni ternary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 236(1–2), 42–49.
- [44] **Fernandez, E., Helmi, A., Medrano, J. A., Coenen, K., Arratibel, A., Melendez, J., de Nooijer, N. C. A., Spallina, V., Viviente, J. L., Zuñiga, J., van Sint Annaland, M., Pacheco Tanaka, D. A., & Gallucci, F.** (2017). Palladium based membranes and membrane reactors for hydrogen production and purification: An overview of research activities at Tecnalia and TU/e. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19), 13763–13776.
- [45] **Gumuslu, G., Kondratyuk, P., Boes, J. R., Morreale, B., Miller, J. B., Kitchin, J. R., & Gellman, A. J.** (2015). Correlation of electronic structure with catalytic activity: H₂-D₂ exchange across Cu_xPd_{1-x} composition space. *ACS Catalysis*, 5(5), 3137–3147.
- [46] **Dong, W., Kresse, G., & Hafner, J.** (1997). Dissociative adsorption of H₂ on the Pd(111) surface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 119(1–3), 69–76.
- [47] **Cattania, M. G., Penka, V., Behm, R. J., Christmann, K., & Ertl, G.** (1983). Interaction of hydrogen with a palladium (110) surface. *Surface Science*, 126(1–3), 382–391.
- [48] **Morreale, B. D., Ciocco, M. v., Enick, R. M., Morsi, B. I., Howard, B. H., Cugini, A. v., & Rothenberger, K. S.** (2003). The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 212(1–2), 87–97.
- [49] **Morreale, B. D.** (2007). *The influence of H₂S on palladium and palladium-copper alloy membranes* (Doctoral dissertation, University of Pittsburgh).
- [50] **Kulprathipanja, A., Alptekin, G. O., Falconer, J. L., & Way, J. D.** (2005). Pd and Pd–Cu membranes: inhibition of H₂ permeation by H₂S. *Journal of Membrane Science*, 254(1–2), 49–62.
- [51] **Morreale, B. D., Howard, B. H., Iyoha, O., Enick, R. M., Chen, L., & Sholl, D. S.** (2007). Experimental and Computational Prediction of the Hydrogen Transport Properties of Pd₄S. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(19), 6313–6319.

- [52] **O'Brien, C. P.** (2011). *Sulfur Poisoning of Palladium and Palladium Copper Alloy Hydrogen Separation Membranes* (Doctoral dissertation, Carnegie Mellon University).
- [53] **Chen, C. H., & Ma, Y. H.** (2010). The effect of H₂S on the performance of Pd and Pd/Au composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 362(1–2), 535–544.
- [54] **Braun, F., Miller, J. B., Gellman, A. J., Tarditi, A. M., Fleutot, B., Kondratyuk, P., & Cornaglia, L. M.** (2012). PdAgAu alloy with high resistance to corrosion by H₂S. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23), 18547–18555.
- [55] **Tarditi, A. M., Imhoff, C., Braun, F., Miller, J. B., Gellman, A. J., & Cornaglia, L.** (2015). PdCuAu ternary alloy membranes: Hydrogen permeation properties in the presence of H₂S. *Journal of Membrane Science*, 479, 246–255.
- [56] **Nayebossadri, S., Speight, J. D., & Book, D.** (2017). Pd-Cu-M (M = Y, Ti, Zr, V, Nb, and Ni) alloys for the hydrogen separation membrane. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(3), 2650–2661.
- [57] **Smet, E., Lens, P., & van Langenhove, H.** (1998). Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(1), 89–117.
- [58] **Jensen, A. B., & Webb, C.** (1995). Treatment of H₂S-containing gases: A review of microbiological alternatives. *Enzyme and Microbial Technology*, 17(1), 2–10.
- [59] **Zare Aliabad, H., & Mirzaei, S.** (2009). Removal of CO₂ and H₂S using aqueous alkanolamine solutions. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 49(1), 194–203.
- [60] **Khabazipour, M., & Anbia, M.** (2019). Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Porous Materials: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(49), 22133–22164.
- [61] **Mohanty, A., Jaihindh, D. P., Fu, Y. P., Senanayak, S. P., Mende, L. S., & Ramadoss, A.** (2021). An extensive review on three dimension architectural Metal-Organic Frameworks towards supercapacitor application. *Journal of Power Sources*, 488, 229444.
- [62] **Genesio, G., Maynadié, J., Carboni, M., & Meyer, D.** (2018). Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates (ITO or FTO). *New Journal of Chemistry*, 42(4), 2351–2363.
- [63] **McGuire, C. v., & Forgan, R. S.** (2015). The surface chemistry of metal–organic frameworks. *Chemical Communications*, 51(25), 5199–5217.
- [64] **Soni, S., Bajpai, P. K., & Arora, C.** (2020). A review on metal-organic framework: Synthesis, properties and application. *Characterization and Application of Nanomaterials*, 3(2), 87–106.
- [65] **Butova, V. v, Soldatov, M. A., Guda, A. A., Lomachenko, K. A., & Lamberti, C.** (2016). Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, 85(3), 280–307.

- [66] Moosavi, S. M., Nandy, A., Jablonka, K. M., Ongari, D., Janet, J. P., Boyd, P. G., Lee, Y., Smit, B., & Kulik, H. J. (2020). Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem. *Nature Communications*, 11(1), 1–10.
- [67] Saeed, T., Naeem, A., Ud Din, I., Alotaibi, M. A., Alharthi, A. I., Wali Khan, I., Huma Khan, N., & Malik, T. (2020). Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants. *Microchemical Journal*, 159, 105579.
- [68] Safaei, M., Foroughi, M. M., Ebrahimpoor, N., Jahani, S., Omid, A., & Khatami, M. (2019). A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 401–425.
- [69] Sun, B., Tan, H., Liu, S., Lyu, S., Zhang, X., Zhang, Y., Li, J., & Wang, L. (2019). Novel Cobalt Catalysts Supported on Metal–Organic Frameworks MIL-53(Al) for the Fischer–Tropsch Synthesis. *Energy Technology*, 7(4).
- [70] Wang, Z., Liu, J., Grosjean, S., Wagner, D., Guo, W., Gu, Z., Heinke, L., Gliemann, H., Bräse, S., & Wöll, C. (2015). Monolithic, Crystalline MOF Coating: An Excellent Patterning and Photoresist Material. *ChemNanoMat*, 1(5), 338–345.
- [71] Li, Y. A., Yang, F., Liu, Z. C., Liu, Q. K., & Dong, Y. bin. (2014). A porous Cd(ii)-MOF-coated quartz fiber for solid-phase microextraction of BTEX. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(34), 13868–13872.
- [72] Li, Q. L., Wang, X., Chen, X. F., Wang, M. L., & Zhao, R. S. (2015). In situ hydrothermal growth of ytterbium-based metal–organic framework on stainless steel wire for solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1415, 11–19.
- [73] Wang, C., Tadepalli, S., Luan, J., Liu, K.-K., Morrissey, J. J., Kharasch, E. D., Naik, R. R., Singamaneni, S., Wang, C., Tadepalli, S., Luan, J., Liu, K., Singamaneni, S., Morrissey, J. J., & Kharasch, E. D. (2017). Metal-Organic Framework as a Protective Coating for Biodiagnostic Chips. *Advanced Materials*, 29(7), 1604433.
- [74] Meng, J., Liu, X., Niu, C., Pang, Q., Li, J., Liu, F., Liu, Z., & Mai, L. (2020). Advances in metal–organic framework coatings: versatile synthesis and broad applications. *Chemical Society Reviews*, 49(10), 3142–3186.
- [75] Khanjani, S., & Morsali, A. (2014). Ultrasound-promoted coating of MOF-5 on silk fiber and study of adsorptive removal and recovery of hazardous anionic dye “congo red.” *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(4), 1424–1429.
- [76] Zhang, C., Zhao, Y., Li, Y., Zhang, X., Chi, L., & Lu, G. (2016). Defect-Controlled Preparation of UiO-66 Metal–Organic Framework Thin Films with Molecular Sieving Capability. *Chemistry – An Asian Journal*, 11(2), 207–210.

- [77] **Winarta, J., Shan, B., McIntyre, S. M., Ye, L., Wang, C., Liu, J., & Mu, B.** (2020). A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal-Organic Framework. *Crystal Growth and Design*, 20(2), 1347–1362.
- [78] **Wu, H., Chua, Y. S., Krungleviciute, V., Tyagi, M., Chen, P., Yildirim, T., & Zhou, W.** (2013). Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 135(28), 10525–10532.
- [79] **Ghosh, P., Colón, Y. J., & Snurr, R. Q.** (2014). Water adsorption in UiO-66: the importance of defects. *Chemical Communications*, 50(77), 11329–11331.
- [80] **Liu, X.** (2019). Metal-organic framework UiO-66 membranes. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 2019 14:2, 14(2), 216–232.
- [81] **Dhakshinamoorthy, A., Santiago-Portillo, A., Asiri, A. M., & Garcia, H.** (2019). Engineering UiO-66 Metal Organic Framework for Heterogeneous Catalysis. *ChemCatChem*, 11(3), 899–923.
- [82] **Peterson, G. W., Mahle, J. J., Ared, J., Decoste, B., Gordon, O., & Rossin, J. A.** (2016). Extraordinary NO₂ Removal by the Metal–Organic Framework UiO-66-NH₂. *Angewandte Chemie*, 128(21), 6343–6346.
- [83] **Zhang, X. F., Wang, Z., Feng, Y., Zhong, Y., Liao, J., Wang, Y., & Yao, J.** (2018). Adsorptive desulfurization from the model fuels by functionalized UiO-66(Zr). *Fuel*, 234, 256–262.
- [84] **Shacham-Diamand, Y., Osaka, T., Okinaka, Y., Sugiyama, A., & Dubin, V.** (2015). 30 years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems. *Microelectronic Engineering*, 132, 35–45.
- [85] **Cheng, Y. S., & Yeung, K. L.** (2001). Effects of electroless plating chemistry on the synthesis of palladium membranes. *Journal of Membrane Science*, 182(1–2), 195–203.
- [86] **Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R.** (2019). How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97–118.
- [87] **Peters, T. A., Stange, M., Veenstra, P., Nijmeijer, A., & Bredesen, R.** (2016). The performance of Pd–Ag alloy membrane films under exposure to trace amounts of H₂S. *Journal of Membrane Science*, 499, 105–115.
- [88] **Pomerantz, N., & Yi Hua, M.** (2009). Effect of H₂S on the performance and long-term stability of Pd/Cu membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(8), 4030–4039.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Sevgi KALKAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2019, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2022, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2017; TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi-Laboratuvar Stajı
- 2017; FARPLAS-ArGe-Laboratuvar Stajı
- 2019; AKÇANSA-Üretim Stajı
- 2019-Halen; İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi

TEZDEN TÜRETİLEN SUNUMLAR:

- **Kalkan S., Gümüslü G. G.**, 2021. Hidrojen saflaştırmak için sülfüre dayanıklı Pd bazlı yoğun metalik membran geliştirilmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği 2. Lisansüstü Sempozyumu*, Nisan 30, 2021 İstanbul, Türkiye.
- **Kalkan S., Gümüslü G. G.**, 2022. Development of Pd-based dense metallic membrane with sulfur resistant mof coated for hydrogen separation. *WHEC-2022 23rd World Hydrogen Energy Conference*, 26-30 Haziran, 2022, İstanbul, Türkiye.