

**Polimer/MOF ve polimer/MOF/uyumlaştırıcıdan oluşan ikili ve
üçlü karışık matrisli membranların gaz ayırım performansları**

Proje No: 111M400

Prof.Dr.Levent YILMAZ
Nilay KESER

AĐUSTOS 2012
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu projede öncelikle oda sıcaklığında 1 saatlik karıştırma yöntemi ile ZIF-8 kristalleri sentezlenmiştir. Sentezlenen kristaller, X-ışını kırınımı, tarama elektron mikroskobu, tanecik boyu dağılımı, N₂ adsorpsiyonu ölçümleri ile karakterize edilmiştir. ZIF-8' in kullanıldığı karışık matrisli membranlar çözücü buharlaştırma yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Polimer ile ZIF-8 arasındaki uyumu arttırması amaçlanarak düşük molekül ağırlıklı üçüncü bir malzeme kullanılmıştır. Membranların morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelenirken, gaz ayırım özellikleri de H₂, CO₂ ve CH₄ gazları kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca membranların yüksek besleme basınçlarındaki performanslarını incelemek amacıyla tüm gaz geçirgenlik deneyleri 3, 6, 8,10 ve 12 barda tekrarlanmıştır.

Proje kapsamında Nilay Keser'in "MOF içeren ikili ve üçlü gaz ayırım membranların geliştirilmesi ve performanslarının incelenmesi" isimli yüksek lisans tez çalışması yürütülmektedir. Proje Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir (Proje no: 111M400).

ÖZET

Polimer/MOF ve polimer/MOF/uyumlaştırıcıdan oluşan ikili ve üçlü karışık matrisli membranların gaz ayırım performansları

Membranlı ayırma, gaz ayrıştırma süreçlerinde gün geçtikçe daha çok kullanılan bir yöntemdir. Karışık matrisli membranlar sürekli polimer faz ile içine homojen olarak dağılmış gözenekli katının birleşmesiyle oluşur (Mulder,1996). Son yıllarda karışık matrisli membranlar ticarileşme potansiyelleri ve polimerlerle inorganik materyallerin avantajlarını birleştirip sinerji yaratmaları nedeniyle akademik anlamda büyük önem kazanmıştır (Mulder,1996). Bu çalışmada polimer olarak polietersülfon (PES), gözenekli katı olarak literatürde son yıllarda çok önem kazanan metal organik kafesler (MOF) kullanılmıştır. MOF türü olarak ZIF-8 seçilmiştir. MOF'lar ayarlanabilir gözenek büyüklüğü, yüksek gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve seçici gaz adsorpsiyon potansiyeli gibi özelliklerinden dolayı membran malzemesi olarak umut veren malzemelerdir (Adams,2010). Proje kapsamında kullanılacak PES ve ZIF-8 arasında oluşabilecek uyumsuzlukların giderilmesi için grubumuzun önceki çalışmalarında önerildiği gibi uyumlaştırıcı olarak düşük molekül ağırlıklı 2-hidroksi 5-metilanolin (HMA) kullanılmıştır (Perez,2009).

Proje kapsamında dolgu maddesi miktarının membran performansı üzerine etkisini incelemek amacıyla membran formulasyonuna katılan ZIF-8 kristallerinin miktarı kütlece %10 ile %60 arasında değiştirildi. Aynı zamanda üçüncü bileşen olarak kullanılan HMA'nın miktarı da (ağırlıkça %1 ile %10 arasında) bir parametre olarak incelendi. Hazırlanan membranların gaz aktarım performansları ile ilgili bilgi edinebilmek için H₂, CO₂ ve CH₄ gazları ile 3 bar besleme basıncında tekli gaz ölçümleri yapılırken, bazı membranlarda besleme basıncının gaz aktarımına etkisini incelemek amacıyla tekli deneyler 3, 6, 8, 10 ve 12 bar besleme basıncında tekrar edilmiştir. Ayrıca seçilen üç membranda CO₂/CH₄ gaz çifti için ikili gaz deneyleri yürütülerek, membranların gaz karışımlarını ayırmadaki performansı incelenmiştir.

Diğer yanda sentezlenen tüm membranların morfolojik yapıları SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), TGA (Termogravimetrik Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) gibi yöntemlerle analiz edilerek incelendi.

Anahtar Kelimeler: gaz ayırımı, karışık matrisli membran, küçük moleküler ağırlıklı uyumlaştırıcı

ABSTRACT

Gas separation performances of the binary (PES/MOF) and ternary (PES/MOF/additive) mixed matrix membranes

Membrane separation is the most widely used separation technique nowadays. Mixed matrix membranes are formed by the incorporation of nanoporous molecular sieves into polymeric membranes. MMMs have gained importance in academic areas because they combine the desirable properties of the polymers and the inorganic materials and they have a very big potential in commercial usage (Mulder,1996). In this project polyethersulfone (PES) was used as polymeric material, and one type of metal organic framework (MOF) was used as porous filler material that has been attracted very much attention in literature nowadays. MOFs are very promising adsorbents with tunable pore size, large pore volume, high specific surface area, high and selective gas adsorption capacities (Adams,2010). Combination of an inorganic cluster and an organic bridge in their structure makes them good candidates for membrane applications in the aspect of compatibility (Perez,2009). The proposed MOF type is ZIF-8. Also to increase the compatibility between the PES and ZIF-8, a low molecular weight material, 2-hydroxy 5-methyl aniline (HMA), was used as a third component in membrane formulation.

In order to investigate the effect of ZIF-8 loading on the membrane performance, different types of membranes were prepared with varying amounts of ZIF-8 between 10-60% (w/w). Moreover, ternary mixed matrix membranes were synthesized consisting of different amounts of ZIF-8 between 10-30% (w/w) and HMA 1-10% (w/w). Gas transport properties of the membranes were investigated by single gas permeation experiments of H₂, CO₂ and CH₄ at 3 bar feed pressure and binary gas permeation experiments of CO₂/CH₄ pair. Also in order to investigate the effect of feed pressure on the gas transport properties of the membranes, single gas experiments were conducted on 3, 6, 8, 10 and 12 bar feed pressures. Moreover the morphology and thermal characteristics of the membranes were characterized by scanning

electron microscopy (FEI Quanta-400 F), thermal gravimetric analysis (Shimadzu DTG-60H), differential scanning calorimetry (Shimadzu DSC60) analysis.

Keywords: gas separation, mixed matrix membranes, MOF synthesis, low molecular weight additives

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
ÇİZELGELER LİSTESİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. YAZIN TARAMASI	3
2.1.Membranlı Ayrım Süreçleri.....	3
2.2.Metal Organik Kafesler (MOF).....	5
2.3.MOF İçeren Karışık Matrisli Membranlar.....	6
2.3.1 Karışık Matrisli Membranlarda Görülen Morfolojik Problemler.....	8
2.4.Üçlü Karışık Matrisli Membranlar.....	10
2.5.ZIF-8'in Gaz Adsorpsiyon Özellikleri.....	11
2.6.Gaz Karışımlarının Ayrımı.....	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	14
3.1.ZIF-8 Sentezi ve Karakterizasyonu.....	14
3.2.İkili ve Üçlü Karışık Matrisli Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	15
3.3.İkili ve Üçlü Membranların Gaz Geçirgenlik Analizleri.....	19
3.4.İkili ve Üçlü Membranların Yüksek Basınç ve İkili Gaz Geçirgenlik Analizleri.....	20
3.5 Geçirgenlik ve Seçicilik Hesapları.....	23
3.5.1 Tekli gaz geçirgenliği ve ideal seçicilik hesabı.....	23
3.5.2 İkili gaz geçirgenliği ve seçicilik faktörü hesabı.....	25
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	26
4.1 ZIF-8 Sentezi ve Karakterizasyonu.....	26
4.2 İkili Membranların Tek Gaz Geçirgenlik Sonuçları ve Karakterizasyonu.....	30
4.3 Üçlü Membranların Tek Gaz Geçirgenlik Sonuçları ve Karakterizasyonu.....	39
4.4 Yüksek Basınç Deneylerinin Sonuçları.....	51
4.4.1 Maxwell Model.....	61
4.5 İkili Gaz Deneylerinin Sonuçları.....	65
4.6 Değerlendirme.....	67
5. SONUÇLAR	68
KAYNAKLAR	69
EKLER	76
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU	84

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: Karbon dioksit/metan ayırımı için Robeson grafiği temsili gösterimi.....	4
Şekil 2.2: MOF'ların oluşumunun şematik gösterimi.....	5
52.3: ZIF-8 yapısı	6
Şekil 2.4: Karışık Matrisli Membranlarda Gaz Aktarım Özellikleri ile Morfoloji Arasındaki İlişkinin Özeti	9
Şekil 2.5: ZIF-8' e ait farklı basınç ve sıcaklık aralıklarındaki H ₂ (sol) ve CH ₄ (sağ) adsorpsiyon eğrileri.....	12
Şekil 3.1: PES/ZIF-8 şeklindeki ikili membranların hazırlanma prosedürü	17
Şekil 3.2: PES/ZIF-8/HMA şeklindeki üçlü membranların hazırlanma prosedürü	18
Şekil 3.3: Tekli Gaz Geçirgenlik Deneş Düzenegİ.....	19
Şekil 3.4: Yüksek Basınç ve İkili Gaz Deneş Düzenegİ.....	21
Şekil 3.5: H ₂ gazının PES/ZIF-8 (%20) membrandan geçerken kaydedilmiş zamana karşı basınç verisi.....	24
Şekil 4.1: ZIF-8 Kristalinin X-ışını kırınımı.....	26
Şekil 4.2: ZIF-8 Kristalinin FTIR spektrumu.....	27
Şekil 4.3: ZIF-8 Kristalinin Termogravimetrik Analiz Sonucu.....	27
Şekil 4.4: ZIF-8 Kristalinin N ₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	28
Şekil 4.5: (a) ZIF-8 kristaline ait SEM görüntüsü; (b) ZIF-8 kristaline ait parçacık boyutu dağılımı.....	29
Şekil 4.6: ZIF-8 kristallerine ait TEM görüntüsü.....	29
Şekil 4.7: Membrandaki ZIF-8 miktarının geçirgenlik değeri üzerine etkisi.....	31
Şekil 4.8: Membrandaki ZIF-8 miktarının ideal seçicilik değeri üzerine etkisi.....	32
Şekil 4.9: H ₂ /CO ₂ ,CO ₂ /CH ₄ ve H ₂ /CH ₄ gaz çiftleri için çizilmiş Robeson üst eğri çizgileri...33	
Şekil 4.10: İkili membranların SEM mikrografları; (a) PES/ZIF-8 (%10), (b) PES/ZIF-8 (%30), (c) ve (d) PES/ZIF-8 (%20).....	34
Şekil 4.11: Ağırlıkça %10, %20 ve %30 ZIF-8 içeren ikili membranların TGA termogramları.....	35
Şekil 4.12: Ağırlıkça %10, %20 ve %30 ZIF-8 içeren ikili membranların TGA termogramları.....	36
Şekil 4.13 Ağırlıkça %40, %50 ve %60 ZIF-8 içeren ikili membranların TGA termogramları.....	37
Şekil 4.14: PES/ZIF-8 (%10)/HMA (%X) membranında HMA miktarı ile geçirgenliklerin değışimi.....	40
Şekil 4.15: PES/ZIF-8 (%10)/HMA (%X) membranında HMA miktarı ile ideal seçiciliklerin değışimi.....	41
Şekil 4.16: İkili ve üçlü membranların H ₂ /CH ₄ gaz çifti için çizilmiş Robeson üst eğri üzerinde gösterimi.....	42
Şekil 4.17: PES/ZIF-8 (%20)/HMA (%X) membranında HMA miktarı ile geçirgenliklerin değışimi.....	43

Şekil 4.18: PES/ZIF-8 (%20)/HMA (%X) membranında HMA miktarı ile ideal seçiciliklerin değişimi.....	43
Şekil 4.19: İkili ve üçlü membranların H ₂ /CH ₄ gaz çifti için çizilmiş Robeson üst eğrisi üzerinde gösterimi.....	44
Şekil 4.20: PES/ZIF-8 (%30)/HMA (%X) membranında HMA miktarı ile ideal seçiciliklerin değişimi.....	45
Şekil 4.21: Ağırlıkça %10 ve %20 ZIF-8 içeren üçlü membranların SEM mikrografları; (a) PES/ZIF-8 (%10)/HMA (%2), (b) PES/ZIF-8 (%10)/HMA (%4), (c) PES/ZIF-8 (%20)/HMA (%4), (d) PES/ZIF-8 (%20)/HMA (%7).....	46
Şekil 4.22: Ağırlıkça %30 ZIF-8 içeren üçlü membranların SEM mikrografları; (a) PES/ZIF-8 (%30)/HMA (%1), (b) PES/ZIF-8 (%30)/HMA (%2), (c) PES/ZIF-8 (%30)/HMA (%4), (d) PES/ZIF-8 (%30)/HMA (%10).....	47
Şekil 4.23: Ağırlıkça %10 ve %20 ZIF-8 içeren üçlü membranların TGA termogramları.....	48
Şekil 4.24: Ağırlıkça %30 ZIF-8 içeren üçlü membranların TGA termogramları.....	49
Şekil 4.25 PES membranda besleme basıncı ile değişen CO ₂ and CH ₄ geçirgenlikleri.....	52
Şekil 4.26 Besleme basıncının farklı membranların H ₂ , CO ₂ ve CH ₄ geçirgenlikleri üzerindeki etkisi.....	56
Şekil 4.27 Besleme basıncının farklı ikili membranların H ₂ /CO ₂ , CO ₂ /CH ₄ and H ₂ /CH ₄ ideal seçicilikleri üzerindeki etkisi.....	57
Şekil 4.28 Besleme basıncının farklı üçlü membranların H ₂ , CO ₂ ve CH ₄ geçirgenlikleri üzerindeki etkisi.....	59
Şekil 4.29 Besleme basıncının farklı üçlü membranların H ₂ /CO ₂ , CO ₂ /CH ₄ and H ₂ /CH ₄ ideal seçicilikleri üzerindeki etkisi.....	60
Şekil 4.30 PES/ZIF-8 (%10) membranının basınçla değişen geçirgenlik sonuçlarının Maxwell model tahminleri ile karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.31 PES/ZIF-8 (%10) membranının basınçla değişen geçirgenlik sonuçlarının Maxwell model tahminleri ile karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.32 PES/ZIF-8 (%10)/HMA (%4) membranının basınçla değişen geçirgenlik sonuçlarının Maxwell model tahminleri ile karşılaştırılması.....	64
Şekil 4.33 PES/ZIF-8 (%20)/HMA (%4) membranının basınçla değişen geçirgenlik sonuçlarının Maxwell model tahminleri ile karşılaştırılması.....	64

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1: Farklı MOF çeşitlerinin gaz adsorpsiyon kapasiteleri	11
Çizelge 3.1: Hazırlanan ikili ve üçlü membranların kompozisyonları.....	16
Çizelge 3.2: Yüksek basınç ve ikili gaz deneylerinde kullanılan membran kompozisyonları...	22
Çizelge 3.3: Gaz kromatografisinin çalışma şartları.....	23
Çizelge 4.1: İkili membranların farklı sıcaklık aralıklarında hesaplanan ağırlık kayıpları.....	37
Çizelge 4.2: İkili membranların camsı geçiş sıcaklıkları.....	40
Çizelge 4.3: Kullanılan gazların kinetik çapları.....	42
Çizelge 4.4: Üçlü membranların farklı sıcaklık aralıklarında hesaplanan ağırlık kayıpları.....	50
Çizelge 4.5 Üçlü membranların camsı geçiş sıcaklıkları.....	51
Çizelge 4.6 Membranların besleme basıncına göre değişen gaz geçirgenlik performansları...	53
Çizelge 4.7: Besleme basıncının 3 bardan 12 bara yükseltilmesi ile ideal seçicilik değerlerinde gözlenen artış oranları.....	55
Çizelge 4.8: Besleme basıncının 3 bardan 12 bara yükseltilmesi ile ideal seçicilik değerlerinde gözlenen artış oranları.....	58
Çizelge 4.9: Farklı kompozisyonda membranların ideal seçicilikleri ve seçicilik faktörleri.....	65
Çizelge 4.10: Farklı kompozisyonda membranların tekli ve ikili gaz geçirgenlikleri.....	66

1. GİRİŞ

Ayırma işlemleri kimya sanayiinde yaygın olarak kullanılan ancak enerji tüketimi çok fazla olan süreçlerdir. Endüstride, havadan O₂ ve N₂ gazının ayrılması, amonyak üretiminde H₂ gazının geri kazanılması, doğalgazdan istenmeyen bazı gazların uzaklaştırılması gibi yüksek maliyetlere sahip gaz ayırma prosesleri kullanılmaktadır. Membran ayırma işlemlerinin düşük enerji tüketimi, düşük maliyet, üretim ve kullanım basitliği gibi özellikleri bu yöntemlerin ayırma teknolojileri arasında önemli hale gelmesine sebep olmuştur (Mulder,1996). Bir membranda bulunması gereken özellikler yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenliktir. Geçirgenlik değerinin yüksek olması membran alanını ve yatırım maliyetini düşürmeyi sağlar. Seçiciliğin yüksek olması beraberinde yüksek ürün saflığı ve düşük işletme maliyeti gibi avantajları getirmektedir.

Gaz ayırma membranlarının yapımında günümüzde en yaygın olarak polimer malzemeler kullanılmaktadır. Robeson (1991), çeşitli polimerlerin geçirgenlik verilerini grafiğe geçirerek geçirgenlik/seçicilik ilişkisini koyan grafikler elde etmiştir. Bu çalışma, yüksek seçicilik gösteren polimerik malzemelerin düşük seçiciliklere sahip oldukları, yüksek seçiciliklere sahip polimerik membranların ise düşük geçirgenlik değerlerine sahip olduklarını ortaya koymuştur. Karbon moleküler elekler, zeolitler, metal organik kafeslerin (MOF) seçicilik/geçirgenlik performansları ile ticari olarak önemli malzemeler olmalarına rağmen, bu malzemelerden tek parça halinde ve geniş yüzey alanına sahip membranlar hazırlanması kolay değildir. Bu iki malzemenin iç içe geçmiş halde kompozit bir yapı oluşturulması ile elde edilen “karışık matrisli membranlar” yüksek geçirgenlik ve seçiciliklerinin yanı sıra gelişmiş fiziksel özellikleri nedeniyle son yıllarda üzerinde çok çalışılan bir yapı olmuştur (Mulder,1996; Adams,2010; Perez,2009; Sadeghi,2009; Chung,2007; Aroon,2010; Battal,1995; Çakal,2009).

Karışık matrisli membran formülasyonunda kullanılma potansiyeline sahip Metal Organik Kafes (MOF) malzemeleri konusundaki çalışmalar 1998 yılından beri yaygınlaşarak devam etmektedir. Bu malzemeler oldukça fazla gözenek hacmine sahip, kristal yapıları zeolite benzeyen ancak organik temelli kristallerdir. MOF’ları meydana getiren moleküler bağların sağlamlığı, MOF’lara geometrik ve kristal olarak iyi bir şekilde tarif edilebilme özelliği sağlamaktadır. Birçok MOF yapısı, gözeneklerin içine giren misafir moleküllerin tahliye edilebilmesine dayanacak kadar kuvvetlidir (Venna,2010). Zeolitik Imidazolat

Kafesler MOF' ların bir alt sınıfını oluşturmakta olup, bu çalışmada kullanılan ZIF-8 bu sınıfa dâhildir. ZIF' ler, zeolitlerin ve MOF' ların mikro gözenekli yapı, yüksek yüzey alanı, ısı ve kimyasal kararlılık gibi aranan özelliklerinin birarada bulundurması dolayısıyla gaz ayırma süreçlerinde kullanılmaya ideal adaylardır. Ayrıca ZIF-8' in özellikle yüksek basınçlarda CO₂ gazına olan yüksek seçici adsorpsiyon kapasitesi onun bu çalışmada tercih edilmesinin en önemli sebeplerindendir. Literatürde çeşitli MOF malzemeleri kullanılarak hazırlanan yüksek performanslı karışık matrisli membran örnekleri bulunmaktadır.

Balkus ve diğerleri, MOF-5/Matrimid karışık matrisli membranların gaz ayırma performanslarını incelemiştir. Çalışmada matrimid-5218 (5(6)-amino-1-(4'aminofenil)-1,3,-trimetilindan) kullanılmıştır. Gaz geçirgenliklerinde, saf matrimid membrana göre %120 ye varan artışlar sağlamışlardır. Bu çalışmada kütlece % 10-30 MOF-5 nano kristalleri içeren membranlar hazırlanmıştır. % 30 MOF içeren membranda gaz geçirgenliklerinde çok önemli artışlar gözlemlenmiştir. Örneğin, metan gazının saf matrimid membrandaki geçirgenliği 0,22 barrers, % 10 MOF-5 içeren membranda 0,22 barrers, % 20 MOF-5 içeren membranda 0,34 barrers ve % 30 MOF-5 içeren membranda 0,45 barrers olarak hesaplanmıştır. Benzer artışlar oksijen, azot, karbon dioksit ve hidrojen gazları içinde hesaplanmıştır. Ayrıca, karbon dioksit/metan ideal seçicilikleri de saf matrimid membranda 41,7, 10 % MOF-5 içeren membranda 51,0 , % 20 MOF-5 içeren membranda 40,5 ve % 30 MOF-5 içeren membranda da 44,7 olarak hesaplanmıştır (Perez,2009).

Literatürde karışık matrisli membranlarla ilgili yapılan çalışmalarda birçok ilerleme kaydedilmiş fakat henüz beklenen yüksek performansa sahip membranlar üretilmemiştir. Bunun temel nedeni olarak farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip polimer ve dolgu malzemelerinin biraraya geldiklerinde aralarında bir uyum sorunu olmasıdır ve bu sorunun giderilebilmesi için membran formulasyonuna polimer/dolgu malzemesi arası uyumu arttıracak bir katkı maddesinin eklenmesi denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.^[8] Literatürde polimer ve MOF malzemeler kullanılarak hazırlanan karışık matrisli membranlarda malzemeler arası uyumu arttırmak amacıyla bir üçüncü madde kullanımı önerilmemiştir. Bu bağlamda yapılan çalışma literatüre önemli bir katkıda bulunmuştur. Proje kapsamında üretilen ikili ve üçlü membranların gaz aktarım performansları H₂,CO₂ ve CH₄ tekli gaz geçirgenlik deneyleri ve CO₂/CH₄ ikili gaz geçirgenlik deneyleri ile incelenmiştir. Ayrıca ZIF-8'in yüksek basınçlardaki adsorpsiyon kapasitesinden yararlanabilmek amacıyla

gaz geçirgenlik deneyleri 3, 6, 8, 10 ve 12 bar besleme basıncında tekrarlanmış ve böylece besleme basıncının membranların gaz aktarım performansına etkisi incelenmiştir.

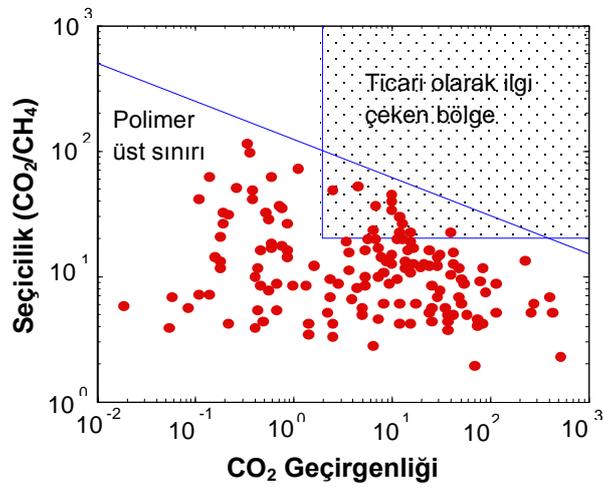
2. YAZIN TARAMASI

2.1 Membranlı Ayırma Süreçleri

Membran, genel olarak bazı bileşenlerin diğerlerine göre daha hızlı geçtiği, iki fazı ayıran seçici geçirgen bir malzeme olarak tanımlanabilir. Membran ayırma süreçleri, bir karışımdaki bir veya daha fazla bileşenin bir itici güç yardımıyla membranın bir yüzeyinden diğer yüzeyine taşınması ve böylece karışımdan ayrılması prensibine dayanır (Mulder,1996). Polimer-inorganik kompozit membranlar, organik polimerlerle inorganik malzemelerin özelliklerini biraraya getirerek hedef uygulamalara yönelik üstün özelliklere sahip yeni malzemelerin sentezini gündeme getirmiş ve son yıllarda hızla gelişmekte olan bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır (Adams,2010; Perez,2009; Sadeghi,2009; Chung,2007; Aroon,2010). Uygulama alanlarından birisi de gaz ve sıvı karışımlarının ayırımıdır. Ayırma uygulamaları biyomoleküler saflaştırma, atık su arıtma, petrokimyasallar ve yakıt üretimi gibi çok geniş bir alana yayılmaktadır. Bu ayırma uygulamaları tipik olarak distilasyon, absorpsiyon ve adsorpsiyon gibi enerji tüketimi ve yatırım maliyeti yüksek geleneksel yöntemlerle veya seçici-geçirgen membranların kullanıldığı membran ayırma süreçleri ile gerçekleştirilmektedir. Membran süreçleri düşük enerji tüketimleri, düşük maliyetleri ve basitlikleri nedeniyle gaz ve sıvı fazda gerçekleşen ayırma işlemleri için diğer yöntemlere göre önemli avantajlara sahiptir (Mulder,1996; Adams,2010; Perez,2009; Sadeghi,2009; Chung,2007; Aroon,2010).

Bir membranın gaz ayırmada ticari olarak kullanılabilmesi için yüksek seçiciliğe ve yüksek geçirgenliğe sahip olması gereklidir. Yüksek seçicilik, yüksek ürün saflığı ve düşük işletme maliyeti, yüksek geçirgenlik ise membran alanını ve yatırım maliyetini düşürmeyi sağlar. Günümüzde yaygın olarak kullanılan polimerik membran malzemeleri ya yüksek seçiciliğe ve düşük geçirgenliğe, ya da yüksek geçirgenliğe ve düşük seçiciliğe sahip olup bir çok gaz ayırma uygulaması için yetersiz kalmaktadır. Robeson (1991) endüstriyel olarak ayrılması önemli olan gaz karışımlarının çeşitli polimerler içerisindeki geçirgenlik verilerini grafiğe geçirerek geçirgenlik/seçicilik ilişkisini bir başka deyişle malzemelerin ayırma performanslarını ortaya koyan grafikler elde etmiş ve daha sonra bu grafiklerde bir üst sınır

doğrusu tanımlamıştır (Şekil 2.1). Araştırma çabalarının çoğu bu üst sınır doğrusunun üzerine çıkmayı hedeflemektedir. Robeson üst sınır doğrusunu genelde ancak camsı polimerler yakalayabilmekte, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip camsı polimerler gaz ayırma uygulamalarında kauçuksu polimerlerden daha yüksek ayırma performansı göstermektedirler (Robeson,1999). Bugüne dek üst sınır doğrusunun üzerine sadece karbon moleküler eleklerin ve zeolitlerin çıktığı bilinmektedir. Ancak bu malzemeler kullanılarak kusursuz, tek parça halinde ve geniş yüzey alanına sahip membranlar mevcut teknolojiyle henüz hazırlanamamaktadırlar.



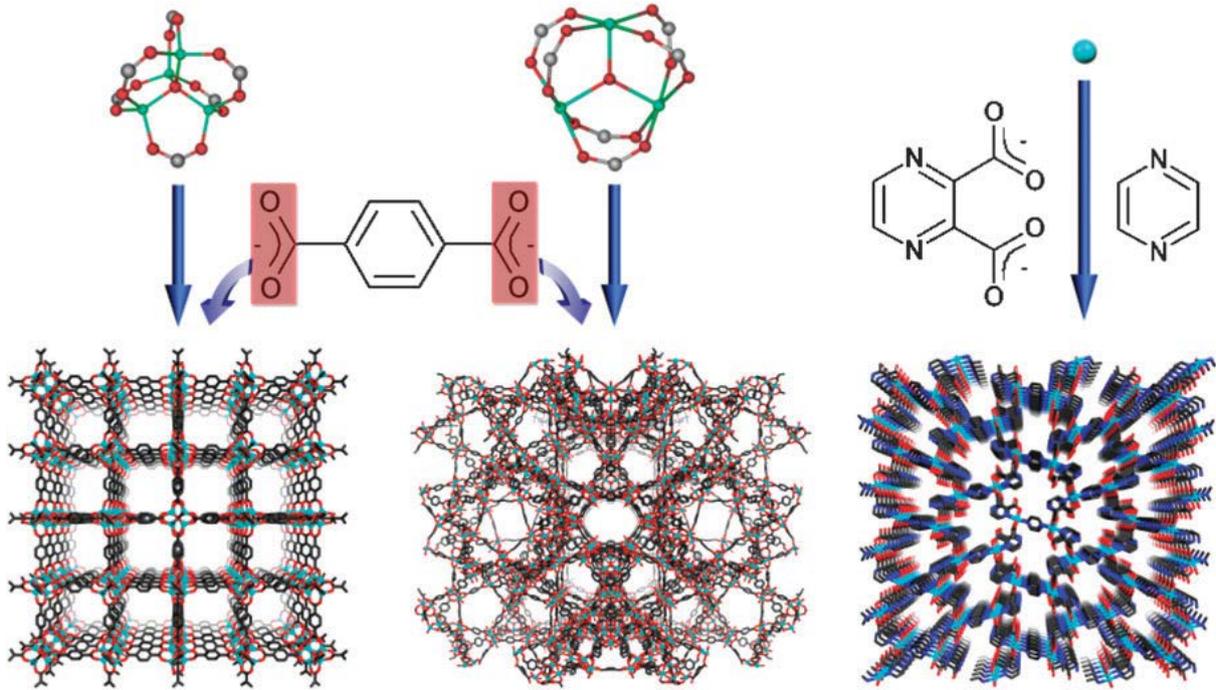
Şekil 2.1. Karbon dioksit/metan ayırımı için Robeson grafiği temsili gösterimi.

Literatürde polimerik gaz ayırma membranlarının performansını arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar içinde değişik katkı maddeleri içeren karışık yapıli kompozit membranlar önemli bir yer tutmaktadır (Paul,1973). Katkı maddelerinin mekanik özellikleri kendi başlarına membran malzemesi olarak kullanımlarını kısıtlamaktadır ancak gaz ayırma gösterdikleri seçicilik ve geçirgenlik özellikleri ile membran yapısında istenilen malzemelerdir. Bu nedenle katkı maddeleri ile kolay işlenebilir polimerik malzemelerden oluşacak karışık yapıli kompozit membranlar gündeme gelmiştir. Karışık yapıli kompozit polimerik membranlarda sürekli faz polimerdir, polimer matrisi içine dağılmış katkı maddesi olarak da literatürde genellikle zeolit (Jia,1991; Hacıoğlu,2003; Suer,1994), silisyum oksit (Sadeghi, 2009), karbon moleküler elekler (Duval,1993; Vu,2003), ve metal organik kafesler (Adams,2010) kullanılmaktadır.

2.2 Metal Organik Kafesler(MOF)

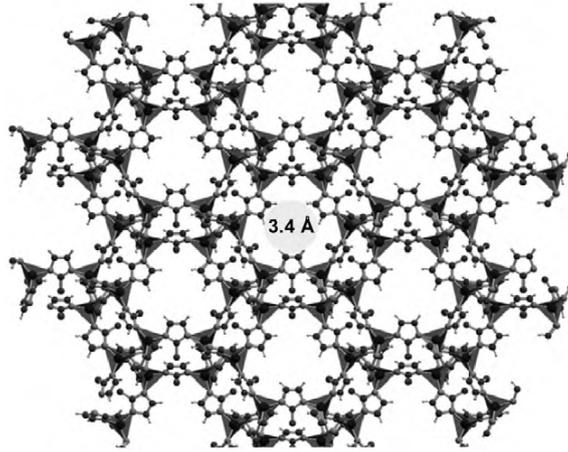
Metal organik kafesler (MOF) nano gözenekli yapıların gittikçe önem kazanan bir sınıfıdır (Bae,2010). Bu malzemeler oldukça fazla gözenek hacmine sahip, kristal yapıları zeolite benzeyen ancak organik olan kristallerdir. Furukawa (2007) tarafından, tek ya da çok çekirdekli metal demetlerinin organik ligantlarıyla koordineli bağlar yaparak oluşturduğu üç boyutlu inorganik-organik hibrit yapıları olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.2).

MOF'ları meydana getiren moleküler bağların sağlamlığı, MOF'lara geometrik ve kristal olarak iyi bir şekilde tarif edilebilme özelliği sağlamaktadır. Birçok MOF yapısı, gözeneklerin içine giren moleküllerin çıkmasını engelleyecek kadar kuvvetlidir. MOF'lar esnemeyen ve esnek olarak iki sınıfa ayrılabilirler. Esnemeyen MOF'lar stabil, güçlü gözenek yapılı ve sabit porositeye sahip yapılardır. Bu özellikleriyle zeolitlere ve diğer inorganik gözenekli yapılara benzerler. Buna karşın, esnek MOF'lar sıcaklık, basınç ve diğer yabancı moleküller karşısında yapısal değişikliklere uğrayabilen dinamik yapılardır.



Şekil 2.2 MOF'ların oluşumunun şematik gösterimi(Park,2006)

Zeolitik İmidazolat Kafesler MOF'ların bir alt sınıfını oluşturmakta olup, membran yapımında kullanılan ZIF-8 bu sınıfa dâhildir. Zeolitlerin ve MOF'ların mikro gözenekli yapı, yüksek yüzey alanı, ısı ve kimyasal kararlılık gibi aranan özelliklerinin birleşmesiyle oluşan bu sınıf gaz ayırım süreçlerinde kullanılmaya ideal adaylardır. ZIF bileşiklerinin kafes yapıları zeolitlerinkine benzerlik göstermektedir (Venna,2010). ZIF-8 gaz ayırımında ve depolamasındaki potansiyel fonksiyonlarından dolayı üzerinde en çok çalışılan ZIF çeşididir. 0.34 nm lik gözenek çapına sahip olan ZIF-8 yapısal olarak sodalit tipi zeolitle benzerlik göstermektedir. 400⁰C'de ısı kararlılık gösterirken, 1300-1600 m²/g aralığında yüksek yüzey alanına sahiptir. Şekil 2.3'te görülen ZIF-8 'in yapısı referans çalışmada kristalografik verilerin Materials Studio programı yardımıyla hesaplanması ile elde edilmiştir (Park,2006).



Şekil 2.3 ZIF-8 yapısı(Park,2006)

2.3 MOF İçeren Karışık Matrisli Membranlar

Kolay, çabuk ve ucuz sentezlenebilme özelliklerinin yanı sıra çok sayıda farklı kompozisyonlarda ve yapılarda MOF malzemelerin üretilebilmesi onları çekici bir konuma getirmiştir (Bae,2010). Zeolitlerle kıyaslandığında daha fazla gözenek hacmine ve daha küçük yoğunluğa sahip oldukları görülmekte ve bu da aynı oranlarda kullanıldıklarında miktarca fazla olacak MOF'un membranın geçirgenlik performansına etkisinin daha fazla olacağını göstermektedir. Ayrıca, organik çatısı nedeniyle MOF ve polimer arasında uyum sorununun daha az olacağı düşünülmektedir. Polimer/MOF arasındaki yüzey etkileşimi polimer/zeolit

arasındaki etkileşime göre daha kolay olacaktır, çünkü MOF'un yapısındaki organik bağlar polimer zincirlere karşı daha yüksek ilgiye sahiptir (Venna,2010).

MOF malzemelerin gaz ayırma membranları, seçici gaz adsorpsiyonu, hidrojen depolama gibi uygulama alanları bulunmaktadır. Son zamanlarda ince ve sürekli bir MOF tabakaya sahip membran sentezi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, Liu ve diğerleri MOF-5 (Liu,2009), Guo ve diğerleri HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) (Guo,2009) , Ranjan ve diğerleri ise Cu-(hfipbb)(H_2hfibb)_{0.5} (Ranjan,2009) MOF malzemelerini kullanarak membran sentezlemiştir. Fakat yapılan çalışmalarda henüz teknolojik açıdan çekici seçicilik ve geçirgenlik değerleri elde edilememiştir (Venna,2010). Bu membranların performans düşüklüğü, sentez sırasında oluşan prosesle ilgili aksaklıklar, düşük seçicilik özelliğine sahip MOF seçimi yada MOF kristallerinin istenmeyen şekilde dizilimi gibi sebeplerden kaynaklanıyor olabilir. Ranjan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada alümina destek üzerine sentezlenen MOF membranın gaz geçirgenlik deneyleri sonucu makul bir H_2/N_2 seçicilik değeri bulunmuş ve membranın performansının yükseltilmesi için kalınlık, kristallerin oryantasyonu gibi açılardan incelenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır (Ordoñez,2010).

Alternatif bir yöntem olarak, MOF'ların karışık matrisli membranlarda dolgu malzemesi olarak kullanılması araştırılmaya başlanmıştır. Bu konuda ki bir çalışma Balkus ve diğerleri tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada ZIF-8/matrimid karışık matrisli membranlarında gaz ayırma performansları ölçülmüştür. Özellikle kütlece % 30' dan fazla ZIF-8 içeren membranlarda geçirgenlik değerlerinde önemli artışlar gözlemlenmiştir. Örneğin, metan gazının saf matrimid membranlarında ki geçirgenliği 0,23 barrer, % 10 ZIF-8 içeren membrandaki geçirgenliği 0,19 barrer, % 30 ZIF-8 içeren membrandaki geçirgenliği 0,39 barrer ve % 40 ZIF-8 içeren membrandaki geçirgenliği ise 0,87 olarak hesaplanmıştır. %40' dan fazla ZIF-8 içeren membranların geçirgenlik değerlerinde büyük düşüşler gözlemlenmiştir. Ayrıca, karbon dioksit/metan gaz çiftinin ideal seçicilikleri saf matrimidde 43,59 olarak rapor edilirken, % 50 ZIF-8 içeren membranda 124,89 ve % 60 ZIF-8 içeren membranda 80,77 olarak bulunmuştur (Zhang,2008).

Matrimid polimeri ile Cu-BPY-HFS MOF'u (Car,2006), polisülfon polimeri ile HKUST-1 MOF'u (Duval,1993), yine Matrimid polimeri ile MOF-5 (Perez,2009)

kullanılarak hazırlanan karışık matrisli membranlar literatürdeki diğer örneklerdir. Bu çalışmalarda büyük oranda polimer/MOF yapışması sağlanmış olmasına rağmen çok yüksek gaz ayırım performansları elde edilememiştir (Keskin,2010; Sheffel,2009; Sheffel,2007; Cussler,1990). Yapılan teorik tahminlerde, membranın gaz geçirgenlik performansının artırılmasında yüzey morfolojisinin kontrolünün yanı sıra birbiriyle uyumlu polimer/MOF çiftlerini seçmenin de önemi vurgulanmıştır (Keskin,2010; Sheffel,2009; Sheffel,2007; Cussler,1990).

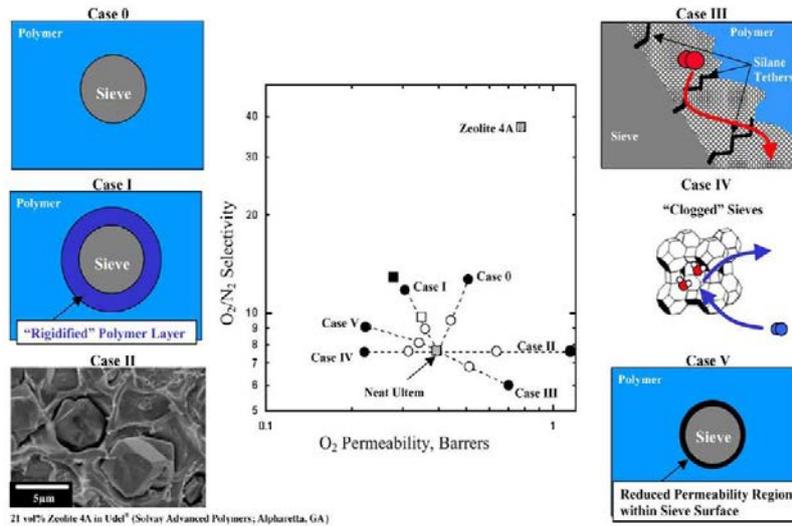
2.3.1 Karışık Matrisli Membranlarda Görülen Morfolojik Problemler

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde karışık matrisli membranlardaki performans düşüşlerinin sebepleri polimer/zeolit ara yüzünde meydana gelen morfolojik olaylarla açıklanmıştır (Moore,2005). Aroon, Ismail, Matsuura ve Rahmati tarafından 2010 yılında yayınlanan derleme çalışmasında bu konu ayrıntılı olarak ele alınmış ve sentez sırasında polimer ve inorganik malzemenin temas noktasında oluşabilecek olan hataları 3 kategoride toplamışlardır. Bunlar; kesişim noktalarında oluşabilecek boşluklar, inorganik malzeme etrafında oluşabilecek katılaşmış polimer tabakası ve inorganik malzemenin gözeneklerinin tıkanması şeklinde sıralanmıştır (Aroon,2010).

Moore ve arkadaşlarının çalışmasında ise polimer ve dolgu maddesi arasında oluşan morfolojik yapılar güzel bir şekilde özetlenmiş ve Şekil 2.4' de görüldüğü gibi bu morfolojik olayların membranın gaz aktarım özellikleri ile ilişkisi ifade edilmiştir. Bu durum olarak adlandırılan yapı ideal karışık matrisli membran morfolojisini göstermektedir. İki faz arasında hiçbir boşluk veya yeni faz oluşumu görülmemesi durumunda membranın geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde aynı anda artış gözlenmektedir. 1.durumda polimer faz ile dolgu maddesi arasında polimerin katılaşmasından kaynaklanan yeni bir yapı oluşmuştur. Bu yeni yapının oluşumu dolgu maddesinin çevresinde oluşan serbest hacmin azalmasına sebep olduğundan membranın geçirgenlik değerleri düşerken, seçicilik değerlerinde artış gözlenmektedir. Moore ve Koros (2005) tarafından yapılan bir diğer çalışmada membran sentez aşamalarından çözücü buharlaştırma esnasında zeolit etrafında oluşan katılaşmış polimer tabakadan dolayı geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlemlenirken, seçicilik değerleri artmıştır. Çünkü oluşan bu katı tabakada polimer zincirlerinin hareketliliği yığın

polimerdekilerden düşüktür ve dolayısıyla geçirgenlik değerleri de düşük çıkmaktadır (Moore,2005).

2. ve 3.durumlarda ise 1.durumun tamamen tersi bir davranış gözlenmektedir. Dolgu malzemesinin etrafında oluşan boşluklar birleşerek seçici olmayan gaz taşınım yollarının oluşmasına sebep olmuştur. Gaz molekülleri dolgu maddesinin gözeneklerinden veya polimer zincirler arasından geçmek yerine, dirençsiz boşluklardan geçmeyi tercih ettiğinden, membranın geçirgenlik değerleri artarken, seçicilik değerleri etkilenmemiş yada düşmüştür. Huang, Feng-Su, Qun-Su, Guo, Teng ve Yang (2008) çalışmalarında iki farklı polimer (PES ve PI) ve farklı ağırlık yüzdelerinde zeolit-β kullanarak farklı karışık matrisli membranlar üretmiş ve gaz geçirgenlik performanslarını karşılaştırmışlardır. Çalışmanın sonuçlarına göre PI polimeri ile yapılan membranlarda zeolit oranı arttıkça gaz geçirgenlik değerleri kesin bir şekilde artarken, seçicilik değerlerinde düşüş gözlenmektedir. Bu gözlem sonucunda ise sentez sırasında polimerin yapısal değişime uğradığı ve zeolit parçacıklarının etraflarında boşlukların oluştuğu sonucuna varılmıştır. PES polimeri ile yapılan membranda ise artan zeolit oranı ile geçirgenlikler artarken seçicilik değerlerinde de bir artış gözlenmiştir. Sonuç olarak, membranın performansının polimer ve zeolit ayrı ayrı özelliklerinden başka biraraya geldiklerinde zeolit parçacıklarının etrafında meydana gelmesi beklenen heterojen mikroyapıya da bağlı olduğu anlaşılmıştır (Huang,2008).



Şekil 2.4. Karışık Matrisli Membranlarda Gaz Aktarım Özellikleri ile Morfoloji Arasındaki İlişkinin Özeti (Moore,2005)

4. ve 5. durumlarda ise bazı gaz moleküllerinin dolgu maddesinin gözeneklerine seçici sorpsiyonundan dolayı diğer gaz moleküllerinin membrandan taşınması kısmen yada tamamen engellenmektedir. Bunun sonucunda ise membranın geçirgenlik performansında düşüş gözlenmektedir (Moore,2005).

Karışık matrisli membranların performanslarının arttırabilmek için polimer-dolgu maddesi yüzeyinde oluşan morfolojik problemlerin çözülmesi gerekmektedir ve literatürde buna yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların bazılarında etken madde kullanılarak zeolit yüzeyleri modifiye edilirken (Shu,2006), bazı çalışmalarda polimer ve zeolit yüzeye tutunabilecek uyumlaştırıcı maddeler kullanılmıştır (Guiver,2003). Membranın formülasyonuna katılan plastikleştirici ile polimer camsı geçiş sıcaklığının düşürülmesi de bu yöntemlerden biridir (Shu,2006).

Zeolitlerle karşılaştırıldığında polimer/MOF arasında oluşabilecek uyumsuzluğun daha az olması beklense de yine iki faz arasında oluşabilecek uyum sorunlarını büyük oranda engellemek amacıyla membran sentezi sırasında düşük moleküler ağırlıklı uyumlaştırıcı malzeme kullanılması faydalı olacaktır. Kullanılan bu katkı maddeleri sahip oldukları fonksiyonel gruplar sayesinde iki bileşen arasında bir uyumlaştırıcı görevi görürler (Karatay,2009).

2.4 Üçlü Karışık Matrisli Membranlar

Araştırma grubumuz tarafından yapılan önceki çalışmalarda uyumlaştırıcının etkisi incelenmiş ve literatüre yeni katkılarda bulunulmuştur. Şen (2003)'in yüksek lisans tezinde uyumlaştırıcının polikarbonat membranların gaz geçirkenlik performansına olan etkisi incelenmiş ve çoklu işlevsel gruba sahip, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin, çok küçük derişim ağırlığında bile membran özelliklerini etkileyebilecekleri bulunmuştur. Aynı zamanda üç farklı uyumlaştırıcı kullanılarak uyumlaştırıcı türlerinin etkisi incelenmiştir (Şen,2003).

Grubumuzun bir diğer çalışmasında ise düşük moleküler ağırlıklı uyumlaştırıcı malzemenin karışık matrisli membrandaki yüzdesi değiştirilerek seçicilik ve geçirgenlik değerleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. PES/SAPO-34 karışık matrisli membranın içine koyulan uyumlaştırıcı malzemenin (HMA) yüzdesi arttırıldıkça membranın H₂,CO₂ ve CH₄ gazlarının geçirgenlik değerleri düşüş gösterirken H₂/CO₂, CO₂/CH₄ ve H₂/CH₄ seçicilik değerleri kayda değer şekilde artış göstermiştir. PES/SAPO-34/%10 HMA membranı ile saf

PES membranın seçicilik değerleri kıyaslandığında artış miktarları H₂, CO₂ ve CH₄ gazları için sırasıyla %146, %93 ve %27 olarak hesaplanmıştır. Bu durumun sebebi de sentez sırasında polimer ve zeolit arasında oluşan boşluklar gazların içinden geçmesine ve dolayısıyla geçirgenlik değerlerinin yükselmesine neden olduğu şeklinde açıklanmıştır. Kullanılan düşük molekül ağırlıklı malzeme ise bu boşlukları doldurmuş ve hatasız membranlar elde edilmiştir (Karatay,2010).

Çakal'ın çalışmasında doğal gazın saflaştırılmasında kullanılmak üzere PES, SAPO-34 ve HMA'dan oluşan ikili ve üçlü membranlar üretilmiş ve en yüksek performansa sahip olan membranın PES/SAPO-34/HMA şeklindeki üçlü membran olduğu belirlenmiştir. Bu membran saf PES membran ile karşılaştırıldığında H₂/CH₄ seçicilik değerlerinin %113 arttığı gözlenmiştir. Ayrıca kullanılan uyumlaştırıcı malzemenin polimer ve zeolit arasında oluşan boşlukları doldurduğu çekilen SEM fotoğrafları ile gösterilmiştir (Çakal,2012). Literatürdeki tüm bu çalışmalar incelendiğinde polimer ile zeolit arasındaki boşlukları gidermek için kullanılan düşük molekül ağırlıklı uyumlaştırıcı malzemelerin membranın gaz ayırım performanslarını arttırdığı görülmektedir.

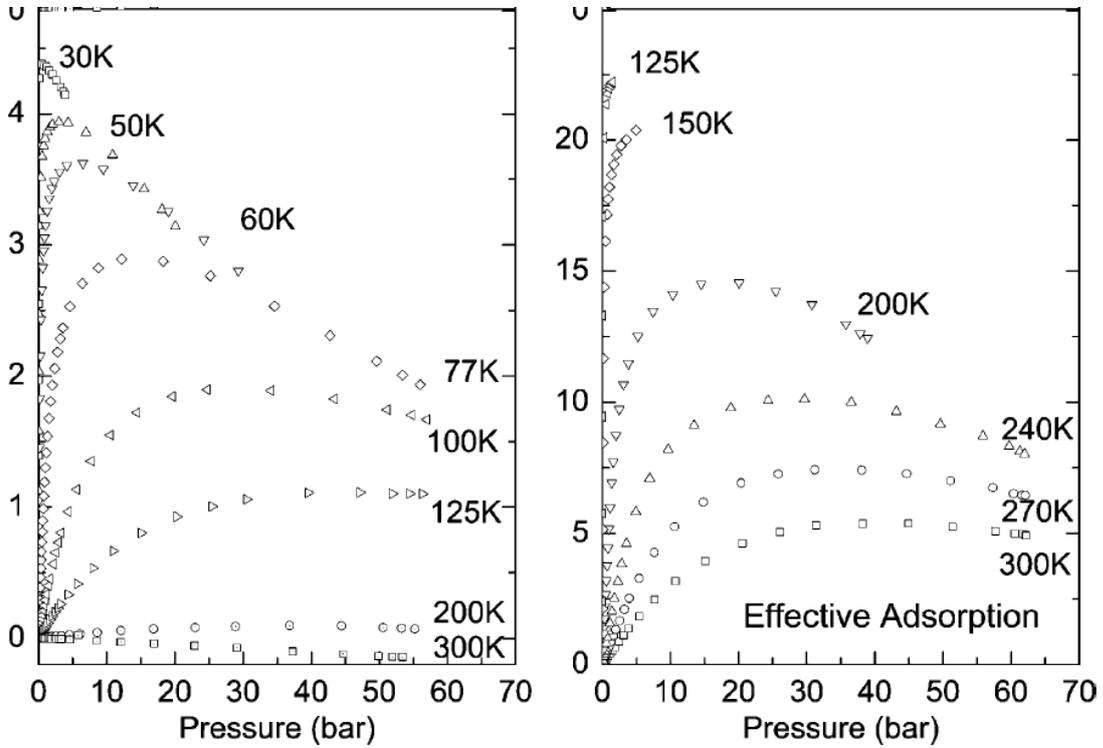
2.5 ZIF-8'in Gaz Adsorpsiyon Özellikleri

Karışık matrisli membranlarda formülasyondaki dolgu malzemesinin miktarı ve gaz adsorpsiyon kapasitesi membranın gaz aktarım performansını etkileyen önemli parametrelerdendir (Lin,2012; Hu,2010; Zhang,2010). Son zamanlarda metal organik kafeslerin gaz adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili teorik ve deneysel birçok çalışma yürütülmektedir. Geleneksel dolgu malzemeleriyle kıyaslandığında sahip oldukları yüksek adsorpsiyon kapasiteleri (Çizelge 2.1) metal organik kafesleri membran uygulamalarında kullanılacak potansiyel malzemeler haline getirmektedir.

Çizelge 2.1 Farklı MOF çeşitlerinin gaz adsorpsiyon kapasiteleri (Zhang,2010)

MOF Çeşidi	Adsorpsiyon Kapasitesi	Operasyon Basıncı	Operasyon Sıcaklığı
MOF-5	92.4 mgCO ₂ /g	1.0	296 K
Cu-BTC	616 mgCO ₂ /g	NA	NA
MOF-177	1496 mgCO ₂ /g	43 bar	NA
MIL-101	1760mgCO ₂ /g	50 bar	303K

ZIF-8'in yüksek yüzey alanı, kolay kontrol edilebilen parçacık boyutu gibi özelliklerinin yanında gazlara olan yüksek adsorpsiyon özelliği, bu kristalin gaz ayırma membranlarının üretiminde kullanmak için ideal bir aday olduğunu göstermektedir. Zhou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ZIF-8'in H₂ ve CH₄ adsorplama kapasiteleri araştırılmış ve Şekil 2.5'te görülen ZIF-8 kristallerinin farklı basınç ve sıcaklık değerlerinde adsorplanan gaz miktarlarını gösteren eğriler elde edilmiştir (Zhou,2007). ZIF-8'in adsorpladığı gaz miktarı her iki gaz için de artan basınç ile artış göstermektedir. Dolayısıyla ZIF-8'in sorpsiyon kapasitesinden tam anlamıyla faydalanılabilmesi için yüksek basınçlarda çalışılması gerekmektedir.



Şekil 2.5. ZIF-8' e ait farklı basınç ve sıcaklık aralıklarındaki H₂ (sol) ve CH₄ (sağ) adsorpsiyon eğrileri (Zhou,2007)

2.6 Gaz Karışımlarının Ayrımı

Tekli gaz geçirgenlik deneyleri genellikle membran performanslarını incelemek için kullanılan yararlı bir yöntemdir. Fakat membranın gaz ayırma performansı ile ilgili ayrıntılı bilgi edinebilmek için yeterli değildir. Çünkü tekli geçirgenlik deneylerinde membrandan

geçirilecek olan gaz karışımındaki gazların biraraya geldiklerinde kendi aralarında ve polimer matris ile aralarında oluşabilecek etkileşim göz ardı edilmektedir (Dhingra,1997; Wu,2006; Ettouney,1997). Özellikler endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere membranların ikili hatta çoklu gaz karışımlarını ayırmadaki performansları incelenmelidir (Dhingra,1997; Wu,2006). Yukarıda bahsedilen çalışmaların birinde, 6FDA-DAM ve %15 oranında ZIF-90 kullanılarak hazırlanan karışık matrisli membranlar hem tekli hem ikili gaz geçirgenlik deneyleri yapılmıştır. Molar olarak 1:1 oranında hazırlanan CO₂/CH₄ karışımı için elde edilen ayırım seçiciliği ideal seçicilikten yüksek olmuştur. Bunun sebebi de ZIF-90 kristalinin CO₂ gazına karşı olan seçici sorpsiyon ve difüzyon kapasitesi ile açıklanmıştır (Bae,2010).

Balkus ve diğerleri %50 ve %60 ZIF-8 içeren Matrimid membranlar hazırlamış ve bu membranların gaz ayırım performanslarını H₂/CO₂ (mol oranı %50:%50) ve CO₂/CH₄ (mol oranı %10:%90) gaz karışımları için analiz etmiştir. İdeal seçicilik ve karışım seçicilikleri arasındaki farklılıkları gaz moleküllerinin rekabeti, polimer yapının plastikleşmesi ve gaz polarizasyonu şeklindeki 3 sebeple açıklanmıştır. H₂/CO₂ gaz çifti için iki gaz molekülü de ZIF-8 kristalinin porlarından geçebilecek boyuttadır ve gazlar arası bir rekabet olmadığından yakın ideal seçicilik ile karışım seçicilik değerleri elde edilmiştir. Diğer tarafta, CO₂/CH₄ gaz çifti için rekabet nedeniyle ideal seçicilik değerinde artış beklenirken, ideal seçicilik değerleri daha yüksektir. Bunun sebebi de ZIF-8'in gözeneklerinin kinetik çapı daha büyük olan CH₄ molekülü tarafından tıkanması ile açıklanmıştır (Ordoñez,2010).

3.DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 ZIF-8 Sentezi ve Karakterizasyonu

ZIF-8 kristallerinin sentezi, çinko nitrat hegzahidrat [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], 2-metilimidazol (H-MeIM), Metanol (MeOH) kullanılarak yapılmıştır. 90.4 g metanol içinde çözünen 2.4 gr çinko nitrat hegzahidrat ile yine 90.4 g metanol içinde çözünen 5.28 g 2-metilimidazol aynı kaptan toplanıp 1 saat karıştırılmıştır (Venna,2010). Sentez sonucu 5 dakikalık bir sentrifuj (6000rpm) ile toplanan katı MeOH kullanılarak iki defa yıkanmış ve gece boyu 80°C'lik fırında kurutulmuştur. Kuruyan ürünler dairesel hareketlerle havanda ezilip iyice toz haline getirilmiştir.

Yüzde verimin saptanması için kurutulmuş olan ürün tartılmıştır. Maksimum verim, sentez çözeltisindeki çinko nitrat hegzahidratın tamamının ZIF-8'e dönüşmüş olması durumunda elde edilecek zeolit miktarı olarak tanımlanmıştır. Elde edilen ürün miktarının bu maksimum miktara oranıyla yüzde verim bulunmaktadır.

$$\%Verim = \frac{\text{Birim ürün çözeltisindeki katı ürün miktarı}}{\text{Birim sentez çözeltisinden elde edilecek maksimum ürün miktarı}} \times 100$$

Üretilen ZIF-8 tozlarının kristal faz tanımlaması Philips model PW1840 (1729) X-ray difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin şekilleri de elektron tarama mikroskobu (SEM, Jeol JSM-6400) ve elektron geçirim mikroskobu (TEM, FEI 120kV HCTEM) kullanılarak belirlenmiştir. Sentez sonrasında ayrılan MeOH ortamındaki ıslak numuneler karbon bant üzerine damlatılarak kurutulmuştur ve analizden önce numuneler altın-paladyum karışımı ile kaplanmıştır. Sentezlenen tozlara yüzey alanı ve gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımı (N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon) (BET, Micromeritics) analizi gece boyunca 150°C'de yapılan degaz işleminin ardından uygulanmıştır. Aynı zamanda kristallerin parçacık boyutu ve dağılımı (DLS, Malvern Mastersizer 2000) da analiz sonucu raporlanmıştır.

3.2 İkili ve Üçlü Karışık Matrisli Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu

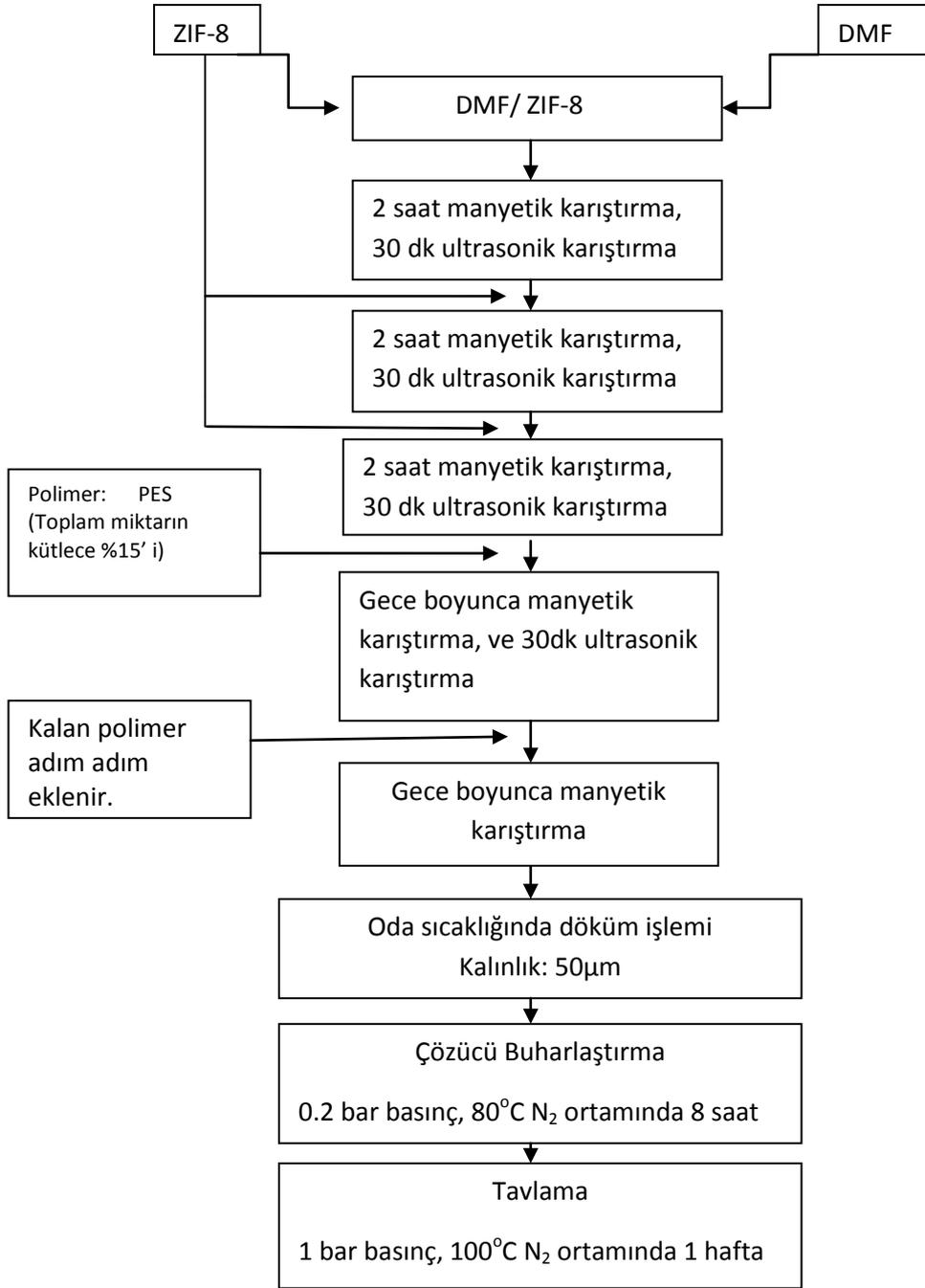
Üretilen ZIF-8 kristallerinin, ticari PES (polietersülfon) polimerinin ve HMA (2-hidroksi 5-metilanilin) uyumlaştırıcısının kullanımıyla saf PES, PES/ZIF-8 ve PES/ZIF-8/HMA membranlar sentezlenmiştir. Membranlardaki ZIF-8 konsantrasyonu %10, %20, %30, %40, %50 ve %60 şeklinde belirlenmiştir. Ayrıca üçlü membranlardaki HMA miktarı da bir sentez parametresi olarak belirlenmiştir ve %1, %2, %4, %7 ve %10 HMA kompozisyonları kullanılmıştır.

Membranların üretimi için çözücü buharlaştırma metodu kullanılmıştır. Farklı kompozisyonlara sahip PES, PES/ZIF-8 ve PES/ZIF-8/HMA karışımları bir çözücü içinde çözüldükten sonra otomatik film aplikatörü kullanılarak cam bir levhaya dökülmüştür. Film haline getirilen karışımın içinde bulunan çözücü 80°C'de 0.2 bar N₂ ortamında 8 saat süreyle buharlaştırılmıştır. En son aşamada membranlara 1 bar basınçlı azot ortamında 100°C'de 1 hafta süreyle tavlama işlemi yapılmıştır. İkili ve üçlü membranların hazırlanması için kullanılan prosedürler Şekil 3.1 ve 3.2'de görülmektedir.

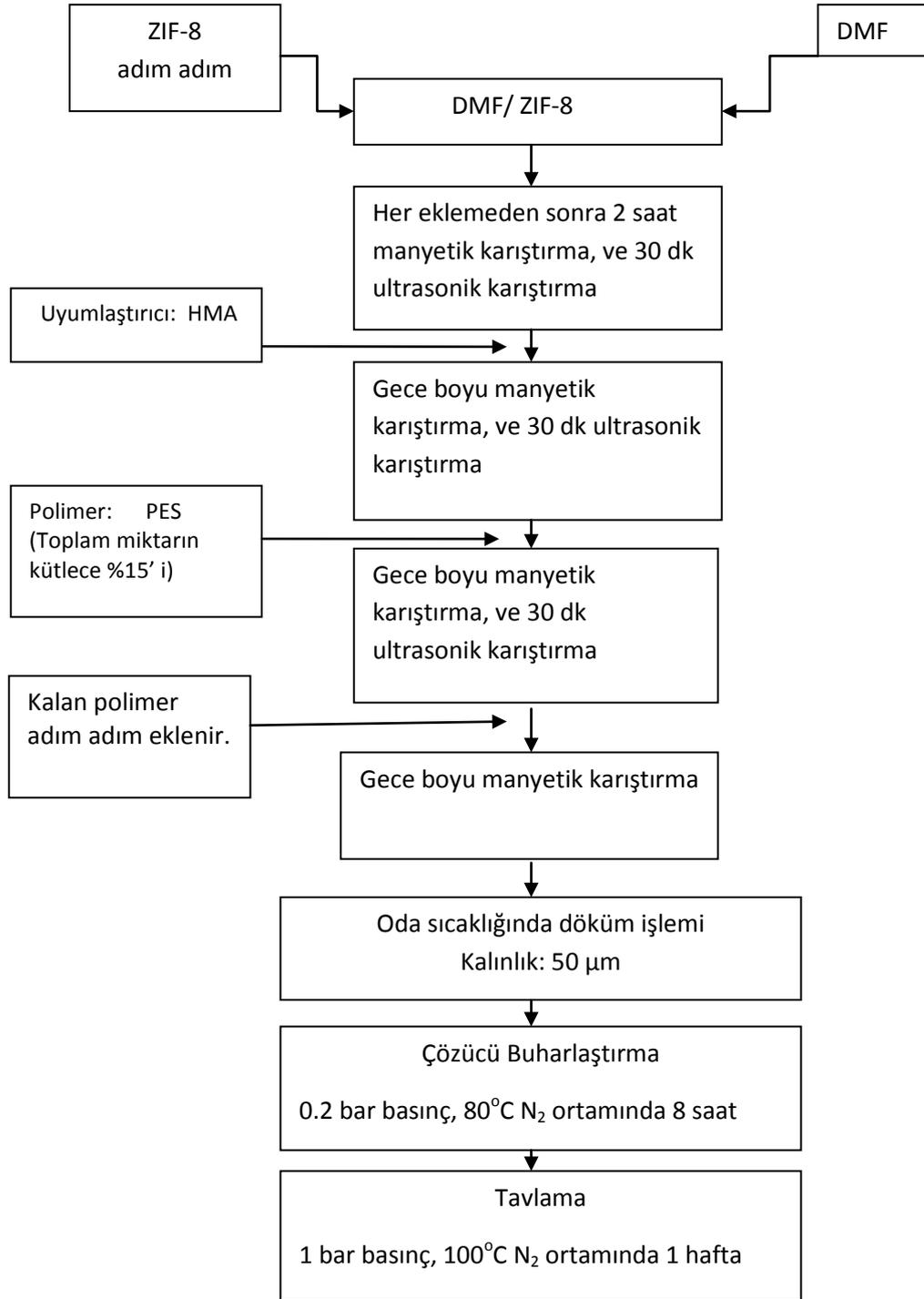
Membranların termal karakterizasyonu DSC ve TGA kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen DSC termogramlarıyla MOF ve uyumlaştırıcı miktarlarının polimerin Tg değerine etkisi incelenmiş ve membran bileşenleri arasındaki etkileşim anlaşılmaya çalışılmıştır. TGA termogramları ile değişik kompozisyonlardaki membranların termal kararlılıkları, çözücü içerikleri ve kirletici tutma özellikleri karakterize edilmiştir. Membranların morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca FTIR kullanılarak uyumlaştırıcının polimer ve MOF'la etkileşimi incelenmiştir.

Çizelge 3.1 Hazırlanan ikili ve üçlü membranların kompozisyonları

Membran	Kompozisyon (PES miktarına göre hesaplanmış bileşen miktarları)		
	PES	ZIF-8	HMA
PES	1.0	0.0	0.0
PES-ZIF8-10	1.0	0.1	0.0
PES-ZIF8-20	1.0	0.2	0.0
PES-ZIF8-30	1.0	0.3	0.0
PES-ZIF8-40	1.0	0.4	0.0
PES-ZIF8-50	1.0	0.5	0.0
PES-ZIF8-60	1.0	0.6	0.0
PES-ZIF8-10-HMA-4	1.0	0.1	0.04
PES-ZIF8-20-HMA-4	1.0	0.2	0.04
PES-ZIF8-20-HMA-7	1.0	0.2	0.07
PES-ZIF8-30-HMA-1	1.0	0.3	0.01
PES-ZIF8-30-HMA-2	1.0	0.3	0.02
PES-ZIF8-30-HMA-4	1.0	0.3	0.04
PES-ZIF8-30-HMA-10	1.0	0.3	0.1



Şekil 3.1 PES/ZIF-8 şeklindeki ikili membranların hazırlanma prosedürü

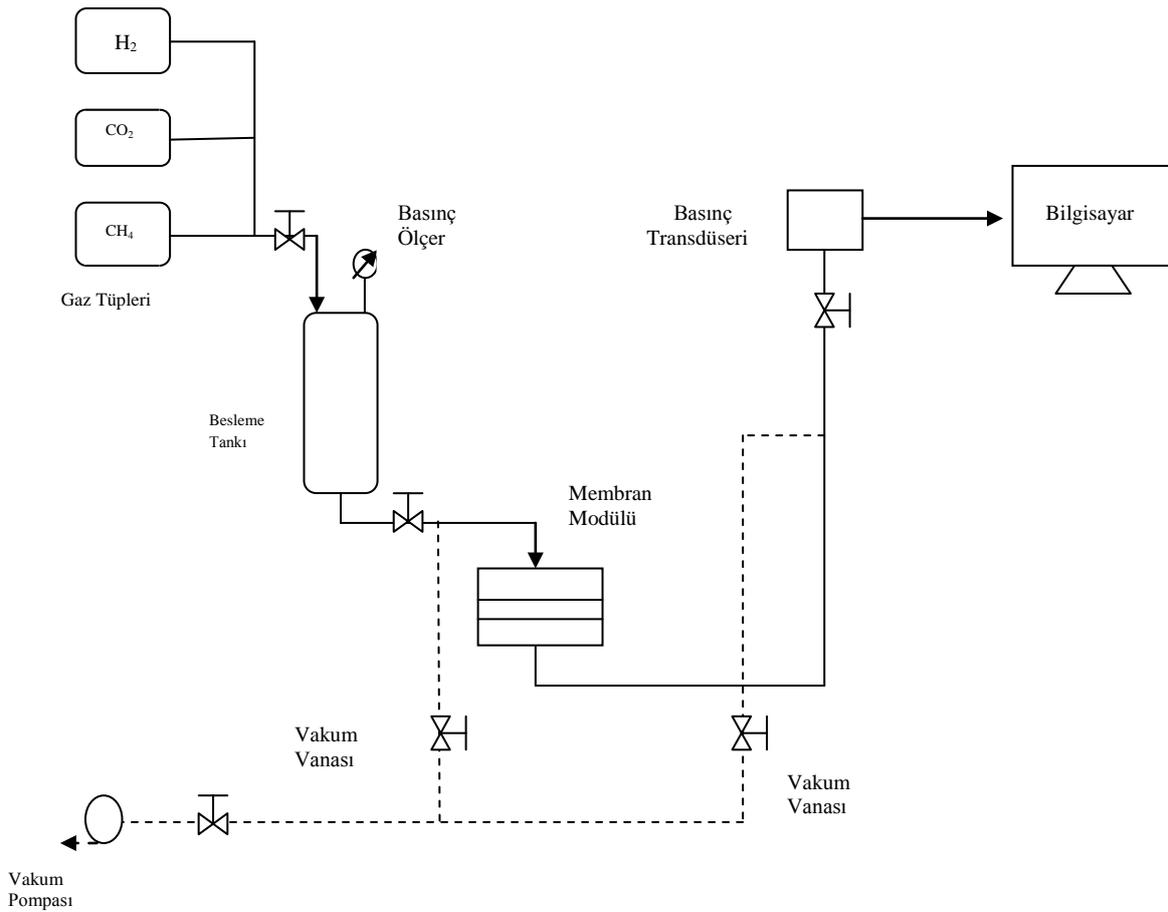


Şekil 3.2 PES/ZIF-8/HMA şeklindeki üçlü membranların hazırlanma prosedürü

Membranların termal karakterizasyonu DSC ve TGA kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen DSC termogramlarıyla MOF ve uyumlaştırıcı miktarlarının polimerin Tg değerine etkisi incelenmiş ve membran bileşenleri arasındaki etkileşim anlaşılmaya çalışılmıştır. TGA termogramları ile değişik kompozisyonlardaki membranların termal kararlılıkları, çözücü içerikleri ve kirletici tutma özellikleri karakterize edilmiştir. Membranların morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca FTIR kullanılarak uyumlaştırıcının polimer ve MOF'la etkileşimi incelenmiştir.

3.3 İkili ve Üçlü Membranların Tek Gaz Geçirgenlik Analizleri

Hazırlanan ikili ve üçlü tüm membranların gaz aktarım performansları tekli H₂, CO₂, CH₄ gaz deneyleri yapılarak incelenmiştir. Ölçümler sabit hacim değişken basınç yöntemiyle yapılmıştır. Gaz geçirgenlik deney düzeneği Şekil 3.3'de görülmektedir.



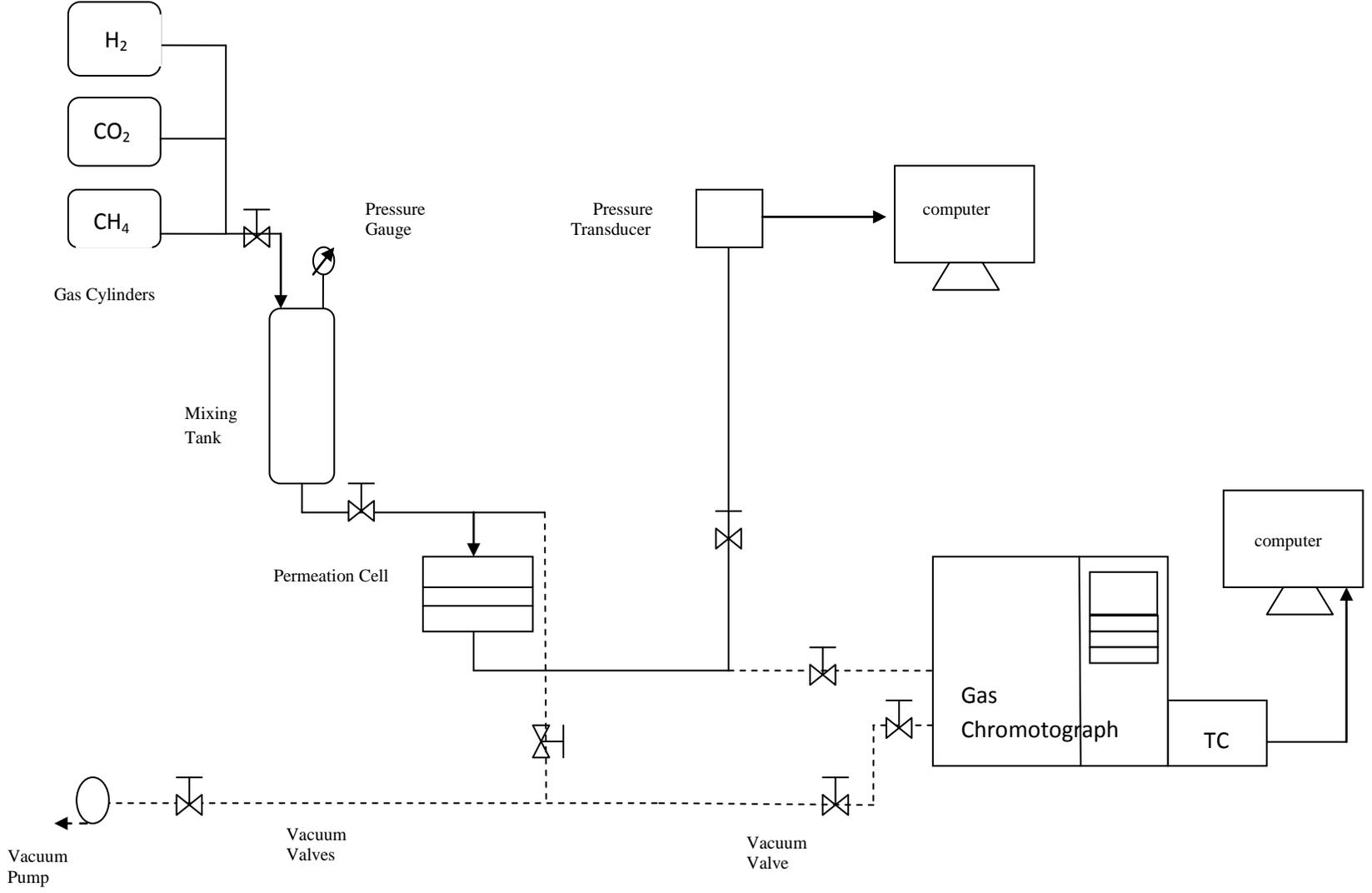
Şekil 3.3 Tekli Gaz Geçirgenlik Deney Düzeneği

Bu yöntemle göre bir modül içerisinde yerleştirilen membranların besleme ve süzütü kısımları arasındaki basınç farkı oluşturulur. Besleme tarafından gelen basınçlı gaz oluşturulan potansiyel sayesinde membran hücresinden geçer, süzütü kısmına ulaşır ve basınç artışına neden olur. Bu basınç artışı bir basınçölçer yardımıyla ölçülüp, bilgisayara aktarılır. Aynı zamanda bu yollar üzerinde sistemi atmosfere açıp kapatmak amacı ile kullanılan musluklar bulunmaktadır. Sistemin süzütü kısmının hacmi 22 cm³'tür. Tüm tekli gaz geçirgenlik ölçümleri 3 bar besleme basıncı ile 35°C'de yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda membranların ideal seçicilikleri hesaplanmıştır. İdeal seçicilik iki gazın tek gaz geçirgenliklerinin birbirine oranı olarak tanımlanmaktadır.

3.4 İkili ve Üçlü Membranların Yüksek Basınç ve İkili Gaz Geçirgenlik Analizleri

Saf PES ve performansları ve tekrarlanılabilirlikleri yüksek ikili ve üçlü membranlardan 5 tanesi seçilerek, bu 6 membranın gaz aktarım performansları farklı besleme basınçlarında tekli gaz geçirgenlik deneyleri ile araştırılmıştır. Tekli gaz geçirgenlik deneylerinin yapıldığı düzeneğe ile aynı prensiplere göre çalışan yüksek basınç ve ikili gaz deneylerinin yapıldığı deney düzeneği Şekil 3.4'te görülmektedir. Sistemin süzütü kısmının hacmi 18 cm³'tür. Yüksek basınca dayanıklı bir şekilde kurulan sistemde 3, 6, 8, 10, 12 bar olmak üzere beş farklı besleme basıncında tekli deneyler yapılmıştır. Deneylerin yürütüldüğü sıcaklık yine 35°C'dir. Her kompozisyon için en az 3 parça membranla yapılan yüksek basınç deneyleri her membran parçası için üçer defa tekrarlanmıştır.

İkili gaz deneyleri ise seçilen üç membranda 3 ve 12 barda CO₂/CH₄ gaz çifti için yapılmıştır (Çizelge 3.2). Her kompozisyon için birer parça membran kullanılarak ikili gaz deneyleri her basınç için üçer defa tekrarlanmıştır. GC ile yapılan kompozisyon analizleri de yine üçer defa tekrar edilmiştir.



Şekil 3.4 Yüksek Basınç ve İkili Gaz Düzenegi

Çizelge 3.2 Yüksek basınç ve ikili gaz deneylerinde kullanılan membran kompozisyonları

Yüksek Basınç Deneylerinde Kullanılan Membranlar	İkili Gaz Deneylerinde Kullanılan Membranlar
Yoğun, Homojen Pes	Yoğun, Homojen Pes
PES/ZIF8 (%10)	PES/ZIF8 (%10)
PES/ZIF8 (%20)	PES/ ZIF8 (%10)/ HMA (%4)
PES/HMA (%4)	
PES/ ZIF8 (%10)/ HMA (%4)	
PES/ ZIF8 (%20)/ HMA (%4)	

Bu deney düzeneğinde, tek gaz düzeneğinden farklı olarak gaz kromatografisi bağlı bulunmaktadır. İkili gaz deneylerinde istenilen besleme kompozisyonunu gazların kısmi basınçları ayarlanarak elde edilir. Gaz geçişi mekanizması tek gaz geçirgenlik deneyinde olduğu gibidir. Geçirgenlik deneylerinin yapıldığı besleme kompozisyonlarını ve gazların geçişi tamamlandıktan sonra elde edilen süzüntüdeki gaz kompozisyonlarını tayin etmek için gaz kromatografisi kullanılır. Analizi yapılacak olan gaz karışımı doğrudan enjeksiyon yöntemi ile kolona gönderilir. Karışımı oluşturan gazlar tutucu özelliği olan kolondan taşıyıcı gaz yardımıyla geçerken, gazların kolon ile etkileşimleri farklı olduğundan ayırım gerçekleşir. Fiziksel özelliklerinde göre ayrılan gazlar dedektör tarafından farklı zamanlarda algılanır ve sonuçlar bir bilgisayara aktarılır. Bu çalışmada kullanılan GC'de sıcaklığa göre direnci değişen TCD (thermal conductivity detector) dedektör kullanılmıştır. GC'nin çalışma şartları ayrıntılı olarak Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Gaz kromatografisinin çalışma şartları

Kolon tipi	Chromosorp 102, 80-100 mesh
Kolon Sıcaklığı	80°C
Kolon Basıncı	50 psi
Dedektör	TCD
Dedektör Sıcaklığı	100°C
Vana Sıcaklığı	80°C
Numune Akış Hızı	50 ml/dk
Taşıyıcı gaz ve Akış Hızı	He, 30 ml/dk

3.5 Geçirgenlik ve Seçicilik Hesapları

3.5.1 Tekli gaz geçirgenliği ve ideal seçicilik hesabı

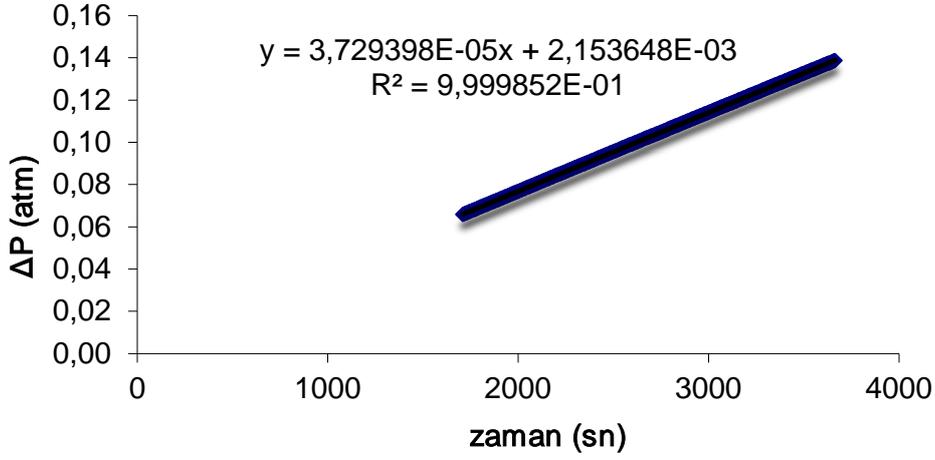
Tekli gaz geçirgenlik deneyleri sırasında süzüntü kısmında meydana gelen birim zamandaki basınç değişim değerleri kaydedilmiştir. Birim zamandaki basınç değişim değerleri kullanılarak zamana karşı çizilen grafik Şekil 3.5' te verilmiştir. Basınç değişiminin kaydedildiği zaman aralıkları gazların hız farkları dolayısıyla gazdan gazdan değişmekle birlikte H₂, CO₂ ve CH₄ gazları için sırasıyla 5, 10 ve 30 saniye olarak seçilmiştir. Tekli gaz deneylerinde geçirgenlik hesabını yaparken bu grafiğin eğimi kullanılmaktadır. Bu grafikteki basınç değişimi, ilk andaki basınç değerini herhangi bir zamanki basınç değerinden çıkararak hesaplanır;

$$\Delta P = P_n - P_0$$

Daha sonra zamana karşı çizilen basınç değişimi grafiğinin eğimi kullanılarak, süzüntü kısmında meydana gelen zamana karşı mol artışı hesaplanır;

$$\Delta n / \Delta t \text{ (mol/s)} = [(\Delta P / \Delta t) * V_d] / RT$$

Yukarıdaki formülde V_d ile gösterilen terim süzüntü kısmının hacmini ifade eder ve değeri 22 cm³ olarak ölçülmüştür. T ise deneylerin yapıldığı sıcaklığın Kelvin cinsinden değeridir.



Şekil 3.5 H₂ gazının PES/ZIF-8 (%20) membrandan geçerken kaydedilmiş zamana karşı basınç verileri

Süzüntü kısmında zamana karşı meydana gelen hacim değişimi şu şekilde hesaplanmaktadır;

$$\Delta V / \Delta t (cm^3/s) = [(\Delta n / \Delta t) * M] / \rho$$

Yukarıdaki formülde M ile ifade edilen terim gazın molekül ağırlığını ρ ise yoğunluğunu ifade eder. Bu noktadan sonra membran boyunca oluşan akı süzüntü kısmında meydana gelen hacim değişiminin membranın alanına bölünmesiyle hesaplanır.

$$J (cm^3/cm^2.s) = (\Delta V / \Delta t) / A$$

Membran boyunca meydana gelen tekli gaz geçirgenliği ise aşağıdaki formül kullanılarak Barrer cinsinden hesaplanır;

$$P (Barrer) = [J * l] / [P_f - P_p]$$

Bu formülde ki P_f besleme basıncını, P_p süzüntü kısmındaki basıncı, l ise membran kalınlığını ifade eder. P_p ise ilk basınç ile herhangi bir zamandaki basıncın ortalaması alınarak hesaplanır. İdeal seçicilik ise iki gaz için hesaplan tekli geçirgenliklerin birbirine oranlanması ile bulunur.

3.5.2 İkili gaz geçirgenliği ve seçicilik faktörü hesabı

Gaz karışımların geçirgenlik değerleri bir önceki bölümde anlatılan logaritma ile hesaplanmaktadır. Fakat gaz karışımını oluşturan gazların ayrı ayrı geçirgenlikleri, aşağıda verilen formül ile besleme ve süzüntü kısmındaki gaz karışımlarının kompozisyonları analiz edilerek hesaplanır. Gaz kompozisyonlarının analizlerinde kullanılmak üzere GC CO₂ ve CH₄ gazları için kalibre edilmiştir, kalibrasyon eğrileri Ek.B'de verilmiştir.

$$P_i = \frac{v \cdot y_i \cdot l}{(P_{besleme} \cdot x_i - P_{süzüntü} \cdot y_i) \cdot A}$$

Formülde kullanılan sembollerin ifade ettiği anlamlar şu şekilde sıralanabilir;

P_i = Gaz karışımında bulunan herhangi bir bileşenin geçirgenliği (Barrer),

$P_{besleme}$ ve $P_{süzüntü}$ = Besleme ve süzüntü kısmının basınçları (cmHg),

x_i ve y_i = Besleme ve süzüntü kısmındaki herhangi bir gazın kısmi basınçları,

l = membran kalınlığı (μm),

v = hacimsel debi (cm^3/sn).

Seçicilik faktörü ise aşağıda görüldüğü gibi süzüntü ve besleme kısmındaki gazların kısmi basınçlarının oranlanması ile hesaplanır.

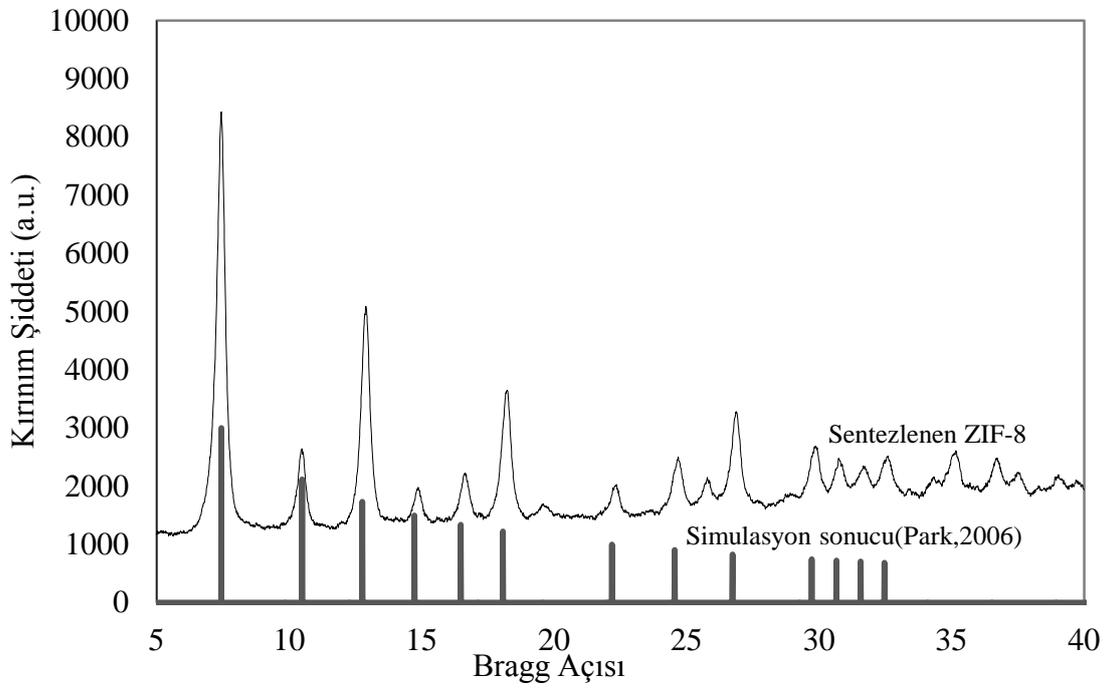
$$\alpha_{ij} = \frac{(y_i/y_j)_{süzüntü}}{(x_i/x_j)_{besleme}}$$

İkili gaz deneylerindeki bileşenlerin geçirgenliklerinin ve seçicilik faktörünün hesaplanmasında kullanılan basamaklar ayrıntılı olarak EK.C'de verilmiştir.

4.SONUÇ VE TARTIŞMA

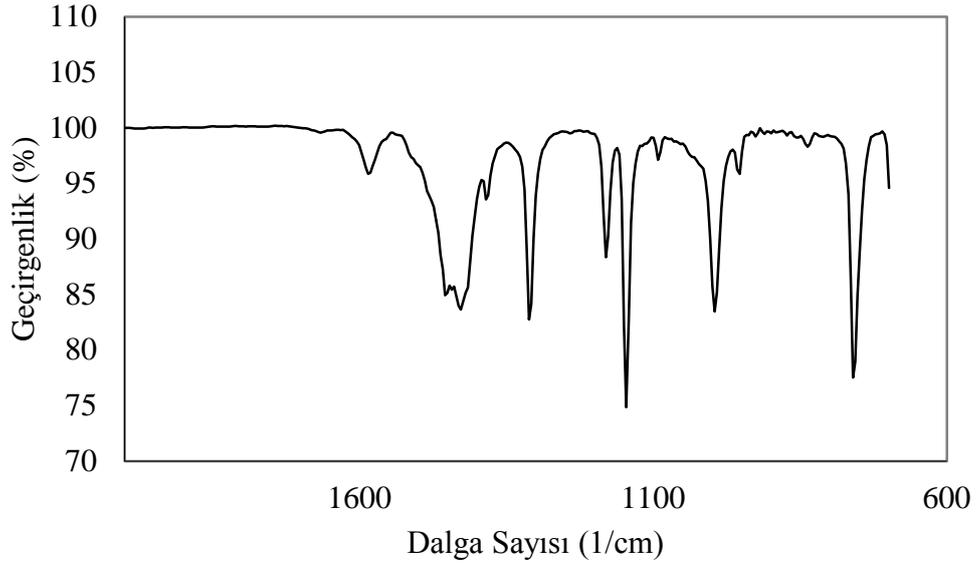
4.1 ZIF-8 Sentezi ve Karakterizasyonu

Sentezlenen ZIF-8 kristalinin XRD sonucu literatürle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1’de verilmiştir (Park,2006). Piklerin yerleri incelendiğinde sentezlenen malzemede hiçbir amorf veya yabancı malzemenin oluşmadığı gözlemlenmektedir. Yüksek saflıkta sentezlenen ZIF-8 kristallerinin X ışını kırınımı sonuçları literatürden alınan simülasyon sonuçlarıyla birebir uyumludur. Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin % verimliliği yaklaşık %38 olarak hesaplanmıştır.



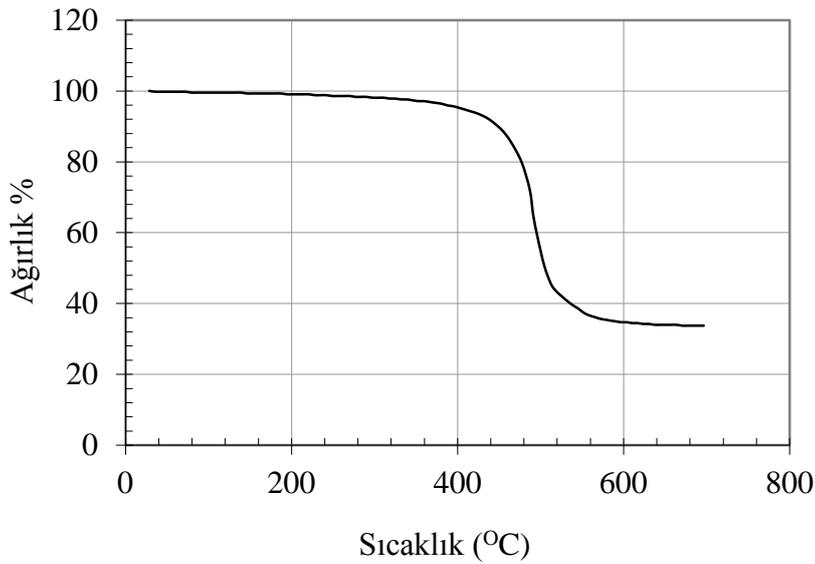
Şekil 4.1 ZIF-8 Kristalinin X-ışını Kırınımı

ZIF-8 kristallerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.2’de görülmektedir. Referans çalışmalarda olduğu gibi ZIF-8 yapısına ait karakteristik C=N gerilme bandı 1580 cm^{-1} da görülürken ve C-N gerilme bantları ise 1145 ve 990 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır (Ordoñez,2010).



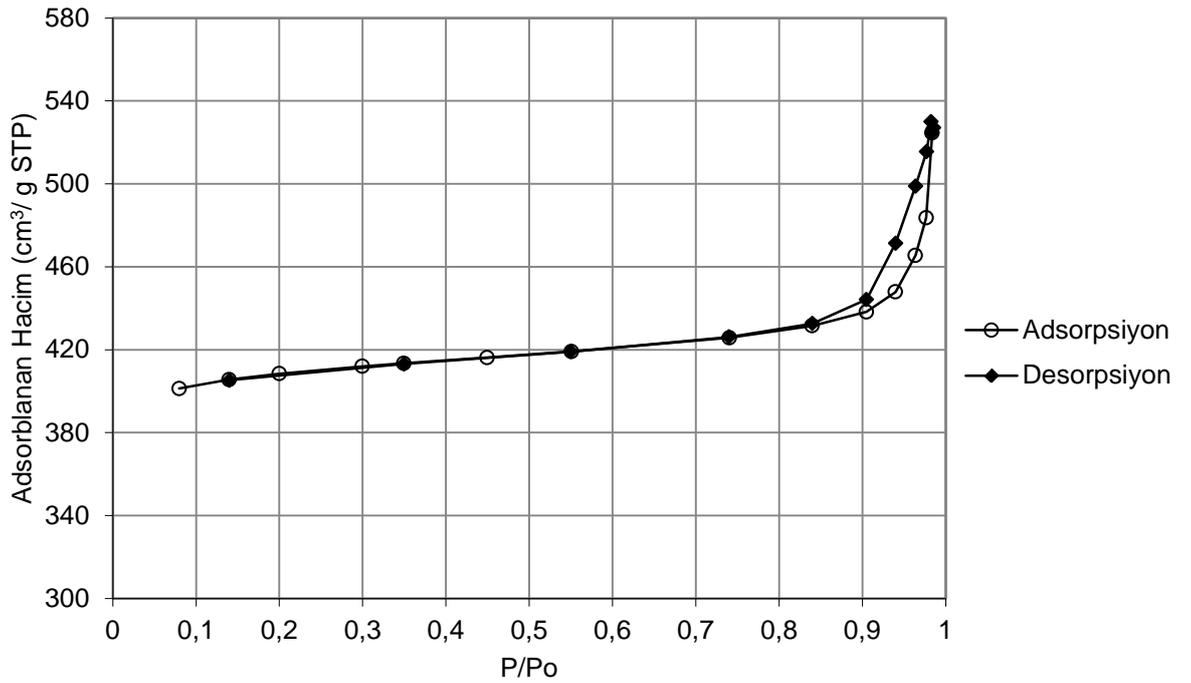
Şekil 4.2 ZIF-8 Kristalinin FTIR spektrumu

Şekil 4.3’de verilen malzemeye ait termogravimetrik analiz (TGA) sonucu literatürle tutarlı olup (Venna,2010), ZIF-8 450°C’ye kadar dayanıklılık göstermektedir. 450°C’ye kadar görülen önemsiz kütle kaybı, yapının gözeneklerinde kalmış olan MeOH moleküllerinin uzaklaşması ile açıklanabilmektedir. Bu noktadan sonra ise kristaldeki organik grupların bozunması sonucu yapıda oluşan bozulmalar %66’lık bir kütle kaybına sebep olmaktadır. Yapının bozunması sonucu ortamda kalan %34’lük kütle ise malzemenin içeriğindeki hesaplanan ZnO miktarına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.3 ZIF-8 Kristalinin Termogravimetrik Analiz Sonucu

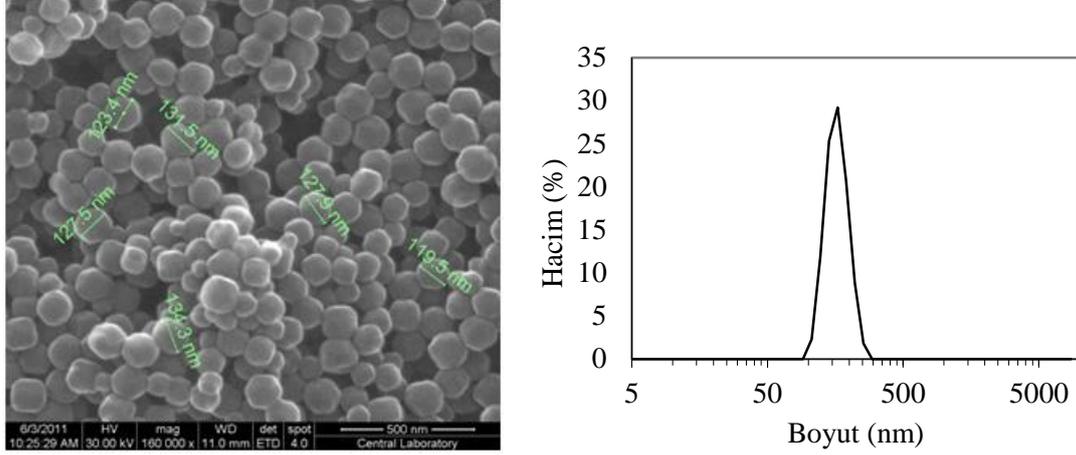
ZIF-8 kristalinin BET yüzey alanı Şekil 4.4' te görülen N₂ adsorpsiyon izotermi kullanılarak hesaplanmıştır. Analiz öncesi kristaller 24 saat boyunca 150°C'lik vakumlu fırında degaz edilerek porları tamamen boşaltılmış ve analiz sıvı azot kullanılarak 77 K gerçekleştirilmiştir. ZIF-8 kristalleri Tip 1 izotermi karakteristiği göstermiş olup 0.90-0.99 bağıl basınç aralığında gözlemlenen histerezis olayları, tanecikler arasında kalan boşluklarla açıklanabilmektedir. Analiz sonucunda adsorplanan N₂ miktarı yaklaşık 420 cm³/g STP olarak görülmüş ve ZIF-8 kristalinin BET yüzey alanı 1192 m²/gr, dış yüzey alanı ise 131 m²/g olarak hesaplanmıştır. Kullanılan dolgu maddesinin yüzey alanının yüksek olması gaz ayırım membranlarının performansını artırması açısından önemlidir. Sentez yöntemi için kullanılan referans makalede 1 saatlik sentez sonucunda elde edilen ZIF-8 kristalinin yüzey alanı 744 m²/g olarak bulunmuştur. Bu farklılığın sebebi analiz öncesi uygulanan degaz süresinin farklılığından kaynaklanıyor olabilir (Venna,2010).



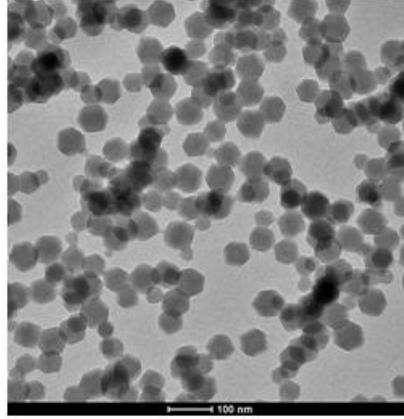
Şekil 4.4 ZIF-8 Kristalinin N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

Diğer tarafta da SEM görüntüleri ve parçacık boyutu analizi kullanılarak ZIF-8 kristallerinin boyutları belirlenmiştir. Referans olarak kullanılan makalede elde edilen parçacık boyutu 250 nm olarak rapor edilmiştir (Venna,2010). Parçacık boyutu analizi sonucunda yaklaşık 240 nm olan kristallerin boyutları SEM görüntülerine göre 130 nm

civarındadır ve bunun sebebi parçacık boyutu analizi sırasında meydana gelmesi muhtemel yığılmalar ile açıklanabilir. Şekil 4.5 (a)' da verilen SEM görüntüsünden üretilen kristallerin boylarının homojen bir dağılıma sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5 (a) ZIF-8 kristaline ait SEM görüntüsü; (b) ZIF-8 kristaline ait parçacık boyutu dağılımı

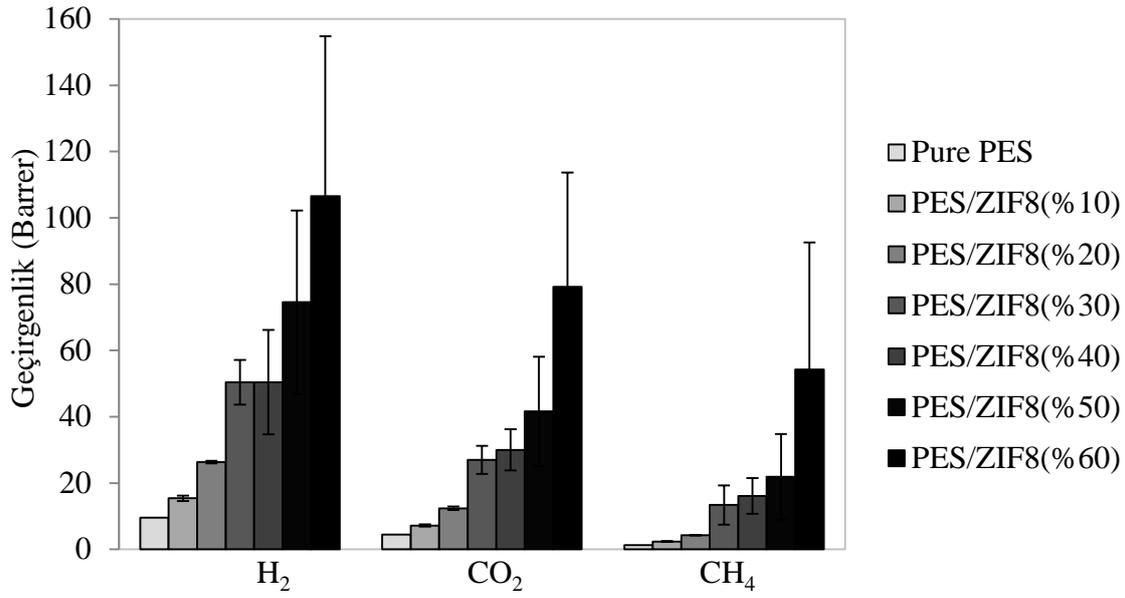


Şekil 4.6 ZIF-8 kristallerine ait TEM görüntüsü

Son olarak da Şekil 4.6'da görülen TEM görüntüsü kullanılarak sentezlenen kristallerin yapıları daha ayrıntılı incelenmiş ve şekillerin düzgün altıgenler olduğu görülmüştür. ZIF-8 kristallerinin sentezinin tekrarlanabilirliğinden emin olmak amacıyla tüm analizler en az üçer defa tekrarlanmış ve son derece tutarlı sonuçlar elde edilmiştir.

4.2 İkili Membranların Tek Gaz Geçirgenlik Sonuçları ve Karakterizasyonu

İkili karışık matrisli membranlarda membranda bulunan ZIF-8 miktarının gaz geçirgenlik performansına olan etkisinin incelenilebilmesi için 6 farklı kompozisyon seçilerek membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlar tekli gaz geçirgenlik deneyleri ile karakterize edilerek performansları incelenmiştir. Membran performanslarının saf polimerik membranın performansı ile kolaylıkla karşılaştırılabilmesi için aynı zamanda saf PES membran hazırlanarak test edilmiştir. Her bir membrandan 3'er tane hazırlanmış, her membrandan ikişer parça kullanılarak ölçümler yapılmış ve tüm sonuçların ortalaması alınarak sonuçların standart sapması hesaplanmıştır. Şekil 4.7'de ağırlıkça farklı miktarlarda ZIF-8 içeren membranların ortalama geçirgenlik sonuçları standart sapmalarını gösteren hata çubukları ile birlikte verilmiştir. %10 ve %20 ZIF-8 içeren membranlar için her seferinde yaklaşık aynı sonuçlar elde edilmiş ve hem membran hazırlama yönteminin hem de gaz ayırma deneylerinin tekrarlanılabilir olduğu gösterilmiştir. Fakat %30 ve daha fazla ZIF-8 içeren membranların gaz aktarım performanslarında sapmalar görülmektedir. Aynı membranın iki parçası ile ve aynı parça ile arka arkaya yapılan gaz geçirgenlik deneylerinden yakın sonuçlar elde edildiğinden gaz ayırma deneylerinin tekrarlanılabilir olduğu görülmüştür. Fakat farklı zamanlarda hazırlanan membranlar farklı sonuçlar verebilmektedir. Membran formulasyonundaki ZIF-8 miktarının artırılması ile tekrarlanılabilirliğin düşmesi polimer ve ZIF-8 kristallerinin özellikleri ve aralarındaki etkileşim ile ilişkilendirilebilir. Bu tutarsızlığın sebebi sürekli polimer fazın içinde dağılan yaklaşık 100 nm boyutlarındaki ZIF-8 kristallerinin ağırlıkça oranının artmasıyla açıklanabilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda sürekli fazı polimer malzeme oluştururken, ZIF-8 konsantrasyonu arttıkça kompozit malzemede sürekli fazın polimer olmadığı, polimerin artık kristaller arası yapıştırıcı görevi gördüğü düşünülmektedir. Dolayısıyla dayanıksız ve kararsız bir yapı oluşmaktadır. Diğer yanda ZIF-8 miktarının artmasıyla artacak olan polimer-ZIF-8 arayüzeyindeki boşluklar ve ara yüzeyde oluşabilecek farklı morfolojik yapılar da gaz aktarım performansını etkilediğinden, ZIF-8 miktarının artışı membranın yapısında önemli etkiler yapmaktadır. Ayrıca ZIF-8 miktarı arttıkça membranların kırılma güçlerinde görülen artış, gaz geçirgenlik deneylerinin yapılmasını zorlaştırmıştır. Özellikle %60 ZIF-8 içeren membranlar deney düzeneğindeki membran modülüne yerleştirme aşamasında kırıldığından sadece üç ölçüm alınabilmiştir. Membranların CH₄ geçirgenlikleri düşük olduğundan, grafikte görünürlüğü arttırmak adına değerler 10 ile çarpılarak rapor edilmiştir.

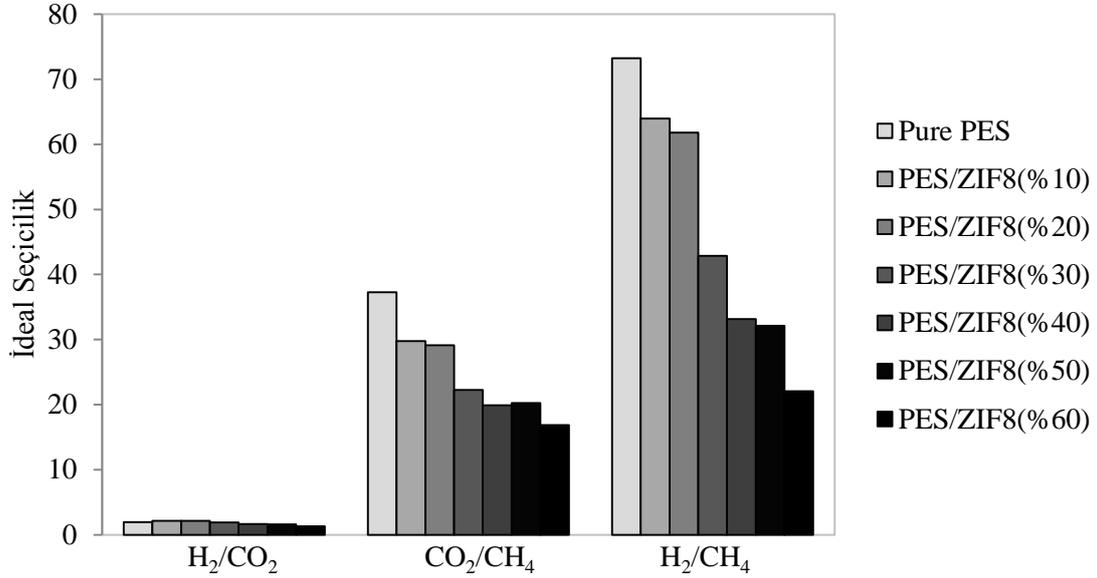


Şekil 4.7 Membrandaki ZIF-8 miktarının geçirgenlik değerleri üzerine etkisi

Saf polimerik membrana katılan kristallerin etkisi ile H₂, CO₂, ve CH₄ tekli gaz geçirgenliklerinde artış gözlenmiştir. Literatürde artan dolgu maddesinin etkisi ile artan geçirgenlik değerlerinin rapor edildiği birçok çalışma bulunmaktadır. Balkus ve diğerlerinin bir çalışmasında Matrimid içerisine katılan ZIF-8 miktarı ağırlıkça %10 ile %60 arasında değiştirilerek dolgu maddesi miktarının membran performansına olan etkisi incelenmiştir. Belli bir konsantrasyona kadar (%40) geçirgenliklerde gözlenen artış polimer serbest hacminin artmasıyla açıklanırken, bu noktadan sonra başlayan düşüş farklı tahminlere bağlanmıştır. Artan ZIF-8 miktarı nedeniyle gaz moleküllerinin geçebileceği polimer oranının azalması, gaz moleküllerinin izlemesi gereken yol uzunluğunun artması ve artan kristal yoğunluğu nedeniyle polimerin serbest hacminin azalması kullanılan tahminlerdir (Ordonez,2010).

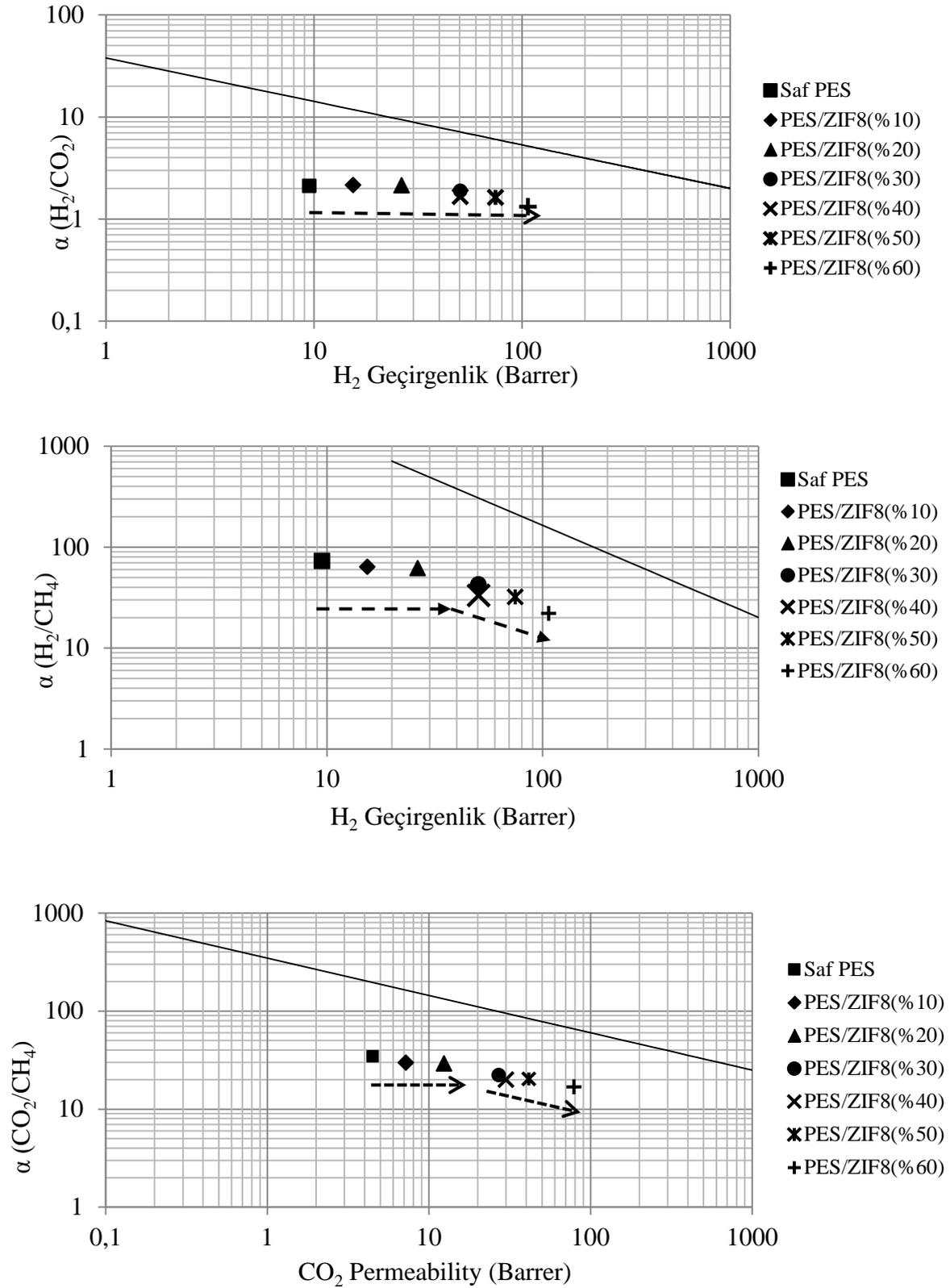
Şekil 4.8'de aynı membranlara ait ideal seçicilik değerleri sütun grafiği şeklinde görülmektedir. Artan ZIF-8 miktarı ile birlikte H₂/CO₂ ideal seçiciliği neredeyse sabit kalırken CO₂/CH₄ ve H₂/CH₄ gaz çiftlerinde düşüş gözlenmiştir. Fakat bir gaz ayırım membranının performansını incelerken geçirgenlik ve ideal seçicilik sonuçlarını birlikte değerlendirmek gerekmektedir. Ağırlıkça %10 ZIF-8 içeren membranın sonuçları saf PES membran sonuçları ile kıyaslandığında tüm gazlar için geçirgenlik değerlerinde 2 kat artış görülmektedir. Bunun yanında H₂/CO₂ ideal seçiciliği sabit kalırken, diğer iki gaz çiftinde gözlenen düşüş ~%14 olarak hesaplanmıştır. Bu düşüş %20 ZIF-8 içeren membranda ~%16 olarak hesaplanırken,

H₂, CO₂ ve CH₄ geçirgenliklerinin yaklaşık 3 katına çıktığı görülmektedir. Geçirgenlik ve seçicilik değerlerindeki değişimler birlikte değerlendirildiğinde membran performansındaki önemli artış daha açık bir şekilde görülmektedir.



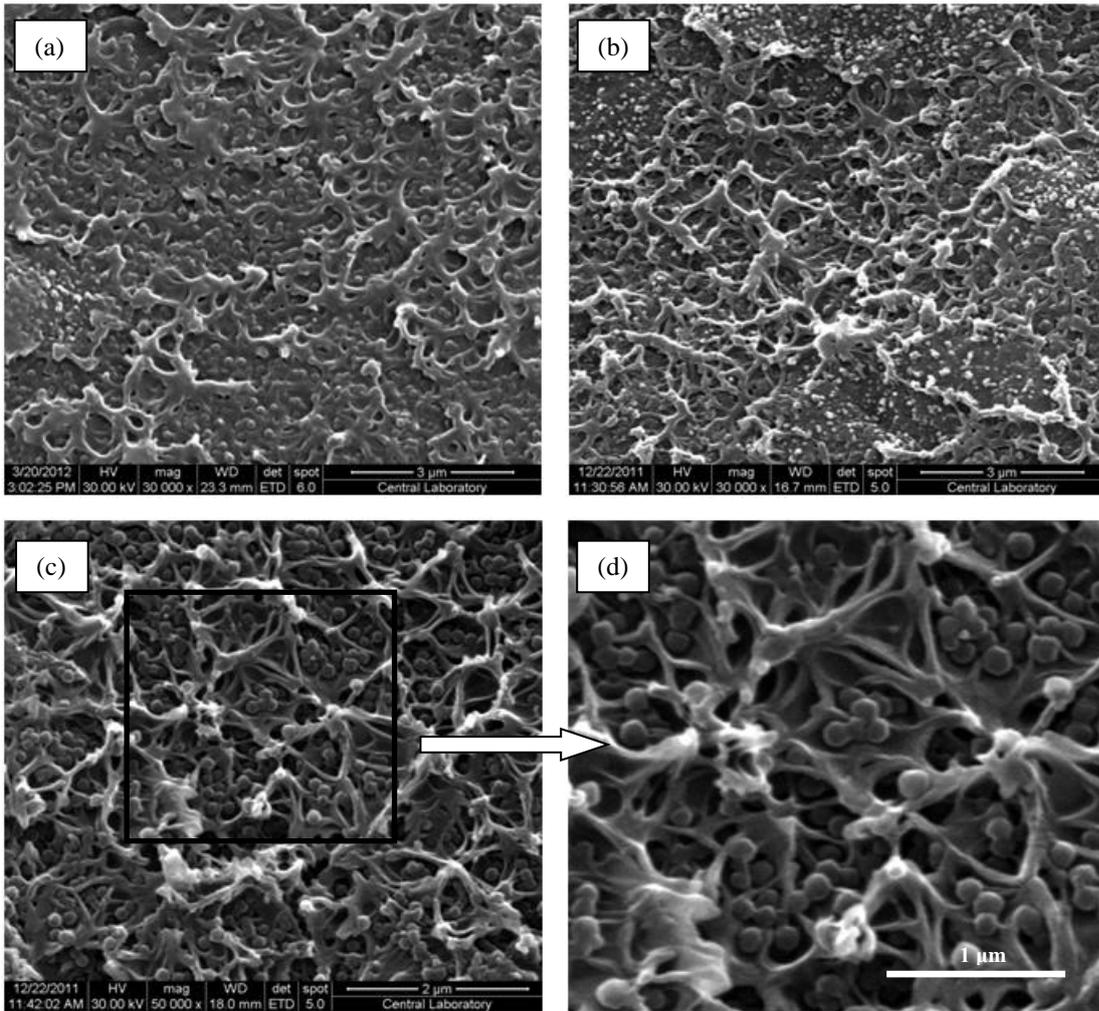
Şekil 4.8 Membrandaki ZIF-8 miktarının ideal seçicilik değerleri üzerine etkisi

Membranların gaz ayırım performanslarının daha net şekilde ve karşılaştırmalı olarak gözlenebilmesi için Robeson (2008) grafikleri kullanılmıştır. Şekil 4.9’ da farklı gaz çiftleri için üst sınır eğrileri verilmiştir. Membranların gaz geçirgenlik performansları tüm gaz çiftleri için çizilen eğriler üzerine konularak incelendiğinde sonuçların saf polimerik membrana göre daha iyi olduğu ve konsantrasyon artışıyla üst sınır doğrusuna yaklaştığı gözlemlenmiştir. ZIF-8 konsantrasyonu artırılan membranların eğriler üzerindeki hareketi tam olarak Moore ve Koros (2005)’ un çalışmasında ifade edilen 2. ve 3. durum ile açıklanabilmektedir. Polimer-dolgu maddesi ara yüzeyinde oluşan seçici olmayan boşluklar membranın geçirgenlik değerlerinde artışa neden olurken seçicilik değerlerinde düşüş meydana gelmektedir (Moore,2005).



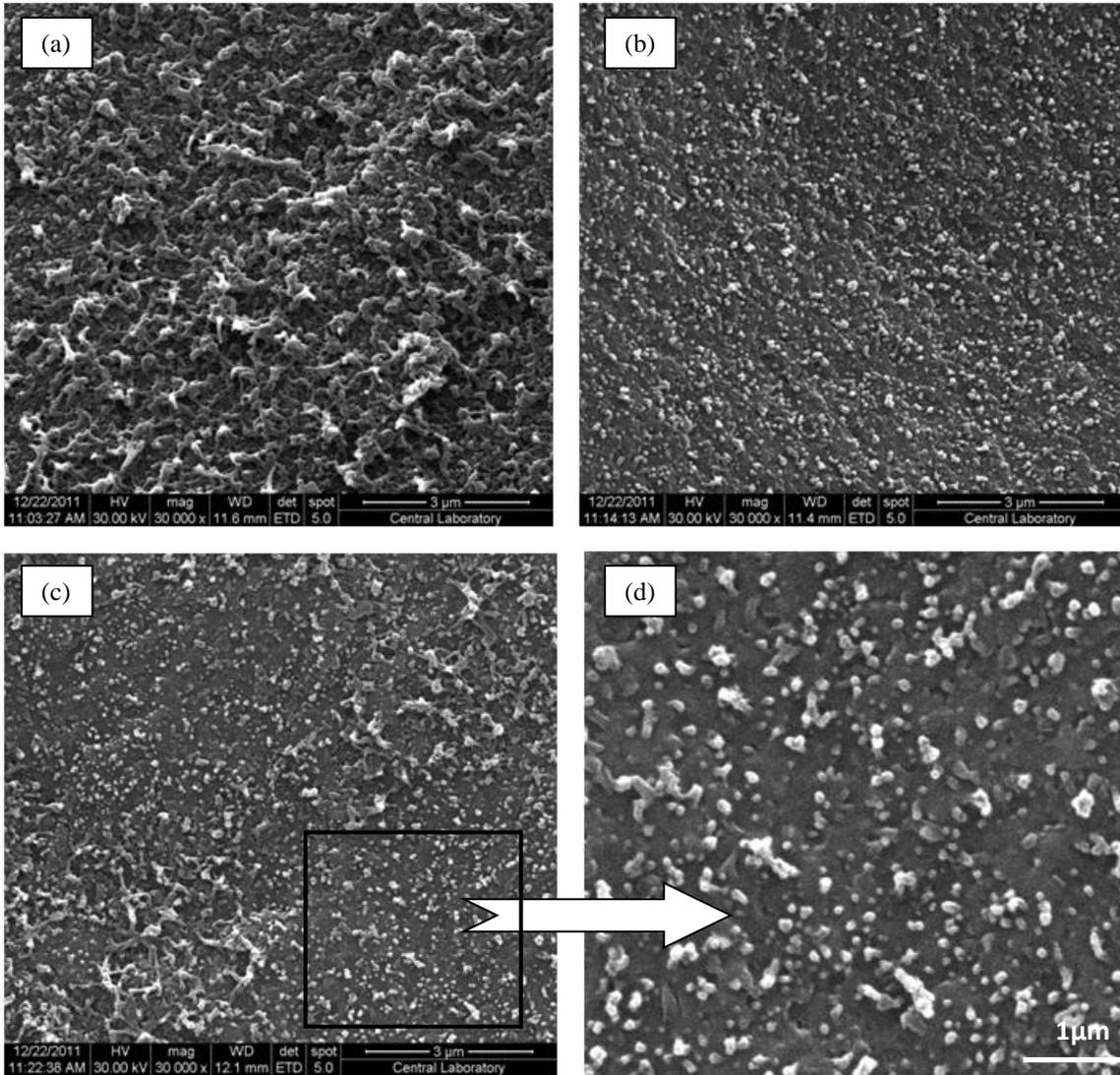
Şekil 4.9 H_2/CO_2 , CO_2/CH_4 ve H_2/CH_4 gaz çiftleri için çizilmiş Robeson üst eğri çizgileri (Robeson,2008)

Düşük konsantrasyonda ZIF-8 (< %40) içeren ikili membranların morfolojik yapılarını inceleyebilmek için elde edilmiş SEM analizinin sonuçları Şekil 4.10' da görülmektedir. PES/ZIF-8 (%10) kompozisyonuna sahip membranın mikrografında polimer faz ile kristallerin içiçe geçmiş olduğu gözlenmektedir. Özellikle %20 ve %30 ZIF-8 içeren membranların kesitlerinden alınan görüntülerden polimer ile kristallerin biraraya gelmesiyle dallı bir yapının oluştuğu ve bu dallı yapı içerisinde kristallerin ayrı ayrı ve homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. PES/ZIF-8 (%20) kompozisyonuna sahip membran daha yakından incelendiğinde (Şekil 4.10(c)) ZIF-8 nanokristallerinin etrafında oluşmuş olan büyük boşluklar dikkat çekmektedir. Ara yüzeydeki etkileşim sonucu oluşan boşluklar kompozit membran malzemenin serbest hacmini artırıp gaz moleküllerine geçebilecekleri dirençsiz aktarım yolları sağlamaktadır. Dolayısıyla formülasyona eklenen ZIF-8' in etkisiyle elde edilen artan geçirgenlik ve düşen seçicilik değerlerinin sebebi bu şekilde açıklanabilmektedir.



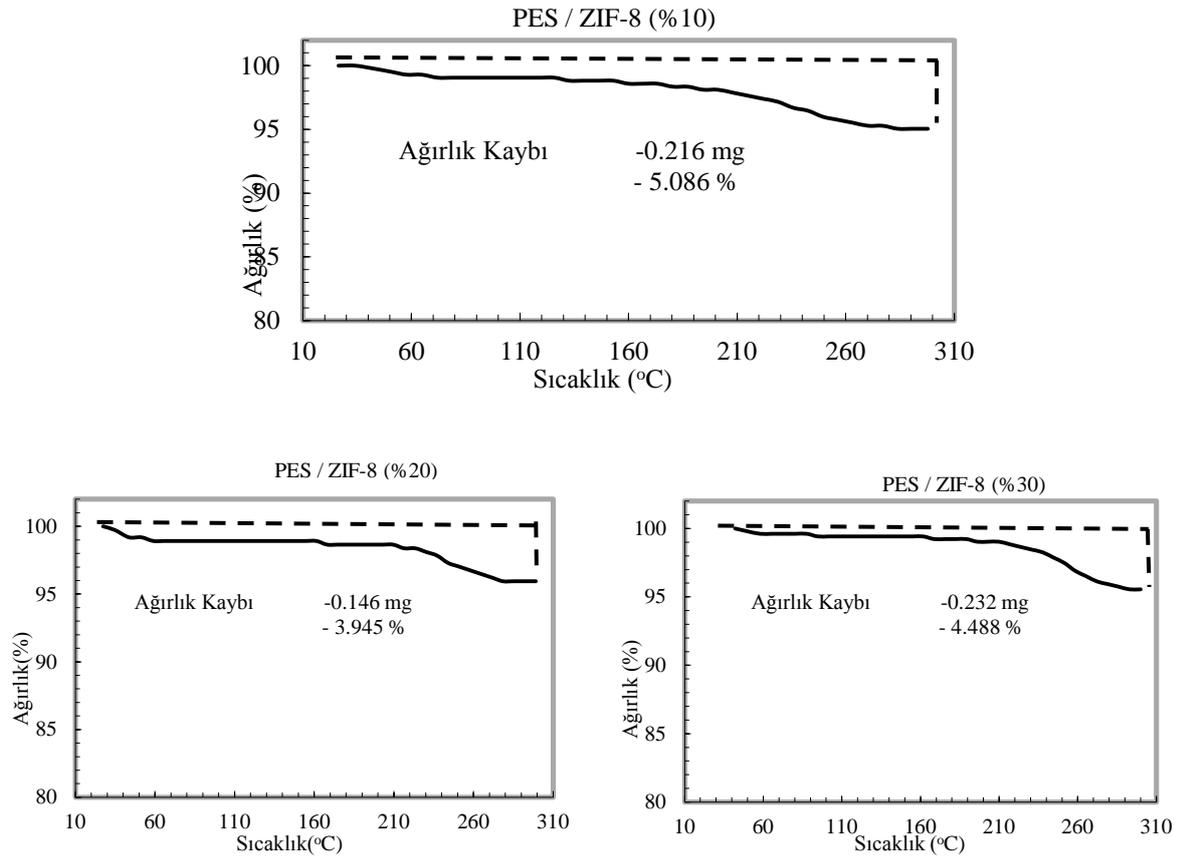
Şekil 4.10 İkili membranların SEM mikrografları; (a) PES/ZIF-8 (%10), (b) PES/ZIF-8 (%30), (c) ve (d) PES/ZIF-8 (%20)

Şekil 4.11’ de görülen yüksek konsantrasyonda ZIF-8 içeren membranlara ait SEM mikrografları incelendiğinde tahmin edilen faz değişimi açıkça görülmektedir. Özellikle %50 ve %60 (Şekil 4.13(d)) ZIF-8 içeren membranlarda büyük boşluklu dallı yapı görülmemekle birlikte kesit görüntüleri düşük konsantrasyonlu membranlarınkinden oldukça farklıdır. Homojen bir şekilde dizilmiş olan ZIF-8 kristallerinin membrandaki miktarı daha baskın bir hal almıştır. Düşük konsantrasyonlu membranlarda sürekli fazı polimer malzeme oluştururken ZIF-8 kristalleri polimer içerisinde dağılarak boşluklu bir yapı oluşturmuştur. Fakat yüksek konsantrasyonlu membranlarda sürekli faz polimer yerine daha çok ZIF-8’den oluşurken, polimer malzeme kristaller arasında yapıştırıcı görevi görmeye başlamıştır. Bu membranlarda gözlenen dayanıksız ve kararsız yapı sürekli fazın değişimi ile açıklanabilir.



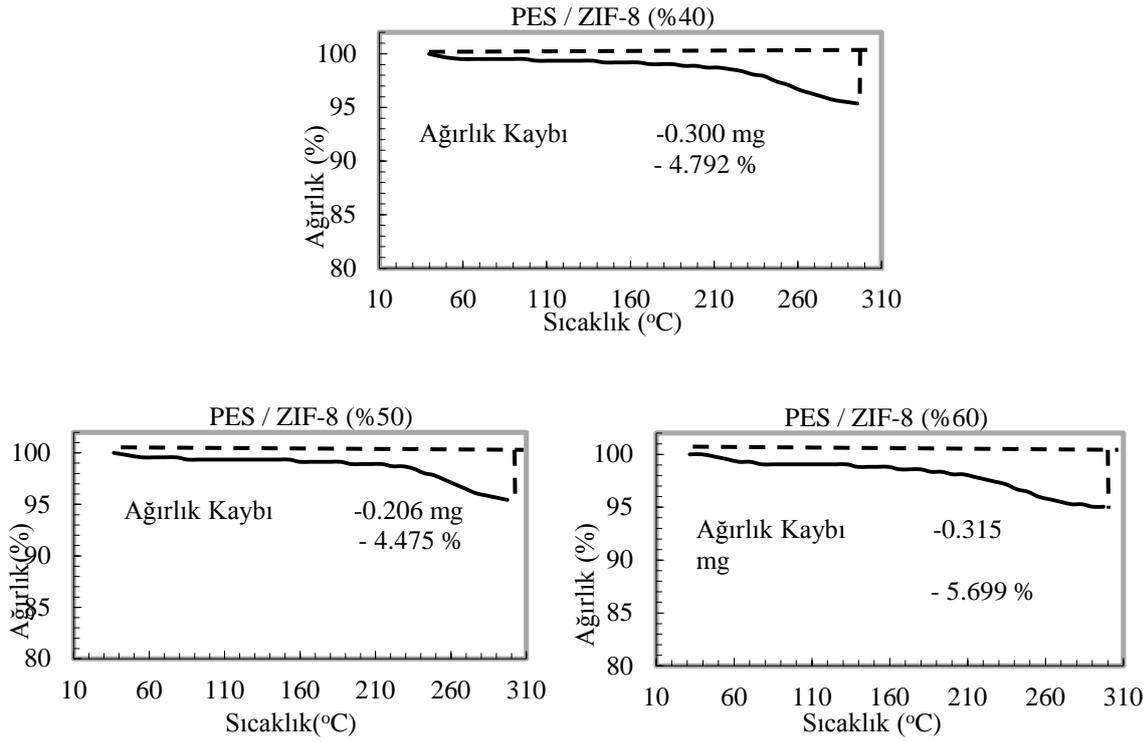
Şekil 4.11 İkili membranların SEM mikrografları; (a) PES/ZIF-8 (%40), (b) PES/ZIF-8 (%50), (c) ve (d) PES/ZIF-8 (%60)

Farklı miktarlarda ZIF-8 içeren ikili membranlara ait termal gravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.12 ve 4.13’ de gösterilmektedir. Ayrıca Çizelge 4.1’de tüm ikili membranların farklı sıcaklık aralıklarında gözlenen ağırlık kayıpları verilmiştir.



Şekil 4.12 Ağırlıkça %10, %20 ve %30 ZIF-8 içeren ikili membranların TGA termogramları

Tüm ikili membranlar için termal analiz sonucunda benzer kütle kayıp grafikleri elde edilmiştir. PES/ZIF-8 (%10) kompozisyonuna sahip membranının ağırlık kayıplarını inceleyecek olursak, görülen toplam ağırlık kaybı %5.09 olup, bu kaybın 105°C’ ye kadar olan %1.06’ lik kısmı yüzeyde tutunmuş yabancı maddelerin ve nemin uzaklaştırılması olarak yorumlanmaktadır. 105-300°C aralığındaki kayıp ise tavlama işlemi sırasında membran yapısından uzaklaştırılamamış olan çözücünün uzaklaştırılması olarak düşünülmektedir. Farklı sıcaklık aralıklarında ağırlıkta gözlenen kayıplar ZIF-8 miktarından bağımsız olarak birbirine yakın değerler göstermektedir.



Şekil 4.13 Ağırlıkça %40, %50 ve %60 ZIF-8 içeren ikili membranların TGA termogramları

Çizelge 4.1 İkili membranların farklı sıcaklık aralıklarında hesaplanan ağırlık kayıpları

Membran İçeriği	105 °C'kadar gözlenen Ağırlık Kaybı (%)	105-200 °C arasında gözlenen Ağırlık Kaybı (%)	200-300 °C arasında gözlenen Ağırlık Kaybı (%)	Toplam Ağırlık Kaybı (%)
Yoğun,Homojen PES	1.14	0.72	3.04	4.90
PES/ZIF-8 (%10)	1.06	0.92	3.11	5.09
PES/ZIF-8 (%20)	1.03	0.27	2.65	3.95
PES/ZIF-8 (%30)	0.37	0.46	3.52	4.35
PES/ZIF-8 (%40)	0.46	0.61	3.61	4.68
PES/ZIF-8 (%50)	0.57	0.39	3.48	4.43
PES/ZIF-8 (%60)	0.52	0.48	5.36	6.36

Camsı geçiş sıcaklığı polimer malzemelerin hakkında önemli bilgiler veren özelliklerden biridir. Polimerin camsı özelliklerini kaybedip viskoz özellikler kazanmaya başladığı sıcaklıktır ve polimer malzemenin oda sıcaklığındaki esnekliği ile ilgili bir fikir vermesi açısından önemlidir.

Literatürde birçok çalışmada karışık matrisli membranlarda istenilen polimer-dolgu maddesi ara yüzey morfolojilerinin polimer zincirlerinin esnekliği ile sağlanabileceği savunulmuştur (Liu,2008; Chung,2007). Bu yüzden DSC membran yapısı ile ilgili fikirler veren önemli bir analizdir. Bu çalışmada saf PES membranın ve farklı kompozisyonlarda ZIF-8 içeren ikili membranların DSC analizleri yapılarak camsı geçiş sıcaklıkları tayin edilmiştir. Membranların camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 İkili membranların camsı geçiş sıcaklıkları

Membrane	PES/ ZIF-8 (%y)/ HMA (%x)		Tg (°C)
	x	y	
PES/ZIF-8	0	0	217
		10	215
		20	218
		30	217
		40	219
		50	219
		60	218

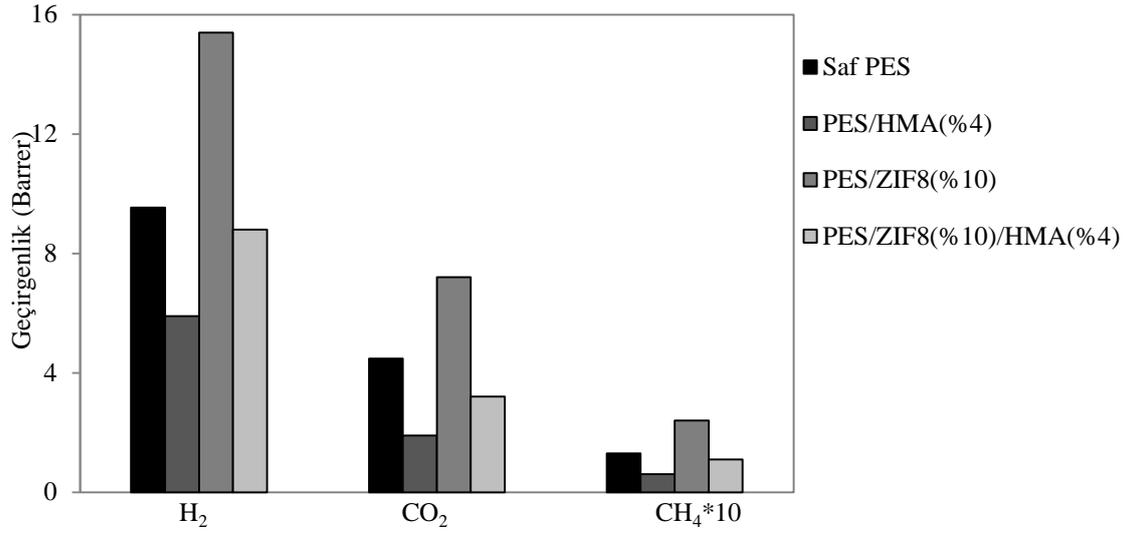
Membran formülasyonuna katılan ZIF-8 miktarının değişmesiyle saf PES’te 217°C olarak ölçülen camsı geçiş sıcaklığının genel olarak sabit kaldığı gözlenmektedir. Bu durum polimer ile ZIF-8 arasında moleküler boyutta önemli bir etkileşimin bulunmadığını göstermektedir. Literatürdeki bir çalışmada kullanılan Zeolit 4A’nın etkisiyle PES malzemenin Tg’sinde bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir (Battal,1995). Bazı çalışmalarda ise karışık matrisli membranlarda formülasyonuna katılan dolgu maddesinin etkisiyle polimer zincirlerin hareketinin kısıtlanması sebebiyle Tg’ nin yükseldiği rapor edilmiştir (Li,2005;Moore,2005). Tg’ de gözlenen artış aynı zamanda polimer-dolgu maddesi ara yüzeyindeki başarılı yapışmanın göstergesi olarak değerlendirilmiştir (Li,2005; Moore,2005).

4.3 Üçlü Membranların Tek Gaz Geçirgenlik Sonuçları ve Karakterizasyonu

Geçirgenliklerde ZIF-8 konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak meydana gelen yüksek artışlar, bu malzemenin yüksek performanslı membran elde edilmesi için ümit vadeden bir malzeme olduğunu gösterdi. Fakat seçiciliklerdeki düşüşün özellikle %10 ve %20 ZIF-8 içeren membranlarda polimer-ZIF-8 arasındaki boşluklardan kaynaklandığı düşünüldüğünden, bu düşüşün önüne geçebilmek için membranlara üçüncü bir malzeme olan uyumlaştırıcı eklenerek performanslar incelenmiştir. Ayrıca saf polimere ağırlıkça %4 oranında HMA eklenerek PES/HMA şeklinde ikili membranlar da hazırlanarak performansları incelenmiştir. Ağırlıkça %10, %20 ZIF-8 içeren membranların dayanıklılığında ve tekrarlanılabilirliğinde emin olduğumuz için üçüncü bileşen bu membranlara eklenmiştir. Aynı zamanda ümit vadeden sonuçlara sahip %30 ZIF-8 içeren ikili membranlara farklı miktarlarda HMA eklenerek üçlü membranları hazırlanmıştır fakat gaz ayırma performanslarında tekrarlanılabilirlik tam elde edilememiştir.

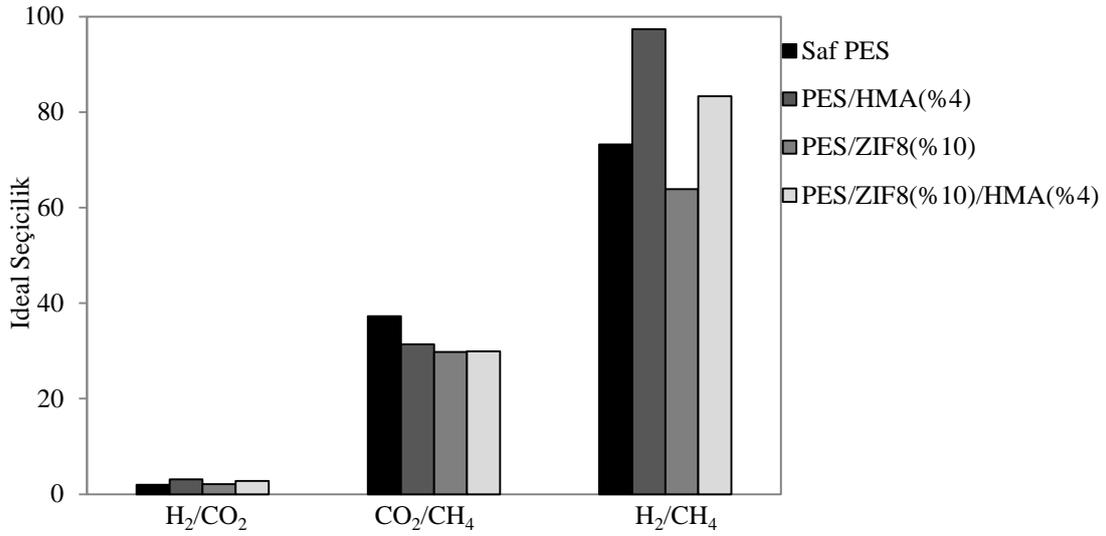
Şekil 4.14 ve 4.15’ de %10 ZIF-8 içeren membranın formülasyona eklenen %4 oranındaki HMA’ nın etkisi ile- tekli gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik değerlerindeki değişimi sütun grafikleri şeklinde ifade edilmiştir. Öncelikle PES’ e katılan HMA tüm gazlar için geçirgenlik değerlerinde düşüşe sebep olmuştur. Küçük molekül ağırlıklı katkı maddelerinin bir kısmında da görüldüğü gibi, HMA antiplastizasyon etkisi göstermiş ve polimer zincirleri arasındaki serbest hacmi azaltarak geçirgenliklerin düşmesine neden olmuştur (Şen,2003; Karatay,2010). Saf PES membrana eklenen ZIF-8 kristallerinin etkisi ile yükselen geçirgenlik değerleri üçüncü bileşenin eklenmesiyle düşüş göstermektedir. PES/ZIF-8 (%10) membranına ağırlıkça %4 HMA eklenmesi sonucunda H₂ geçirgenliği 15.4’ ten 8.8’e düşerken, CO₂ geçirgenliği 7.2’ten 3.2’ye, CH₄ geçirgenliği ise 0.24’ten 0.11’e düşmüştür. Formülasyona eklenen HMA katkısı ile gaz geçirgenliklerinde gözlenen düşüş miktarları H₂ gazı için %45 olarak hesaplanırken, CO₂ ve CH₄ gazları için %55 olduğu görülmüştür.

Geçirgenliklerdeki bu düşüş HMA’ nın antiplastizasyon etkisinin yanında polimer-ZIF-8 arayüzeyinde olduğu SEM mikrograflarından da görülen boşlukların eklenen HMA ile bir oranda doldurulduğunun göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Büyük boşluklar belli oranda azaltıldığından gazların membrandan geçiş hızları yavaşlamıştır.



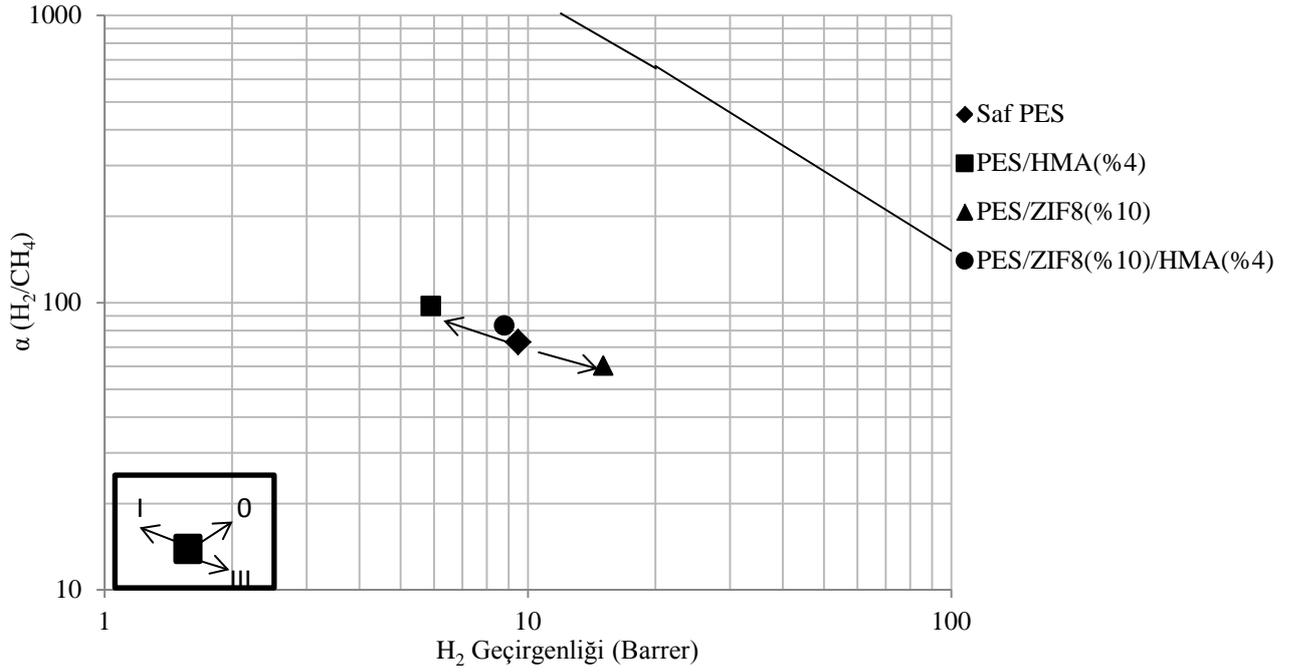
Şekil 4.14 PES/ZIF-8 (%10)/ HMA (%X) membranında HMA miktarı ile geçirgenliklerin değişimi

PES/HMA (%4) kompozisyonuna sahip membranın ideal seçicilik değerleri saf PES membranın seçicilik değerleri ile kıyaslandığında H₂/CO₂ ve H₂/CH₄ çiftleri için önemli artışlar gözlenmektedir. Diğer yanda, PES/ZIF-8 (%10) membranına ağırlıkça %4 oranında eklenen HMA'nın etkisiyle CO₂/CH₄ çifti için ideal seçicilik değeri sabit kalırken, H₂/CH₄, H₂/CO₂ gaz çiftlerinin seçiciliklerinde yaklaşık %30 oranında bir artış meydana gelmiştir ve bu gaz çiftleri için seçicilik değerleri saf PES membranın sonuçlarından da yükseken, kinetik çap olarak birbirine en yakın büyüklükteki CO₂/CH₄ gaz çifti için sonuçlar saf PES membranın sonuçlarından daha düşüktür.



Şekil 4.15 PES/ZIF-8 (%10)/ HMA (%X) membranında HMA miktarı ile ideal seçiciliklerin değişimi

PES/ZIF-8 (%10) kompozisyonuna sahip ikili ve üçlü membranların gaz geçirgenlik sonuçları H₂/CH₄ gaz çifti için çizilmiş Robeson üst eğrisi üzerine konulduğunda saf PES membran sonuçları ile kolayca kıyaslanabilmektedir (Şekil 4.16). PES'e eklenen %4'lük HMA membranın Robeson eğrisindeki yerini Şekil.4.16' da görüldüğü gibi I yönünde değiştirmiştir. Dolgu maddesi etrafında oluştuğu tahmin edilen katı yapı dolayısıyla membranın serbest hacmi düşmüş ve geçirgenlik değerleri azalmış, ve ideal seçicilik değerleri artmıştır. Bu hareket HMA'nın antiplastizasyon etkisinin sonucu olarak açıklanabilmektedir (Karatay,2010). Polimer ortama %10 oranında eklenen ZIF-8 kristallerinin etkisi ile membran performansı, saf PES membrana göre III yönünde hareket etmektedir. Literatür kısmında 3.durum olarak açıklanan hareket dolgu maddesi etrafında meydana gelmiş boşluklar sonucu membranın artan geçirgenlik ve düşen seçicilik değerlerini göstermektedir (Moore,2005). PES/ZIF-8 (%10)/HMA (%4) membranının gaz geçirgenlik sonuçları PES/ZIF-8 (%10) membran referans alındığında I yönünde hareket etmiştir (Moore,2005).

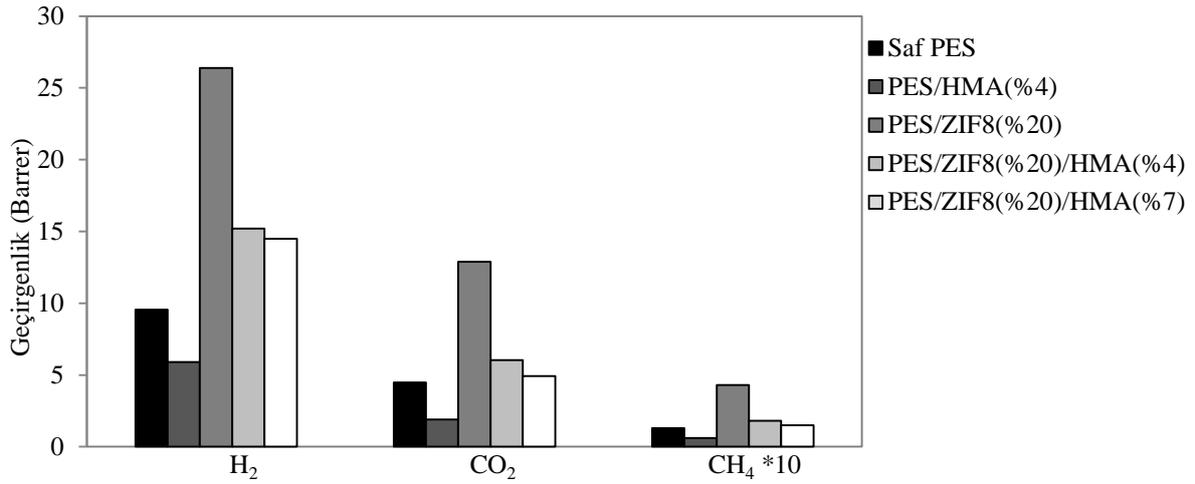


Şekil 4.16 İkili ve üçlü membranların H₂/CH₄ gaz çifti için çizilmiş Robeson üst eğrisi üzerinde gösterimi (Robeson,2010)

%20 ZIF-8 içeren membranlara %4 ve %7 oranlarında HMA konularak iki farklı kompozisyon incelenmiş, geçirgenlik ve seçicilik sonuçları Şekil 4.17 ve 4.18’de verilmiştir. Artan HMA miktarına karşılık tüm gazlar için ölçülen geçirgenlik değerlerinde düşüş gözlenmektedir fakat tüm membranların geçirgenlik değerleri saf PES membranın geçirgenlik değerlerinden yüksektir. Eklenen HMA etkisiyle meydana gelen gaz geçirgenliklerindeki düşüş miktarları gazların kinetik çapları (Çizelge 4.3) ile ilişkilendirildiğinde, HMA’nın en fazla, kinetik çapı en büyük olan CH₄ gazını etkilediği görülmüştür. Kinetik çap ise birbirleriyle sıfır başlangıç kinetik enerji değeri ile çarpışan iki molekül için moleküller arası oluşan en kısa mesafe olarak tanımlanır.

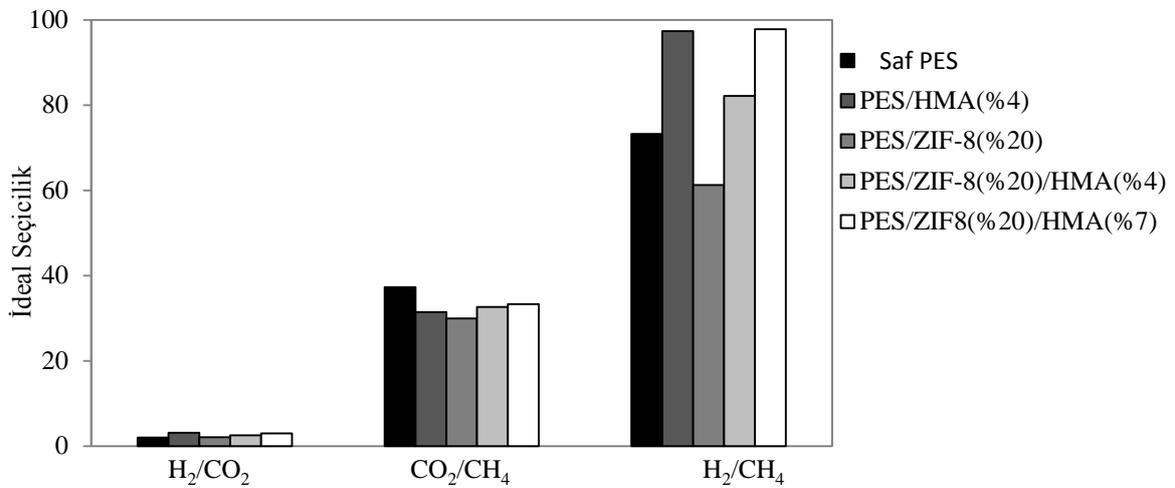
Çizelge 4.3 Kullanılan gazların kinetik çapları (Mulder,1996)

GAZ	H ₂	CO ₂	CH ₄
Kinetik çap (nm)	0.289	0.33	0.38



Şekil 4.17 PES/ZIF-8 (%20)/ HMA (%X) membranında HMA miktarı ile geçirgenliklerin değişimi

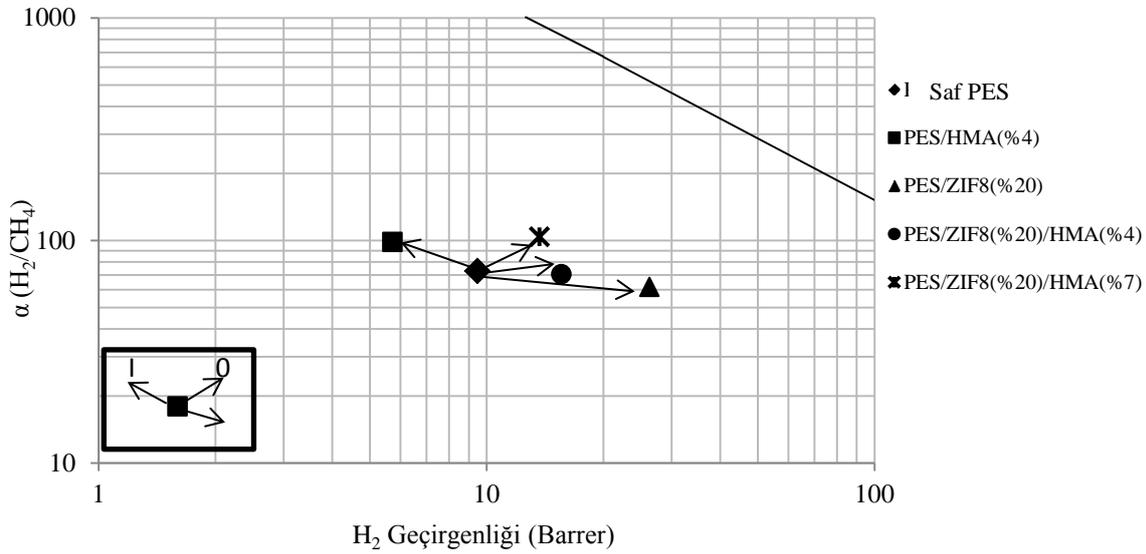
İdeal seçicilik sonuçlarını ikili membranla kıyaslayarak değerlendirdiğimizde tüm gaz çiftleri için artış gözlenmektedir. Ayrıca H₂/CO₂ ve H₂/CH₄ ideal seçicilikleri saf polimerik membranın sonuçlarından da yüksektir. Özellikle H₂/CH₄ gaz çifti için seçicilik değeri formülasyona eklenen %7 HMA'nın etkisiyle 61.8' den 103.7' e yükselmiş ve bu da yaklaşık olarak % 70 iyileşmeye denk gelmektedir. Seçicilik artışından en az etkilenen gaz çifti %21' lik bir artışla kinetik çapları birbirine en yakın olan CO₂/CH₄ çiftidir.



Şekil 4.18 PES/ZIF-8 (%20)/ HMA (%X) membranında HMA miktarı ile ideal seçiciliklerin değişimi

Grubumuz tarafından yapılan önceki çalışmalardan birinde uyumlaştırıcı olarak paranitroanilin and 4-amino 3 nitro-fenol'ün kullanıldığı üçlü polikarbonat membranlar hazırlanmış ve formulasyona katılan üçüncü bileşenin etkisi ile yaklaşık olarak aynı sonuçlar elde edilmiştir (Şen,2003).

PES/ZIF-8 (%20) kompozisyonuna sahip ikili ve üçlü membranların gaz geçirgenlik sonuçları H₂/CH₄ gaz çifti için çizilmiş Robeson üst eğrisi üzerine konulduğunda membran performansındaki artış son derece açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.19). %10 ZIF-8 içeren membranda da görülen davranışa benzer olarak saf PES membrana eklenen ZIF-8 kristallerinin etkisi ile boşluklu bir yapı olduğundan 3 yönünde hareket eden geçirgenlik değerleri, HMA'nın eklenmesiyle ikili membrana göre 1 yönünde hareket etmiştir.

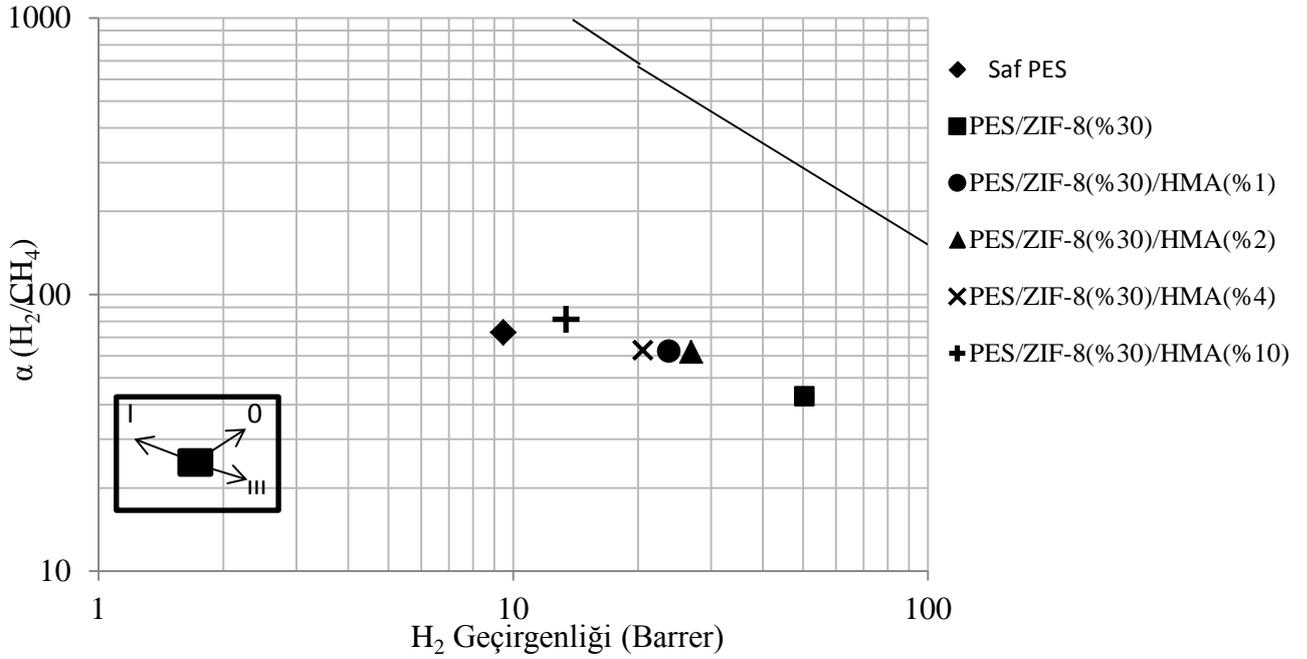


Şekil 4.19 İkili ve üçlü membranların H₂/CH₄ gaz çifti için çizilmiş Robeson üst eğrisi üzerinde gösterimi (Robeson,2010)

Ağırlıkça %10 ve %20 ZIF-8 ve farklı oranlarda HMA içeren membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri incelendiğinde gaz aktarım performanslarındaki iyileşmeler üçlü membranların ikili membranlara göre daha üstün özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

Ağırlıkça %30 ZIF-8 içeren formulasyona ağırlıkça %1 ile %10 arasında değişen miktarlarda HMA eklenerek üçlü membranlar hazırlanmıştır. Farklı zamanlarda hazırlanan membranların sonuçlarında bazı değişimler gözlenmiştir. Hazırlanan membranların farklı

kısımlarından alınan parçaların geçirgenlik ve ideal seçicilik sonuçları tablolar halinde Ek A'da verilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de görüldüğü gibi H₂/CH₄ için çizilmiş Robeson eğrisine konularak HMA'nın etkisi incelenmiştir.

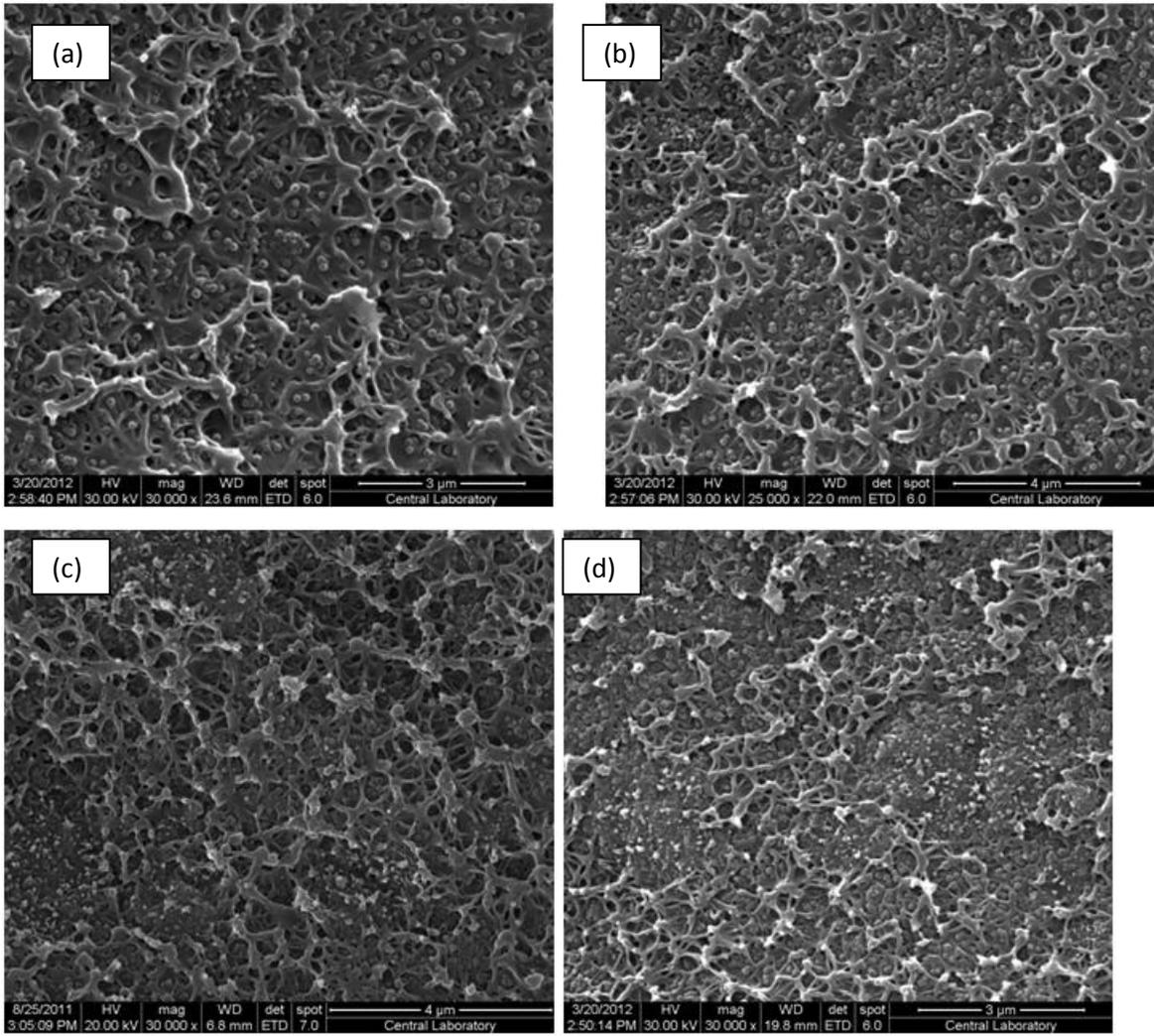


Şekil 4.20 PES/ZIF-8 (%30)/ HMA (%X) membranında HMA miktarı ile ideal seçiciliklerin değişimi

Sonuçlar incelendiğinde membran kompozisyonuna katılan HMA'nın etkisiyle tıpkı diğer üçlü membranlarda olduğu gibi tüm gazların tekli geçirgenliklerinde düşüş meydana gelirken ideal seçicilik değerleri yükselmiştir. Membran performanslarındaki değişimleri morfolojik açıdan incelemek gerekirse, saf PES membrana eklenen ZIF-8'in etkisi ile gözlenen davranış 3. durum ile açıklanmaktadır, polimer-kristal ara yüzeyinde oluşan boşluklar sebebiyle geçirgenliklerde gözlenen yüksek artış ve ideal seçicilikteki düşüş. Elde edilen ikili membranın performansı farklı miktarlarda HMA eklenmesiyle 1. durum yönünde harekete geçmiştir. Uyumlaştırıcının anti-plastikleştirici etkisi ile polimerin serbest hacmi düşmüş ve polimer-kristal ara yüzeyinde meydana gelen boşluklar belli bir oranda azalmıştır. PES/ZIF-8 (%30)/ HMA (%10) kompozisyonuna sahip membranı saf PES membran ile kıyasladığımızda gözlenen davranış 0. duruma yakın olmaktadır. Koros ve diğerleri tarafından

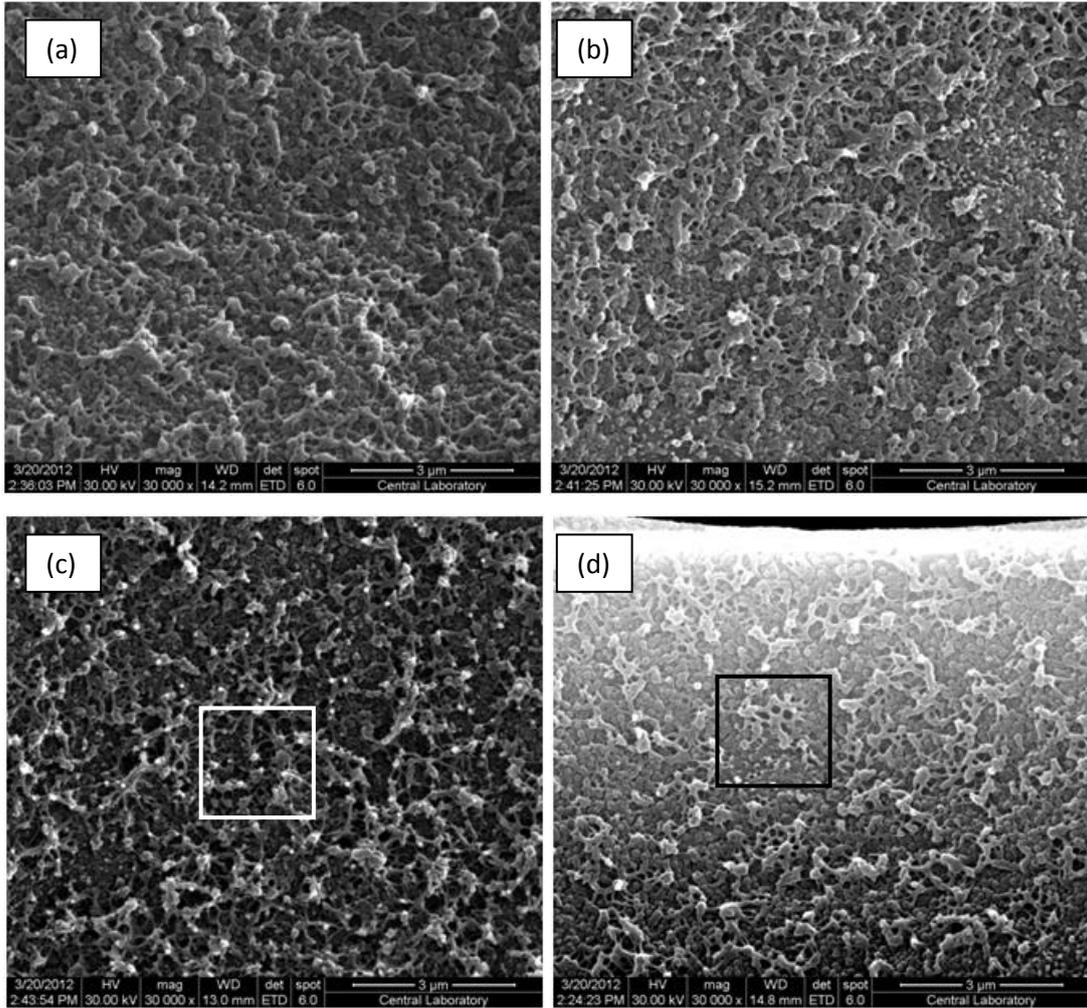
0.durum ideal durum olarak adlandırılmıştır. Yani polimer faza eklenen ZIF-8 ve HMA'nın etkisi ile yüksek performansa sahip membranlar elde edilmiştir.

Membranlara eklenen HMA'nın etkisinin görünebilmesi için SEM analizi ile membranların kesitleri incelenmiş ve eşit büyütmelerde çekilen görüntüler Şekil 4.21 ve 4.22' de gösterilmiştir. İkili membranlarla kıyaslandığında üçlü membranlarda katılan üçüncü malzemenin etkisiyle polimer fazının yapısında değişiklikler olmuş, daha dolgulu bir yapı meydana gelmiş fakat görünen boşluklar tamamen yok edilememiştir.



Şekil 4.21 Ağırlıkça %10 ve %20 ZIF-8 içeren üçlü membranların SEM mikrografları; (a) PES/ZIF-8 (%10), (b) PES/ZIF-8 (%10)/ HMA (%4), (c) PES/ZIF-8 (%20)/ HMA (%4), (d) PES/ZIF-8 (%20)/ HMA (%7)

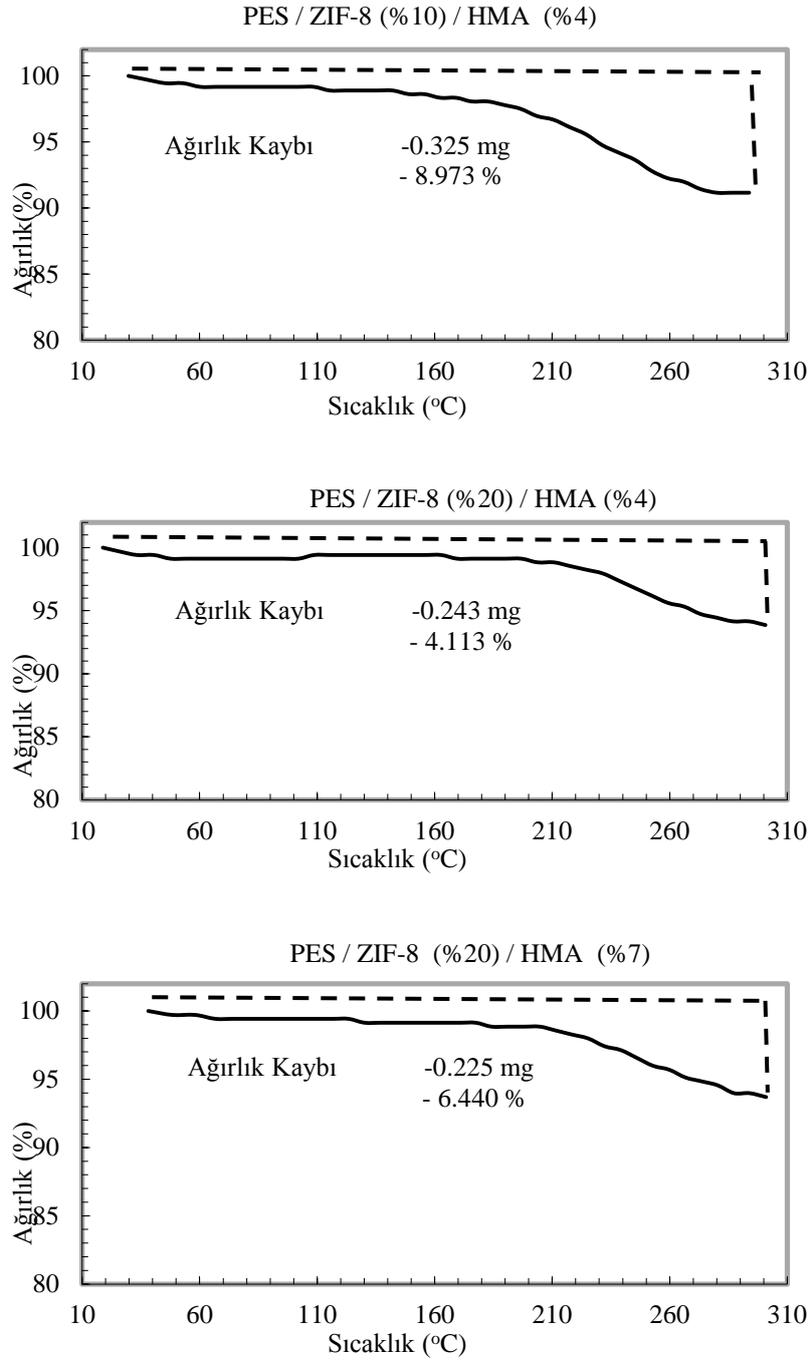
Şekil 4.22’de verilen %30 ZIF-8 içeren üçlü membranların SEM görüntüleri incelendiğinde ZIF-8 kristallerinin polimer faz içinde homojen olarak dağıldığı, hiçbir topaklanmanın oluşmadığı membran morfolojileri görülmektedir. Formülasyona eklenen HMA ile membranların bazı bölgelerinde ZIF-8 kristalleri çevresinde oluşan boşluklar azalırken bazı bölgelerde ise ikili membranlara benzer morfolojiler gözlenmektedir.



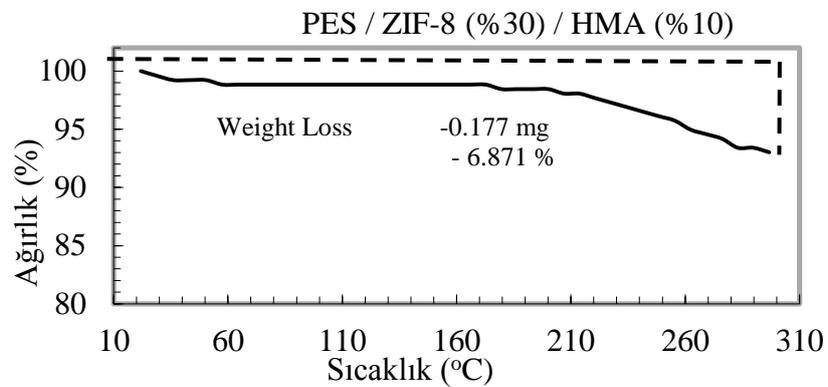
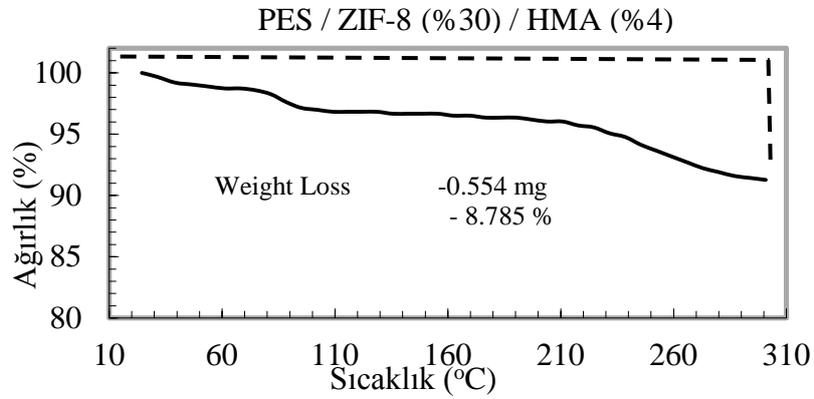
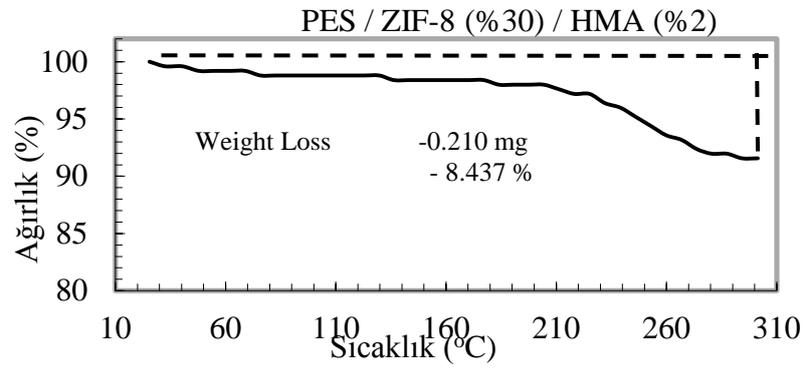
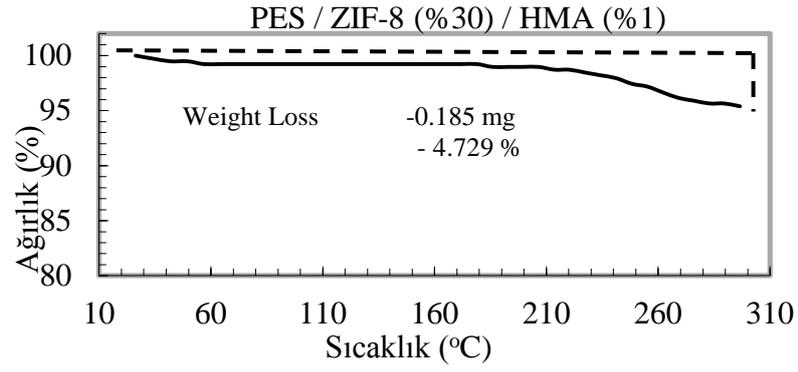
Şekil 4.22 Ağırlıkça %30 ZIF-8 içeren üçlü membranların SEM mikrografları; (a) PES/ZIF-8 (%30)/ HMA (%1), (b) PES/ZIF-8 (%30)/ HMA (%2), (c) PES/ZIF-8 (%30)/ HMA (%4), (d) PES/ZIF-8 (%30)/ HMA (%10).

Şekil 4.22’ de (c) ve (d) mikrograflarında çerçeve içerisine alınarak gösterilen boşlukların SEM analizi öncesi membran hazırlama sırasında kristallerin yerlerinden kopmasıyla oluştuğu tahmin edilmektedir.

Şekil 4.23 ve 4.23' da üçlü membranların ısıl analiz sonucu elde edilen TGA termogramları görülmektedir. Farklı sıcaklık aralıklarında hesaplanan ağırlık kayıpları ise Çizelge 4.4' te verilmiştir.



Şekil 4.23 Ağırlıkça %10 ve %20 ZIF-8 içeren üçlü membranların TGA termogramları



Şekil 4.24 Ağırlıkça %30 ZIF-8 içeren üçlü membranların TGA termogramları

300°C' ye kadar yapılan analiz sonucunda ikili membranlarda %4 ile %5 arasında hesaplanan toplam ağırlık kaybı üçlü membranlarda %4 ile %9 arasında görülmektedir. 200 °C'ye kadar görülen davranış iki tür membran için de aynıyken, toplam ağırlık kayıplarında gözlenen farklılık 200°C ile 300°C arasında belirginleşmektedir. Bu kadar küçük farklılıkların sebebi analiz öncesi membranın hava ortamında kalma süresi yada üzerinde birikmiş kirlilik miktarının farklılığı ile açıklanabilirken, aynı zamanda 200°C' den sonra HMA'nın bozunmaya başlamış olma ihtimali de göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 4.4 Üçlü membranların farklı sıcaklık aralıklarında hesaplanan ağırlık kayıpları

PES/ ZIF-8 (%x)/ HMA (%y)		105°C' ye kadar gözlenen Ağırlık Kaybı (ağırlıkça %)	105-200°C arasında gözlenen Ağırlık Kaybı (ağırlıkça %)	200-300°C arasında gözlenen Ağırlık Kaybı (ağırlıkça %)	Toplam Ağırlık Kaybı (ağırlıkça %)
x	y				
10	4	1.16	0.75	3.02	4.93
20	4	0.56	0.32	5.07	5.94
20	7	0.63	0.54	5.10	6.27
30	1	0.82	0.23	3.60	4.65
30	2	1.00	0.97	6.43	8.40
30	4	0.73	0.40	5.47	6.59
30	10	0.89	0.54	5.44	6.87

Membran morfolojisi ile ilgili az da olsa fikir elde edebilmek için üçlü membranların da camsı geçiş sıcaklıkları tayin edilmiş ve Çizelge 4.5' de verilmiştir. Membran formülasyonuna katılan HMA' nın etkisi ile saf PES'te 217°C olarak ölçülen camsı geçiş sıcaklığı 212°C'ye düşmüştür. Bu düşüş, üçlü membranların gaz geçirgenlik davranışlarını incelerken de tahmin edildiği gibi HMA' nın antiplastizasyon etkisi ile alakalıdır (Karatay,2010). PES/HMA (%4) formülasyonuna dolgu maddesinin eklenmesi ile Tg değerlerinde ZIF-8 konsantrasyonundan bağımsız olarak 4°C kadar bir artış gözlenmektedir.

Çizelge 4.5 Üçlü membranların camsı geçiş sıcaklıkları

Membrane	PES/ ZIF-8 (%y)/ HMA (%x)		T _g (°C)
	x	y	
PES/ZIF-8/HMA	4	0	212
		10	217
		20	216
		30	216

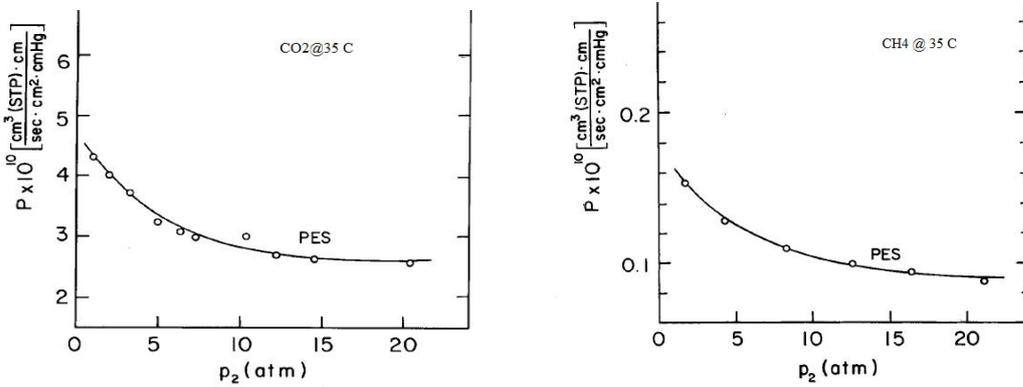
Ağırlıkça %30 ZIF-8 içeren üçlü membranların gaz aktarım performanslarında karşılaşılan tekrarlanılabilirlik probleminin sebebinin membran morfolojisi ile doğrudan ilgili olduğu düşünülmektedir. Polimer faz içinde dağılan ZIF-8'in ağırlıkça miktarının artması ile karışık matrisli membranda sürekli olan PES'in kristaller arasında yapıştırıcı görevi görmeye başlaması yapısal farklılıklar oluşturmaktadır. Ağırlıkça %30 ZIF-8 içeren kompozisyon bu farklılığın oluşmaya başladığı noktadır. İkili membranlarda %30 ZIF-8 içeren membranlarda yavaş yavaş başlayan bu kararsızlık üçlü membranlarda daha belirgin ortaya çıkmıştır.

4.4 Yüksek Basınç Deneylerinin Sonuçları

ZIF-8'in seçici adsorpsiyon kapasitesi artan basınçla birlikte artış gösterdiğinden (Zhou,2007) gaz geçirgenlik deneylerinin yüksek besleme basınçlarında yapılmasının membranların gaz aktarım performansı üzerinde etkisi olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle seçilen yüksek tekrarlanılabilirliğe ve dayanıklılığa sahip membranlarla H₂, CO₂ ve CH₄ tekli gaz deneyleri 3, 6, 8, 10 ve 12 barlık besleme basınçlarında tekrarlanarak basıncın performansa etkisi incelenmiştir. Besleme basıncının etkisinin incelendiği deneylerde saf PES, PES/ ZIF-8 (%10), PES/ ZIF-8 (%20), PES/ ZIF-8 (%10)/ HMA (%4) ve PES/ ZIF-8 (%20)/ HMA (%4) kompozisyonuna sahip membranlar kullanılmıştır. Her kompozisyondan iki ayrı membran hazırlanarak, her membrandan iki ayrı parça alınmış ve toplam 4 parça için aynı deneyler tekrarlanmıştır ve ortalama sonuçlar standart sapmaları hesaplanarak Çizelge 4.6'da verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen sonuçların ortalaması alınarak değişim miktarları

grafikler üzerinde hata çubukları ile gösterilmiştir. Şekil 4.26' da saf PES ve ikili membranlar için besleme basıncının H_2 , CO_2 ve CH_4 geçirgenlikleri üzerindeki etkisi görülmektedir.

Saf PES membranın geçirgenlik değerlerinin besleme basıncı ile değişimi incelediğinde H_2 gazında önemli bir değişiklik görülmezken, CO_2 ve CH_4 gazı geçirgenliklerinde düşüş olmuştur. Besleme basıncının farklı polimerlerin gaz geçirgenlikleri üzerine etkisinin incelendiği bir çalışmada PES'in He geçirgenliği sabit kalırken CO_2 ve CH_4 geçirgenlikleri düşmüştür ve bu değişim tüm camsı polimerlerden beklenen bir davranıştır (Chiou,1987). Şekil 4.25'de gösterilen grafikler bu çalışmada elde edilen sonuçlar ile oldukça tutarlıdır. Besleme basıncının 3 katına çıkarılmasıyla birlikte CO_2 ve CH_4 geçirgenliklerinde düşüş oranları sırasıyla yaklaşık % 18 ve % 40 olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla H_2/CO_2 , CO_2/CH_4 ve H_2/CH_4 gaz çiftleri için ideal seçicilik değerlerinde sırasıyla yaklaşık 23%, 34%, %65 oranında artış gözlenmiştir. 2 ayrı membrandan kesilen parçalarla yapılan 2 deney setinin sonuçları da birbiriyle çok tutarlıdır.



Şekil 4.25 PES membranda besleme basıncı ile değişen CO_2 and CH_4 geçirgenlikleri (Chiou,1987).

Çizelge 4.6 Membranların besleme basıncına göre değişen gaz geçirgenlik performansları

Besleme Basıncı (bar)	Membran	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
		H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
3	Saf PES	9.5±0.1	4.4±0.1	0.14±0.01	2.2	32.5	70.2
	PES/ZIF8 (%10)	15.4±0.6	7.1±0.2	0.24±0.01	2.2	28.8	62.6
	PES/ZIF8 (%20)	26.1±0.5	12.4±0.8	0.44±0.01	2.1	28.6	60.1
	PES/HMA (%4)	5.9±0.1	1.9±0.1	0.06±0.01	3.1	31.4	97.4
	PES/ZIF8 (%10)/HMA (%4)	9.0±0.1	3.1±0.1	0.11±0.01	2.9	28.3	81.6
	PES/ZIF8 (%20)/HMA (%4)	15.8±0.1	5.9±0.1	0.24±0.01	2.7	24.2	65.1
6	Saf PES	9.5±0.2	4.1±0.2	0.11±0.01	2.4	36.2	86.0
	PES/ZIF8 (%10)	15.2±0.6	6.2±0.3	0.21±0.01	2.4	29.8	72.6
	PES/ZIF8 (%20)	26.0±0.7	11.2±0.8	0.31±0.02	2.3	36.0	83.6
	PES/HMA (%4)	6.0±0.1	1.8±0.1	0.05±0.01	3.3	34.2	113.9
	PES/ZIF8 (%10)/HMA (%4)	9.0±0.2	2.9±0.1	0.089±0.001	3.1	32.9	101.6
	PES/ZIF8 (%20)/HMA (%4)	15.9±0.2	5.3±0.1	0.20±0.01	3.0	26.7	80.6
8	Saf PES	9.6±0.2	3.9±0.2	0.096±0.006	2.5	40.8	100.9
	PES/ZIF8 (%10)	15.4±0.5	5.8±0.2	0.18±0.01	2.7	30.8	82.3
	PES/ZIF8 (%20)	26.1±0.7	10.5±0.7	0.28±0.01	2.5	38.1	94.9
	PES/HMA (%4)	6.0±0.1	1.7±0.1	0.05±0.01	3.5	37.4	129.3
	PES/ZIF8 (%10)/HMA (%4)	9.1±0.2	2.8±0.2	0.077±0.003	3.3	36.4	119.5
	PES/ZIF8 (%20)/HMA (%4)	15.8±0.2	5.1±0.1	0.17±0.01	3.1	30.7	98.9
10	Saf PES	9.6±0.2	3.8±0.2	0.086±0.006	2.6	42.7	110.4
	PES/ZIF8 (%10)	15.3±0.5	5.0±0.2	0.15±0.01	3.1	34.2	104.3
	PES/ZIF8 (%20)	26.2±0.8	9.8±0.5	0.25±0.01	2.7	40.0	106.7
	PES/HMA (%4)	6.0±0.1	1.7±0.1	0.04±0.01	3.6	42.4	152.4
	PES/ZIF8 (%10)/HMA (%4)	9.0±0.2	2.6±0.2	0.066±0.003	3.5	40.0	138.9

	PES/ZIF8 (%20)/HMA (%4)	15.8±0.2	4.7±0.3	0.14±0.01	3.4	33.0	110.8
12	Saf PES	9.5±0.2	3.6±0.1	0.083±0.006	2.7	43.5	115.5
	PES/ZIF8 (%10)	15.5±0.5	4.9±0.2	0.11±0.01	3.2	44.3	141.0
	PES/ZIF8 (%20)	26.2±0.7	9.2±0.6	0.20±0.01	2.9	45.7	132.5
	PES/HMA (%4)	6.0±0.1	1.6±0.1	0.02±0.01	3.7	49.4	184.8
	PES/ZIF8 (%10)/HMA (%4)	9.0±0.3	2.5±0.2	0.052±0.002	3.6	47.9	173.6
	PES/ZIF8 (%20)/HMA (%4)	15.9±0.2	4.5±0.2	0.13±0.06	3.6	35.1	125.4

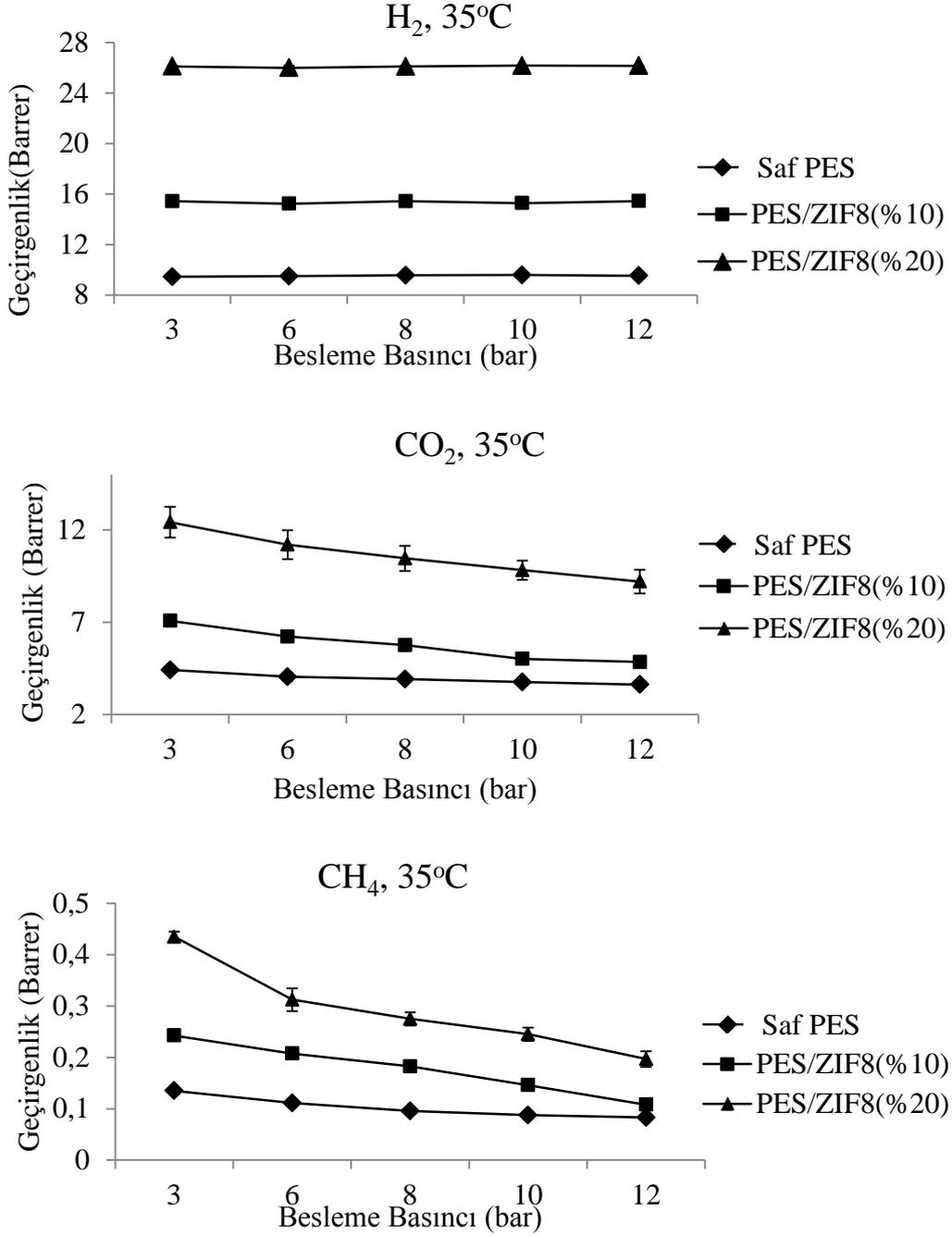
Ağırlıkça %10 ve %20 ZIF-8 içeren ikili membranların gaz aktarım performanslarının besleme basıncı ile değişimleri grafiklerde (Şekil 4.26 ve Şekil 4.27) görülmektedir. Besleme basıncının artmasıyla saf PES membranda gözleendiği gibi H₂ geçirgenlikleri her iki membran için de neredeyse sabit kalırken, CO₂ ve CH₄ geçirgenlikleri düşmektedir. Bu davranış membranın sürekli fazı olan polimer malzemenin yapısından kaynaklanabilmekle birlikte, sürekli faz içerisinde dağılmış ZIF-8 kristallerinin adsorpsiyon özellikleri ile ve polimer-ZIF-8 arayüzey morfoloji ile de alakalandırılabilir. Membran formülasyonunda kullanılan dolgu maddesinin miktarı değiştirildiğinde CO₂ ve CH₄ geçirgenliklerinde gözlenen değişim miktarları birbirinden farklı olmaktadır. Ağırlıkça %10 oranında eklenen ZIF-8'in etkisi ile CO₂ geçirgenliği %31 oranında düşerken CH₄ geçirgenliğinde gözlenen düşüş %54 olarak hesaplanmıştır. ZIF-8 miktarı %20'ye yükseltildiğinde ise CH₄ geçirgenliğinde gözlenen düşüş oranı sabit kalırken, CO₂ geçirgenliği %26 oranında azalmıştır. H₂ geçirgenliği besleme basıncından bağımsız olduğundan her iki membran için de ideal seçicilikler önemli miktarda yükselmiştir. Besleme basıncının 3 bardan 12 bara yükseltilmesi ile ideal seçicilik değerlerinde meydana gelen artış oranları yüzde olarak hesaplanmış ve Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Besleme basıncının arttırılması ile ikili membran geçirgenliklerinde gözlenen düşüşler ve seçiciliklerinde gözlenen yüksek artışlar membranların SEM görüntülerinde gözlenen boşlukların, basıncın polimer yapısını sıkılaştırma özelliğinden dolayı tamamen yada kısmen kapanmasıyla açıklanabilmektedir. Ayrıca besleme basıncının arttırılmasıyla ideal seçicilik değerlerinde gözlenen artışın saf polimerik membrandaki artışların yaklaşık iki katı olması, bu

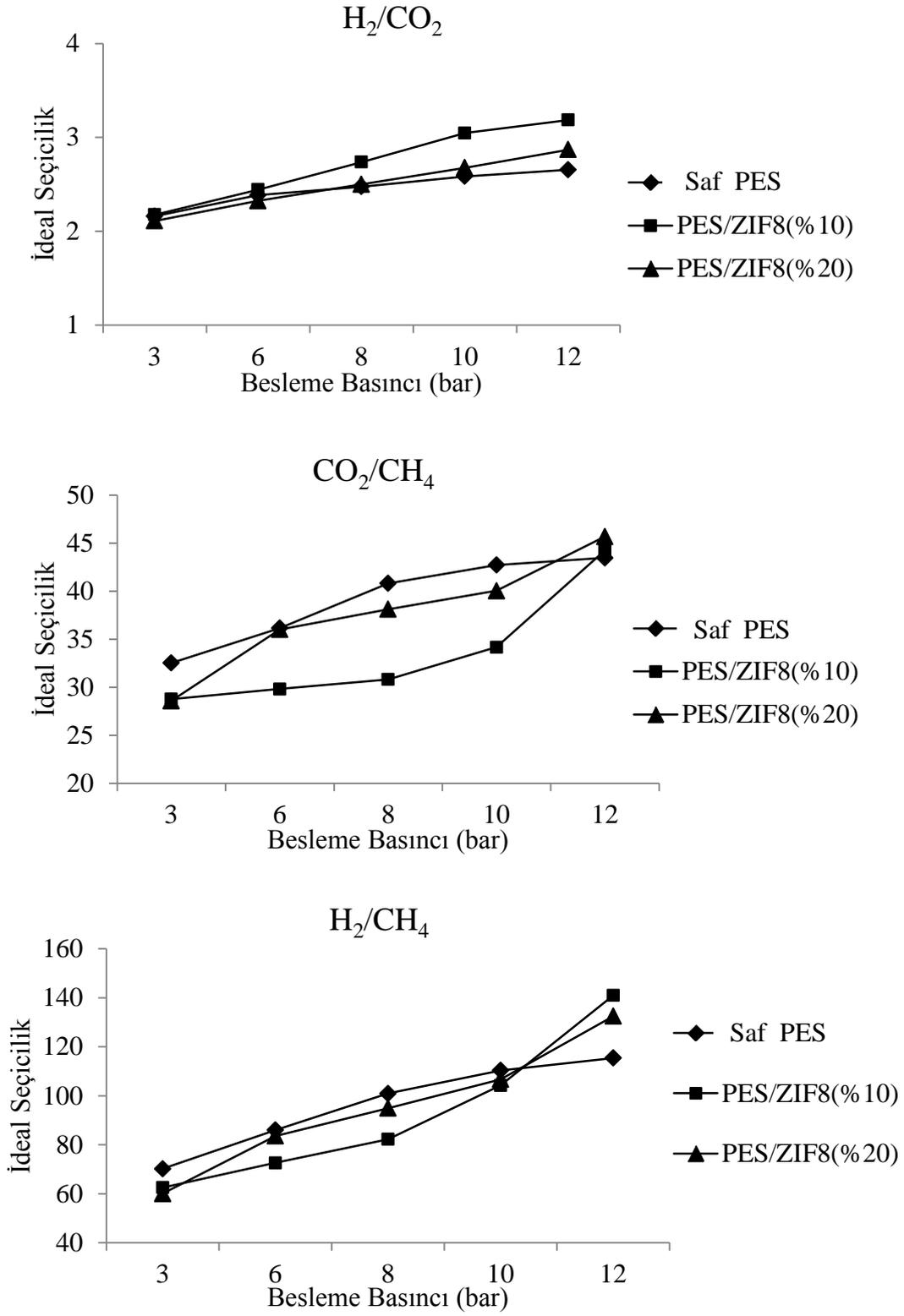
davranışın sadece polimer malzemenin yapısından kaynaklanmadığının, ZIF-8'in adsorpsiyon özelliklerinin basınç ile değişim gösterdiğinin kanıtıdır. ZIF-8'in CO₂ gazına olan seçici adsorpsiyon kapasitesinin etkisi ile CO₂ geçirgenliğindeki düşüş CH₄'dan daha azdır ve dolayısıyla CO₂/CH₄ seçiciliği yükselmiştir. Fakat membranların H₂ geçirgenliklerinin sabit kalması sebebiyle H₂/CH₄ ve H₂/CO₂ seçicilik değerleri ZIF-8'in membrana eklenmesinden daha fazla etkilenmiştir.

Çizelge 4.7 Besleme basıncının 3 bardan 12 bara yükseltilmesi ile ideal seçicilik değerlerinde gözlenen artış oranları

Membran	H₂/CO₂	CO₂/CH₄	H₂/CH₄
Saf PES	23 %	34 %	65 %
PES/ZIF8 (%10)	46 %	54 %	125 %
PES/ZIF8 (%20)	36 %	60 %	121 %



Şekil 4.26 Besleme basıncının farklı membranların H₂, CO₂ ve CH₄ geçirgenlikleri üzerindeki etkisi



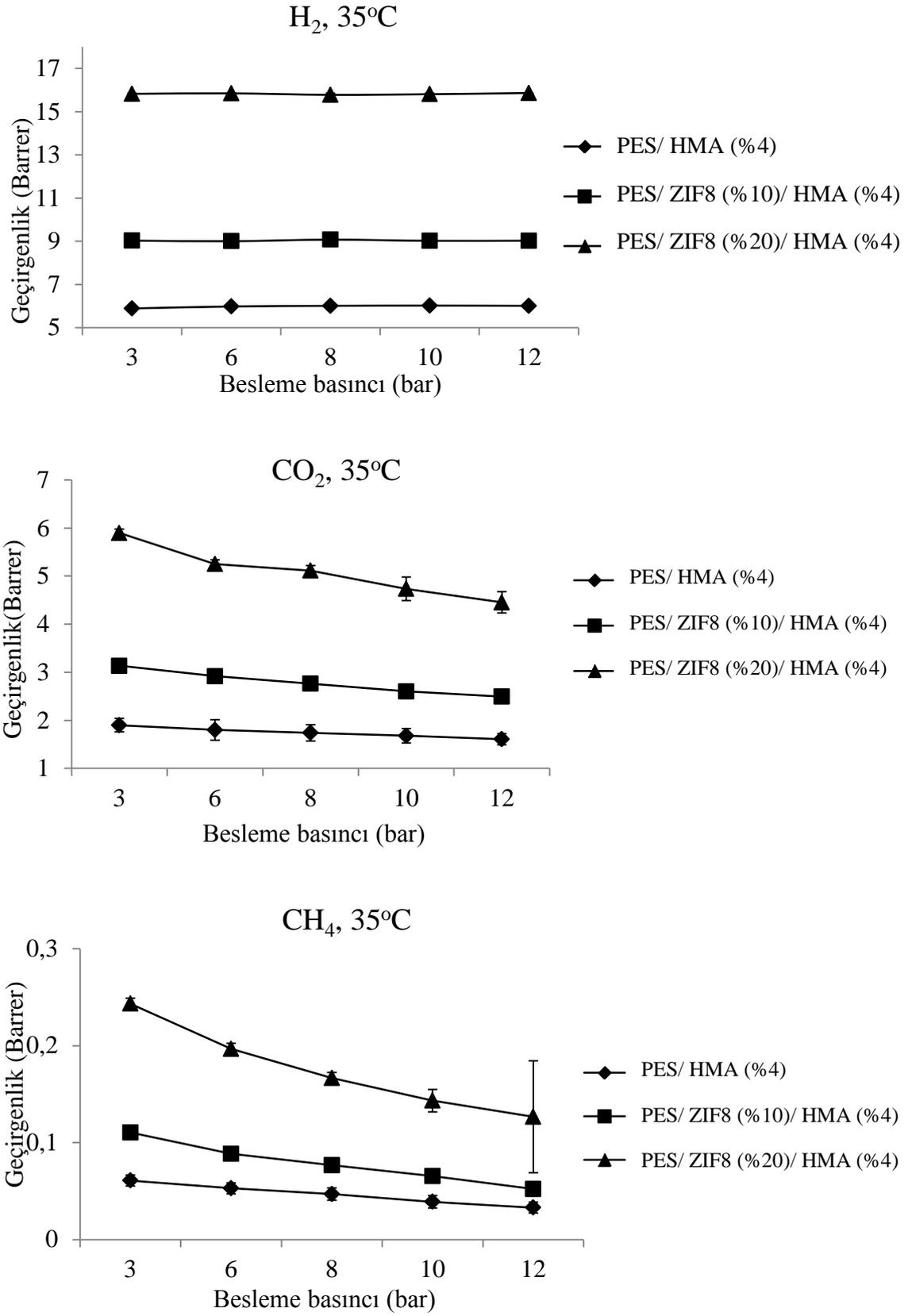
Şekil 4.27 Besleme basıncının farklı ikili membranların H₂/CO₂, CO₂/CH₄ and H₂/CH₄ ideal seçicilikleri üzerindeki etkisi

Ağırlıkça %10 ve %20 ZIF-8 içeren üçlü membranların gaz geçirgenliklerinin besleme basıncı ile değişimleri Şekil 4.28’de görülmektedir. İkili membranların performansları saf PES membran ile karşılaştırılmalı verilirken üçlü membranların sonuçları homojen bir yapıya sahip olan PES/ HMA (%4) membranı ile birlikte değerlendirilmiştir. Artan besleme basıncı karşısında saf PES ve ikili membranlarda gözlenen davranış üçlü membranlarda da aynı şekilde olmuştur. Besleme basıncının 3 katına çıkarılmasıyla birlikte PES/ HMA (%4) membranının CO₂ ve CH₄ geçirgenliklerinde düşüş oranları sırasıyla yaklaşık %15 ve %46 olarak hesaplanmıştır. Saf PES membranın sonuçları ile yakın değerler gösteren PES/HMA (%4) membranına eklenen ZIF-8 kristallerinin etkisi ile CO₂ ve CH₄ geçirgenliklerinde gözlenen düşüş miktarları artmıştır. Bu durumun sebebi ikili membranlarda da olduğu gibi ZIF-8 kristalleri etrafında oluşan boşlukların PES’in basınç etkisi ile sıkışan yapısı dolayısıyla kapanması ile açıklanmaktadır.

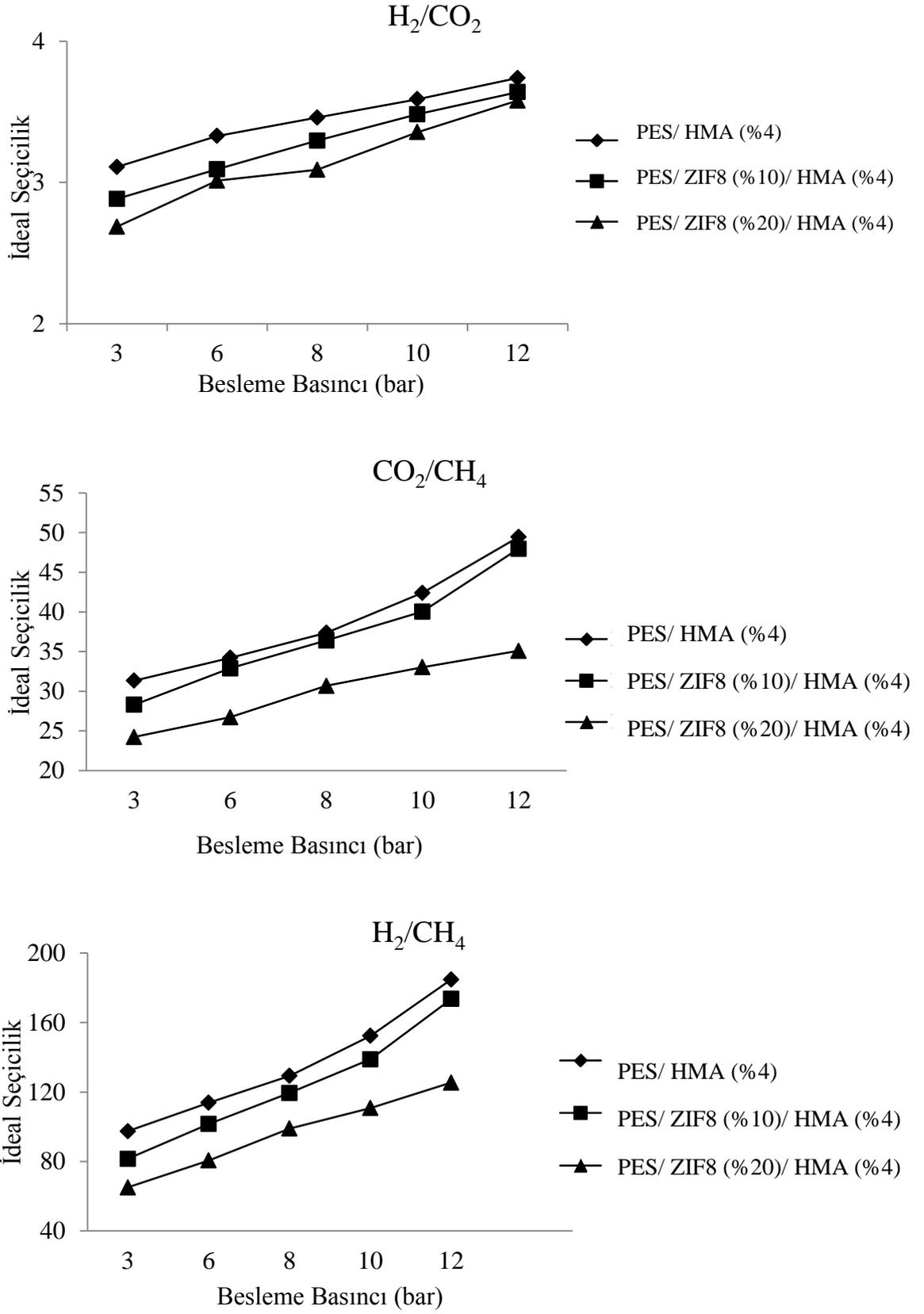
Şekil 4.29’ da tüm kompozisyonlar ve tüm gaz çiftleri için artan besleme basıncı karşısında artan ideal seçicilik davranışları görülmektedir. İdeal seçicilikler incelediğinde her kompozisyonda farklı gaz çiftleri için farklı oranlarda artış gözlenmektedir. Çizelge 4.8’da görülen artış oranlarına göre en iyi performans gelişimi PES/ ZIF8 (%10)/ HMA (%4) membranına aittir. İkili ve üçlü membranlar birlikte değerlendirildiğinde en büyük performans artışı H₂/CH₄ seçiciliğinde görülmüştür ve bu durumun sebebi de kinetik çaplar arasındaki farklar ile açıklanmaktadır. Çünkü basınç etkisi ile sıkılaştıran PES yapısından ve azalan ara yüzey boşluklarından en fazla etkilenen gaz, en büyük kinetik çapa sahip CH₄ gazıdır. H₂ gazı ise bu yapısal değişiklikten hiç etkilenmemektedir.

Çizelge 4.8 Besleme basıncının 3 bardan 12 bara yükseltilmesi ile ideal seçicilik değerlerinde gözlenen artış oranları

Membran	H₂/CO₂	CO₂/CH₄	H₂/CH₄
PES/ HMA (%4)	20 %	58 %	90 %
PES/ ZIF8 (%10)/ HMA (%4)	26 %	69 %	113 %
PES/ ZIF8 (%20)/ HMA (%4)	33 %	45 %	93 %



Şekil 4.28 Besleme basıncının farklı üçlü membranların H_2 , CO_2 ve CH_4 geçirgenlikleri üzerindeki etkisi



Şekil 4.29 Besleme basıncının farklı üçlü membranların H₂/CO₂, CO₂/CH₄ and H₂/CH₄ ideal seçicilikleri üzerindeki etkisi

4.4.1 Maxwell Model

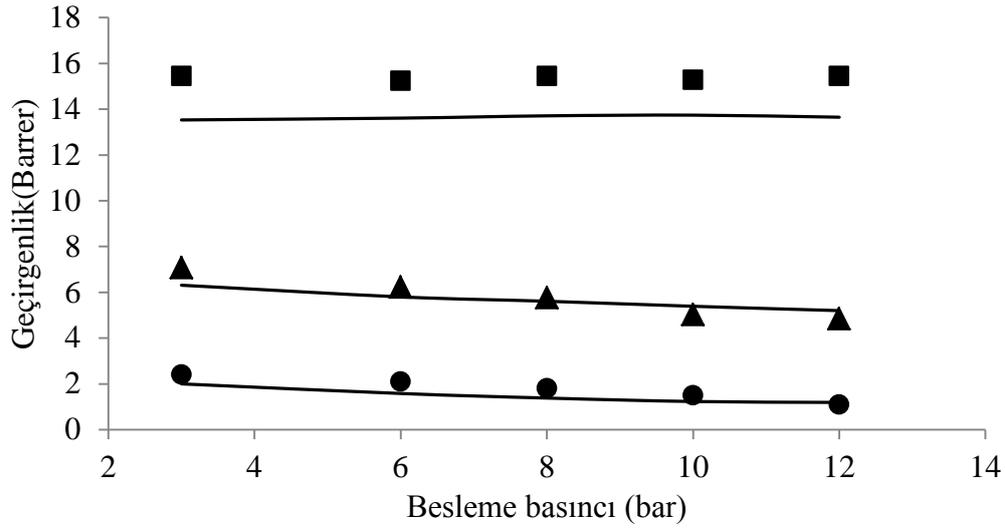
Karışık matrisli membranların performansları Maxwell, the Higuchi, Landuer gibi modeller kullanılarak tahmin edilebilmektedir. Maxwell model karışık matrisli membranı oluşturan bileşenlerin aktarım özellikleri bilindiğinde kolaylıkla kullanılabilen nicel bir yöntemdir. Bu modele göre membran malzemesi bileşenler arasında hiçbir etkileşimin olmadığı ideal morfolojiye sahiptir ve membran yapısında herhangi bir hata söz konusu değildir. Kompozit membran malzemesine ait etken geçirgenlik değeri (P_{eff}) aşağıda verilen denklemle hesaplanır; denklemde kullanılan P_D sembolü dolgu maddesinin geçirgenlik değerini, P_C sembolü sürekli fazın geçirgenlik değerini, ϕ_D sembolü ise dolgu maddesinin membranın içindeki hacimsel oranını gösterir (Mahajan, 2002).

$$P_{eff} = P_C \left[\frac{P_D + 2 * P_C - 2 * \phi_D (P_C - P_D)}{P_D + 2 * P_C + \phi_D (P_C - P_D)} \right]$$

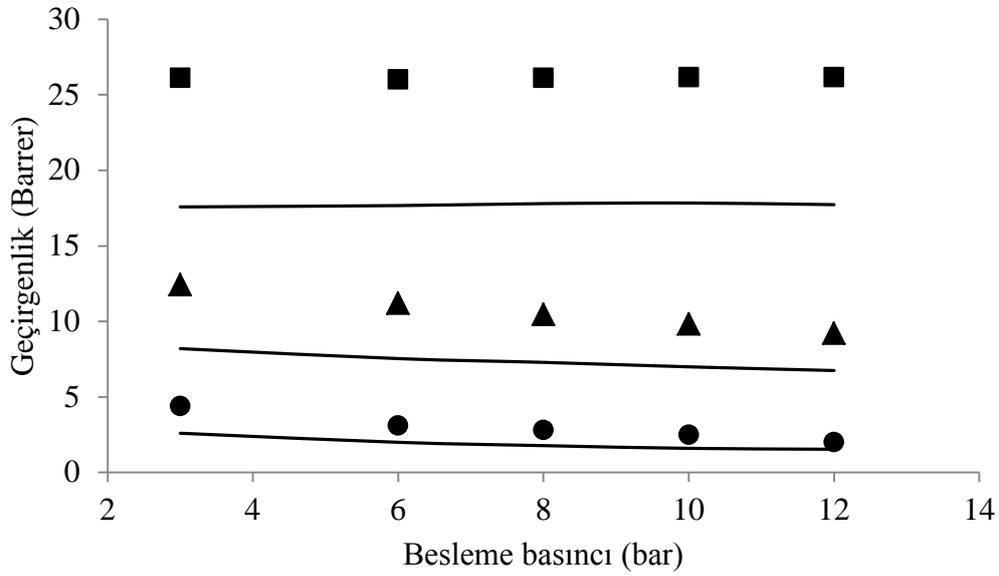
Kullanılan dolgu maddesinin hacimsel oranı ise aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır. Bu formülde verilen ρ yoğunluk sembolüdür ve PES'in yoğunluğu 1.37 g/cm^3 (Sun,2002), ZIF-8'in yoğunluğu ise 0.95 g/cm^3 (2001) olarak kullanılmıştır.

$$\frac{\text{ZIF} - 8 \text{ 'in ağırlığı} / \rho_{\text{ZIF-8}}}{\text{ZIF} - 8 \text{ 'in ağırlığı} / \rho_{\text{ZIF-8}} + \text{PES 'in ağırlığı} / \rho_{\text{PES}}}$$

Bu çalışmada karışık matrisli membranların gaz aktarım performanslarının değişen besleme basıncına karşı değişimlerini tahmin etmek için Maxwell model kullanılmış ve elde edilen tahminler deneysel sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.30 ve 4.31' de verilmiştir. Saf PES fazın geçirgenlik değerleri için kendi deneysel sonuçlarımız kullanılırken ZIF-8' in geçirgenlik değerleri için literatürden alınan değerler kullanılmıştır (Thornton,2012). ZIF-8 kristalleri için 10 barda verilen geçirgenlik değerleri her basınçta sabit olarak kullanılmıştır. Çünkü mikro-gözenekli malzemelerde geçirgenlik değerleri basınca bağlı değildir.



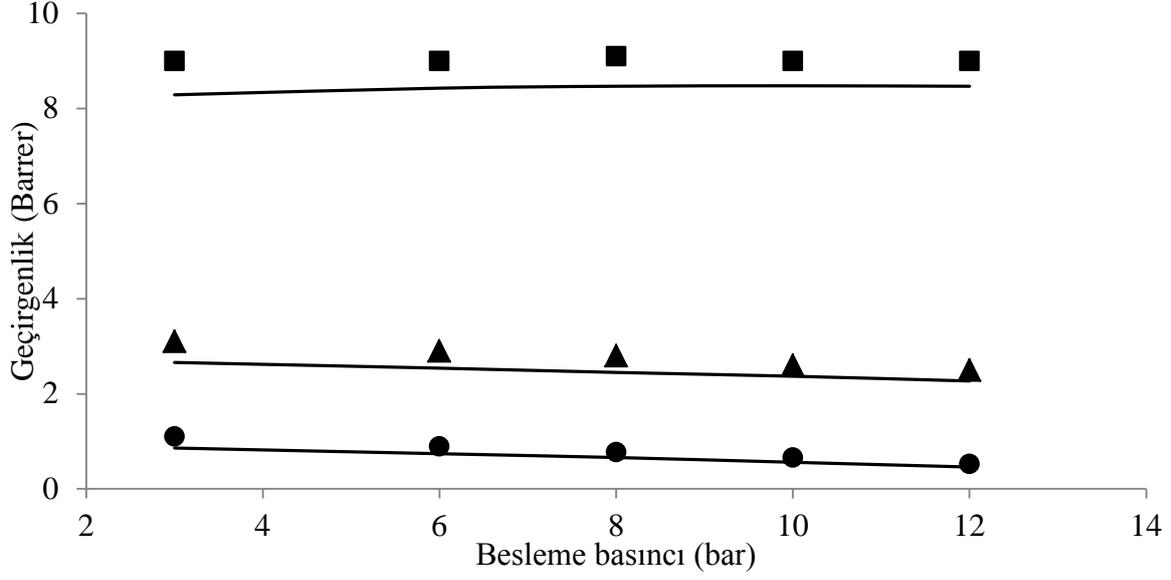
Şekil 4.30 PES/ZIF-8 (%10) membranının basınçla değişen geçirgenlik sonuçlarının Maxwell model tahminleri ile karşılaştırılması. Dolu semboller deneysel sonuçları, çizgiler ise model tahminlerini göstermektedir. (H₂ ■, CO₂ ▲, CH₄ ●)



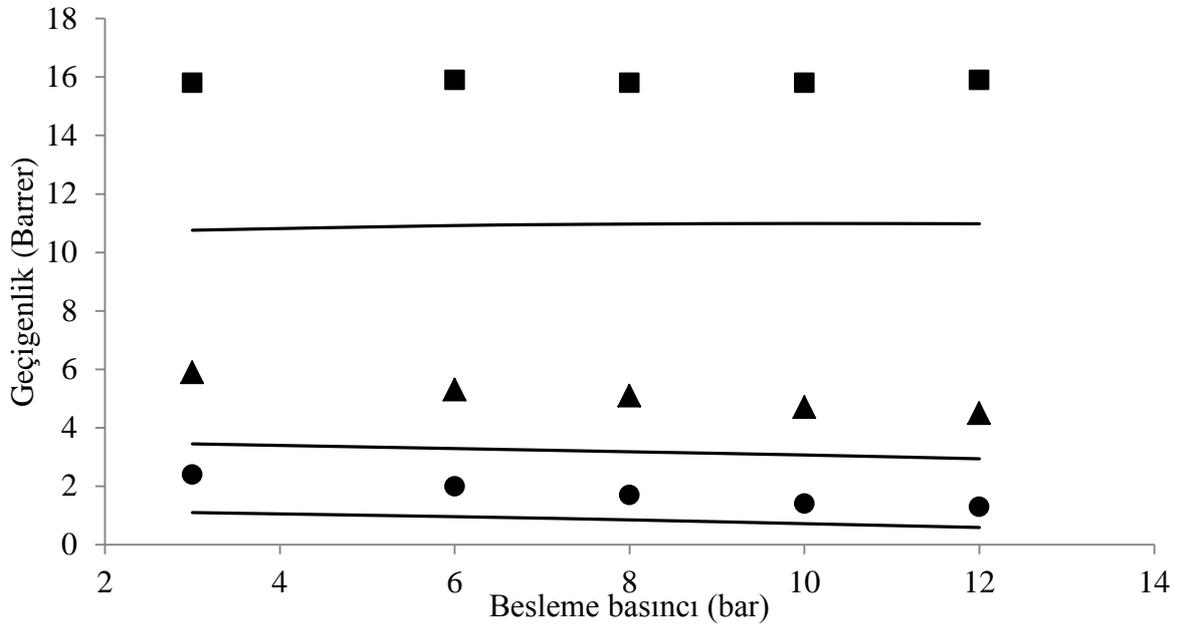
Şekil 4.31 PES/ZIF-8 (%20) membranının basınçla değişen geçirgenlik sonuçlarının Maxwell model tahminleri ile karşılaştırılması. Dolu semboller deneysel sonuçları, boş çizgiler ise model tahminlerini göstermektedir. (H₂ ■, CO₂ ▲, CH₄ ●)

Maxwell model kullanılarak elde edilen teorik sonuçlar ile deneysel sonuçlar kıyaslandığında membranların artan besleme basıncı karşısındaki genel davranışlarının tüm gazlar için tutarlı olduğu gözlenmiştir. H₂ geçirgenliği basınç değişiminden etkilenmezken CO₂ ve CH₄ geçirgenlikleri besleme basıncının artması ile düşüş göstermiştir. Ağırlıkça %10 ve %20 ZIF-8 içeren membranlara ait şekiller karşılaştırıldığında görünen en büyük farklılık teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki sapma miktarıdır. Membran formülasyonuna eklenen ZIF-8 miktarı arttıkça deneysel sonuçlar teorik sonuçlardan uzaklaşmaktadır. Bu sapma artışı ise modelin membranın bileşenleri arasında meydana gelen etkileşimi ihmal etmesi ile açıklanabilir. ZIF-8 kristallerinin polimer faz içerisindeki sayısı arttıkça PES-ZIF-8 etkileşimi artar ve membran yapısında meydana gelecek ara yüzey morfolojilerinin miktarı artar. Dolayısıyla ara yüzey morfolojileri membranın gaz aktarım performansında daha etkin rol oynar. Sonuç olarak polimer faz içerisindeki dolgu maddesinin miktarı arttırıldıkça Maxwell model tahminlerinden uzaklaşılması beklenen bir durumdur.

Diğer yanda üçlü membranların artan besleme basıncı karşısındaki performans değişimlerini Maxwell model ile tahmin edebilmek için PES/HMA membranı yeni bir sürekli faz malzemesi olarak kabul edilmiştir. İkili membranların performansları değerlendirilirken saf PES membran referans noktası olarak kabul edilirken, üçlü membranlardaki referans noktası PES/HMA'dır. Sürekli fazın basınçla değişen geçirgenlik değerleri PES/HMA membranına ait deneysel sonuçlardır. Bu yeni malzemenin içine katılan dolgu maddesi ZIF-8'in miktarı değiştikçe gözlenen değişimler de Şekil 4.32 ve 4.33 görülmektedir. İkili membranlarda olduğu gibi membran formülasyonuna eklenen ZIF-8 miktarı arttıkça deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar arasındaki sapma miktarı da artmıştır. Fakat genel davranış incelendiğinde deneysel ve teorik sonuçların oldukça tutarlı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.32 PES/ZIF-8 (%10)/HMA (%4) membranının basınçla değişen geçirgenlik sonuçlarının Maxwell model tahminleri ile karşılaştırılması. Dolu semboller deneysel sonuçları, çizgiler ise model tahminlerini göstermektedir (H₂ ■, CO₂ ▲, CH₄ ●).



Şekil 4.33 PES/ ZIF-8 (%20)/ HMA (%4) membranının basınçla değişen geçirgenlik sonuçlarının Maxwell model tahminleri ile karşılaştırılması. Dolu semboller deneysel sonuçları, çizgiler ise model tahminlerini göstermektedir (H₂ ■, CO₂ ▲, CH₄ ●).

4.5 İkili Gaz Deneyleri

Ürettiğimiz ikili ve üçlü membranların ikili gaz karışımlarının ayırımındaki performanslarını incelemek amacıyla üç farklı membran seçilerek 3 bar ve 12 bar besleme basıncında molce %50/50' lik CO₂/CH₄ karışımı için geçirgenlik deneyleri yapılmıştır. Deney sonucunda elde edilen verilerle Ek C'de verilen yöntemle hesaplanan seçicilik faktörleri ideal seçiciliklerle karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.9'de verilmiştir. Tüm membranlarda ideal seçicilik değerleri besleme basıncı ile artarken, seçicilik faktörleri basınçtan bağımsız olarak sabit kalmıştır. Basınç 3 bar iken ideal seçicilik değerleri üç membran kompozisyonu için de 30 civarında iken basınç 12 bara yükseltildiğinde ideal seçicilikler 45 olarak hesaplanmıştır. Fakat seçicilik faktörleri basınçtan bağımsız olarak tüm membran kompozisyonları için ortalama 35 olarak hesaplanmıştır. Grubumuz tarafından yapılan önceki çalışmalarda gaz kompozisyonunun PES, SAPO-34 ve HMA'nın kullanıldığı ikili ve üçlü membranların gaz aktarım performanslarına etkisi olmadığı ve molce %50/50'lik CO₂/CH₄ gaz karışımı için hesaplanan ideal seçicilik değerlerinin ve seçicilik faktörlerinin birbirine yakın olduğu gösterilmiştir (Çakal, 2009)

Çizelge 4.9 Farklı kompozisyonda membranların ideal seçicilikleri ve seçicilik faktörleri

Membran	P	Besleme Kompozisyonu		Süzüntü Kompozisyon		CO ₂ /CH ₄ (İdeal)	CO ₂ /CH ₄ (Karışım)
		X _{CO2}	X _{CO2}	X _{CO2}	X _{CH4}		
Pure PES	3	0.52	0.48	0.973	0.027	32.5	33.4
	12	0.52	0.48	0.976	0.024	43.5	38.4
PES/ ZIF-8 (% 10)	3	0.50	0.50	0.970	0.030	28.8	32.9
	12	0.52	0.48	0.972	0.028	44.3	32.4
PES/ ZIF8 (%10)/ HMA (%4)	3	0.51	0.49	0.974	0.026	28.3	35.3
	12	0.53	0.47	0.975	0.025	48.0	36.7

Gaz karışım deneylerinde kullanılan CO₂ ve CH₄ gazlarının ayrı ayrı geçirgenlikleri hesaplanarak tekli geçirgenlik değerleri ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.10' da verilmiştir. Gaz karışım deneyleri için hesaplanan CO₂ ve CH₄ geçirgenlik değerleri genel olarak ideal seçicilik değerlerine yakın bulunmuştur, fakat bazı membranlarda küçük farklılıklar

gözlendi. Bu farklılıkların sebebi GC analizi sırasında meydana gelebilecek deneysel hatalar ile açıklanabilmektedir. Çizelge 4.9’ da görüldüğü üzere, süzünü gazı analizi yapıldığı sırada gaz karışımında CH₄ kompozisyonu oldukça küçüktür. Bu kadar küçük değerlerle yapılan analizler sırasında hataların oluşması beklenen bir durumdur.

Çizelge 4.10 Farklı kompozisyonda membranların tekli ve ikili gaz geçirgenlikleri

Membran	P (bar)	CO ₂ (tekli)	CO ₂ (karışım)	CH ₄ (tekli)	CH ₄ (karışım)
Saf PES	3	4.39	4.36	0.14	0.13
	12	3.61	3.92	0.08	0.10
PES/ ZIF8 (%10)	3	7.09	6.70	0.25	0.20
	12	4.85	4.81	0.11	0.15
PES/ ZIF8 (%10)/ HMA (%4)	3	3.13	3.15	0.11	0.09
	12	2.50	2.71	0.05	0.07

4.6 DEĞERLENDİRME

Sentezlenen ZIF-8 nanokristalleri kullanılarak 6 farklı kompozisyonda ikili membranlar sentezlenmiş (ağırlıkça %10, %20, %30, %40, %50, %60) ve 3 bar besleme basıncı şartlarında tekli gaz geçirgenlik deneyleri yapılmıştır. ZIF-8 miktarının %30'a kadar artırılmasıyla yüksek geçirgenlik değerlerine sahip, dayanıklı ve tekrarlanılabilir membranlar elde edilmiştir. Ağırlıkça %40, %50 ve %60 ZIF-8 içeren membranlarda, nanoboyutta fazla miktarda kristal bulundurması sebebiyle doğal olarak yapısal dayanıksızlık ve tekrarlanılabilirlikte düşüşler görülmüştür.

Tekrarlanılabilirliğinden emin olunan %10, %20 ve %30 ZIF-8 içeren membranlara %1, %2, %4, %7 ve %10 olmak üzere 5 farklı kompozisyonda HMA eklenerek farklı membranlar sentezlenmiş ve 3 bar besleme basıncı şartlarında tekli gaz geçirgenlik deneyleri yapılmıştır. HMA'nın formulasyona eklenmesiyle membranların geçirgenlik değerlerinde düşüş olurken, seçicilik değerleri artmıştır. Robeson eğrisi üzerine çizildiğinde membran performanslarında önemli bir artış olduğu gözlenmiştir. PES/ ZIF-8 (%20)/ HMA (%7) membranı gösterdiği yüksek seçicilik ve geçirgenlik değerleri ile kullanılan membranlar arasında en yüksek performansı göstermiştir.

Saf PES, PES/ HMA (%4), PES/ ZIF-8 (%10) ve PES/ ZIF-8 (%10)/ HMA (%4) PES/ ZIF-8 (%20) ve PES/ ZIF-8 (%20)/ HMA (%4) kompozisyonlarına sahip 6 membranla 3 bar, 6 bar, 8 bar, 10 bar ve 12 bar olmak üzere 5 farklı besleme basıncında tekli gaz geçirgenlik deneyleri yapılmıştır. Artan besleme basıncının etkisi ile membranların geçirgenlik değerlerinde küçük düşüşler olurken ideal seçicilik değerlerinde önemli artışlar kaydedilmiştir.

En iyi gaz aktarım performansına ve tekrarlanılabilirlik özelliğine sahip 2 membran (PES/ ZIF-8 (%10) ve PES/ ZIF-8 (%10)/ HMA (%4)) seçilerek CO₂/CH₄ gaz çifti için hacimce %50/%50 oranında karışım hazırlanarak 3 bar ve 12 bar besleme basıncında ikili gaz deneyleri yapılmıştır. Hesaplanan seçicilik faktörlerinin ideal seçicilik değerlerine oldukça yakındır ve tüm membran kompozisyonları için seçicilik faktörleri 35 olarak hesaplanmıştır.

5.SONUÇLAR

Proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar şunlardır:

- 1- Kullanılan 1 saatlik ZIF-8 sentez yöntemi ile tekrarlanılabilir bir biçimde yüksek saflıkta ve kristallikte, 450°C'ye kadar dayanıklı 130 nm boyutlarında ZIF-8 kristalleri elde edilmiştir.
- 2- Sentezlenen ZIF-8 kristallerinin farklı kompozisyonlarda kullanılmasıyla yüksek gaz ayırım performanslarına sahip ikili (PES/ ZIF-8) membranları başarılı bir şekilde üretilmiştir. Kullanılması en uygun ZIF-8 konsantrasyonu olarak %20 tespit edilmiştir. Ağırlıkça %40 ve daha fazla ZIF-8 içeren membranlarda gözlenen tekrarlanılabilirlik problemine rağmen çok yüksek geçirgenlik değerlerine sahip seçici membranlar elde edilmiştir.
- 3- Formülasyona eklenen HMA'nın etkisi ile membranların ideal seçicilik değerlerinde önemli artışlar gözlenmiştir. PES/ ZIF-8 (%20)/ HMA (%7) kompozisyonu denenen membranlar arasında en yüksek gaz ayırım performansına sahip membrandır.
- 4- Yüksek basınç deneyleriyle karakterize edilen 6 membran için de basıncın artırılması CO₂ ve CH₄ geçirgenliklerinde bir miktar düşüşe sebep olurken, tüm gaz çiftleri için ideal seçicilik değerleri önemli miktarda artmıştır. Kullanılan tüm membranlar yüksek besleme basıncında daha yüksek gaz ayırım performansı göstermiştir.
- 5- Tüm membran kompozisyonları için seçicilik faktörleri ve ideal seçicilik değerleri birbirine yakındır ve 35 olarak hesaplanmıştır.

KAYNAKLAR

ADAMS, R.,Carson C.,Ward J.,Tannenbaum R.,Koros W., Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations, *Microporous and Mesoporous Materials*, 131, 13–20, (2010).

AROON, M.A. , Ismail, A.F.,Matsuura, T. , Montazer-Rahmati, M.M., Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review, *Separation and Purification Technology*, 75, 3, 229-242, (2010).

BAE, T.H., Lee, J.S., Qiu, W., Koros, W. J., Jones, C.W., Nair, S., A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal-Organic Framework Crystals, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 9863-9866, (2010).

BATTAL, T., Baç, N., Yilmaz, L., Effect of feed composition on the performance of polymer-zeolite mixed matrix gas separation membranes, *Separation Science and Technology*, 30, 2365-2384, (1995).

BRECK W.D., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, John Wiley and Sons, New York, (1974). Pp:634.

CAR,A., C.Stropanik,K.V.Peinemann, Hybrid membrane materials with different metal–organic frameworks (MOFs) for gas separation, *Desalination 2006*, 200, 424-426, (2006).

CHIOU, J. S., Maeda, Y., Paul, D. R., Gas Permeation in Polyethersulfone, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 33, 1823-1828, (1987).

CHUNG, T.S, Jiang, L.Y, Li, Y., Kulprathipanja, S., Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32, p.483-507, (2007).

CUSSLER, E.L., Membranes containing selective flakes, *Journal of Membrane Science*, 52, 275, (1990).

ÇAKAL, Ü., Natural Gas Purification By Zeolite Filled PES Based Mixed Matrix Membranes(MMM), (Yüksek Lisans Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2009).

ÇAKAL, Ü., Yilmaz, L., Kalipcilar, H., Effect of feed gas composition on the separation of CO₂/CH₄ mixtures by PES-SAPO34-HMA mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, Article in Press

DHINGRA, S.S., Mixed gas transport study through polymeric membranes: A novel technique, (Doktora Tezi), Virginia Polytechnic Institute and State University, (1997).

DUVAL, J.M., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps, G., Smolders, C.A., Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents, *Journal of Membrane Science*, 80, 189-20, (1993).

ETTOUNEY, H., Majeed, U., Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and composition, *Journal of Membrane Science*, 135, 251-261, (1997).

FREEMAN, B.D., Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 32, 375-380, (1999).

FURUKAWA, H., Millerb, M.A., Yaghi, O.M., Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 3197-3204, (2007).

GUIVER, M. D., Robertson, G. P., Dai, Y., Bilodeau, F., Kang, Y. S., Lee, K. J., Structural characterization and gas-transport properties of brominated matrimid polyimide, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 40, 4193-4204, (2003).

GUO, H.L., G.S.Zhu, I.J.Hewitt, S.L.Qiu, Twin Copper Source Growth of Metal–Organic Framework Membrane: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ with High Permeability and Selectivity for Recycling H_2 , *Journal of the American Chemical Society*, 131, 1646-1647, (2009).

HACARLIOGLU, P., Toppare, L., Yilmaz, L., Polycarbonate-polypyrrole mixed matrix gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 225, 51-62, (2003).

HU,J., Cai, H., Ren,H., Wei, Y., Xu, Z., Liu,H., Hu,Y., Mixed-Matrix Membrane Hollow Fibers of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ MOF and Polyimide for Gas Separation and Adsorption, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 12605–12612, (2010).

HUANG,Z., Feng Su,J., Qun Su,X., Guo Y., Teng,L.J., Chuan, M.,Y., Preparation and Permeation Characterization of b-Zeolite-Incorporated Composite Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 9-18, (2008).

JIA, M., Peinemann, K.V., Behling, R.D., Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation, *Journal of Membrane Science*, 57, 289-300, (1991).

KARATAY, E., Effect of Preparation and Operation Parameters on Performance of Polyethersulfone Based Mixed Matrix Gas Separation Membranes, (Yüksek Lisans Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2009).

KARATAY,E., Kalıpçılar,H., Yılmaz,L., Preparation and performance assessment of binary and ternary PES-SAPO 34-HMA based gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 363, 75-81, (2010).

LI, Y., Chung, T., Cao, C., Kulprathipanja, S., The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite 4A mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 260, 45-55, (2005).

LIN, L., Wang,A., Dong,M., Zhang,Y., Hea,B., Li,H., Sulfur removal from fuel using zeolites/polyimide mixed matrix membrane adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 203– 204, 204– 212, (2012).

LIU, Y.Y., Z.F.Ng, E.A.Khan, H.K.Jeong, C.B.Ching, Z.P.Lai, Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous α -alumina substrates, *Microporous Mesoporous Materials*, 118, 296-301, (2009).

LIU, C., Kulprathipanja, S., Hillock, A. M. W., Husain, S., Koros W. J., *Advanced Membrane Technology and Applications Chapter 30: Recent Progress in Mixed Matrix Membranes*, 2008, Wiley Interscience.

KESKIN, S., D.S.Sholl, Selecting metal organic frameworks as enabling materials in mixed matrix membranes for high efficiency natural gas purification, *Energy Environmental Science*, 3, 343-351, (2010).

MAHAJAN, R., Formation, characterization and modeling of mixed matrix membrane materials, (Doktora Tezi), The University of Texas at Austin, (2000).

MAHAJAN,R., Koros, W. J., Mixed Matrix Membrane Materials With Glassy Polymers. Part 1, *Polymer Engineering and Science*, 42, 1420-1431, (2002).

MOORE, T.T., Koros, W.J., Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes, *Journal of Molecular Structure*, 739, 87–98, (2005).

MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Second edition, Kluwer Academic Publishers, 1996.

ORDOÑEZ, Ma. Josephine C. , Balkus, K. J., Ferraris,J.P., Musselman, I. H., Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid mixed-matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 361, 28-37, (2010).

PAUL, D.R., Kemp, D.R., The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers, *Journal of Polymer Science*, 41, 79-93, (1973).

PARK, K.S. Ni, Z., Cote, A.P., Choi, J.Y., Huang, R., Uribe-Romo, F.J.,Chae, H.K., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.* 103, 10186-10191, (2006).

PEREZ, E.V., Balkus,K.J., Ferraris,J.P., Musselman,I.H., Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 328, 165–173, (2009).

RANJAN, R., M.Tsapatsis, Microporous Metal Organic Framework Membrane on Porous Support Using the Seeded Growth Method, *Chemistry of Material*, 21, 4920-4924, (2009).

ROBESON, L. M., Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes, *Journal of Membrane Science*, 62, 165-185, (1991).

ROBESON, L.M., The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, 320, 390–400, (2008).

ROBESON L.M., Polymer Membranes for Gas Separation, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 549-5523, (1999).

SADEGHI, M., Semsarzadeh, M., A., Moadel, H., Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles, *Journal of Membrane Science*, 331, 21-30, (2009).

SHEFFEL, J.A., M.Tspatsis, A semi-empirical approach for predicting the performance of mixed matrix membranes containing selective flakes, *Journal of Membrane Science*, 326, 595-607, (2009).

SHEFFEL, J.A., M.Tspatsis, A model for the performance of microporous mixed matrix membranes with oriented selective flakes, *Journal of Membrane Science*, 295, 50-70, (2007).

SHU, S., Husain, S., Koros, W. J., Formation of nano scale morphology on zeolite surface for enhanced interfacial interaction in mixed matrix membranes, *North American Membrane Society*, Chicago IL, 2006.

SUER, M.G., Bac, N., Yilmaz, L., Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 91, 77-86, (1994).

SUN, H., Sur, G.S., Mark, J.E., Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone: Preparation and mechanical properties, *European Polymer Journal*, 38, p. 2373–2381, (2002).

ŞEN, D., Effect of compatibilizers on the gas separation of polycarbonate membranes, (Yüksek Lisans Tezi), Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2003).

THORNTON, A. W., Dubbeldam, D., Liu, M. S., Ladewig, B. P., Hill A. J., Hillae, M. R., Feasibility of zeolitic imidazolate framework membranes for clean energy applications, *Energy and Environmental Science*, 5, 7637–7646, (2012).

WU, F., Li, L., Xu, Z., Tan, S., Zhang, Z., Transport study of pure and mixed gases through PDMS membrane, *Chemical Engineering Journal*, 117, 51-59, (2006).

VENNA, S.R., Carreon, M.A., Highly Permeable Zeolitic Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 76-78, (2010).

VENNA, S.R., Jasinski, J.B., Carreon, M.A., Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 18030–18033, (2010).

VU, D.Q., Koros, W.J., Miller, S.J., Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. Preparation and experimental results, *Journal of Membrane Science*, 211, 311-334, (2003).

ZHANG, Y.F., I.H.Musseman, J.P.Ferraris, K.J.Balkus, Gas permeability properties of Matrimid[®] membranes containing the metal-organic framework Cu–BPY–HFS, *Journal of Membrane Science*, 313, 170-181, (2008).

ZHANG, Z., Xian, S., Xi, H., Wang, H., Li, Z., Improvement of CO₂ adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface, *Chemical Engineering Science*, 66, 4878–4888, (2011).

ZHOU,W., Wu,H., Hartman, M. R., Yildirim, T., Hydrogen and Methane Adsorption in Metal–Organic Frameworks: A High-Pressure Volumetric Study, *The Journal of Physical Chemistry C*,111, 16131 –16137, (2007).

EKLER

EK-A Üçlü Membranların Gaz Geçirgenlik Sonuçları

Çizelge A.1 PES/ ZIF8 (%30)/ HMA (%1) kompozisyonuna sahip membranın tekrarlanılabilirliği

Membran Adı	Kalınlık (µm)	Deneme Sayısı	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
			H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
NK69-1. Parça	70	1	25.96	11.22	0.281	2.32	39.57	91.88
		2	25.68	11.02	-			
		Ort.	25.82	11.12	0.281			
NK69-2 Parça	70	1	28.75	11.39	0.36	2.42	32.25	78.14
		2	27.51	11.82	-			
		Ort.	28.13	11.61	0.36			
NK-73	70	1	20.75	9.57	0.40	2.20	24.03	52.90
		2	21.56	9.65	-			
		Ort.	21.16	9.61	0.40			
NK-76-1. Parça	70	1	25.34	11.37	0.39	2.21	29.03	64.10
		2	24.66	11.27	-			
		Ort.	25.00	11.32	0.39			
NK-76-2. Parça	70	1	26.49	12.53	0.57	2.21	20.84	46.08
		2	26.04	11.23	-			
		Ort.	26.27	11.88	0.57			
NK-79-1. Parça	80	1	20.01	11.23	0.39	1.86	27.82	51.74
		2	20.35	10.45	-			
		Ort.	20.18	10.85	0.39			
NK-79-2. Parça	80	1	19.28	10.25	0.37	1.83	28.78	52.70
		2	19.72	11.05	-			
		Ort.	19.50	10.65	0.37			

Çizelge A.2 PES/ZIF8 (%30)/HMA (%2) kompozisyonuna sahip membranın tekrarlanılabilirliği

Membran Adı	Kalınlık (µm)	Deneme Sayısı	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
			H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
NK64	90	1	23.97	11.90	0.41	2.08	28.81	59.98
		2	25.21	11.72	-			
		Ort.	24.59	11.81	0.41			
NK83-1. Parça	70	1	28.74	11.32	0.44	2.63	24.59	64.66
		2	28.16	10.32	-			
		Ort.	28.45	10.82	0.44			
NK83-2. Parça	70	1	27.87	10.23	0.45	2.62	23.46	61.40
		2	27.39	10.89	-			
		Ort.	27.63	10.56	0.45			

Çizelge A.3 PES/ZIF8 (%30)/HMA (%10) kompozisyonuna sahip membranın tekrarlanılabilirliği

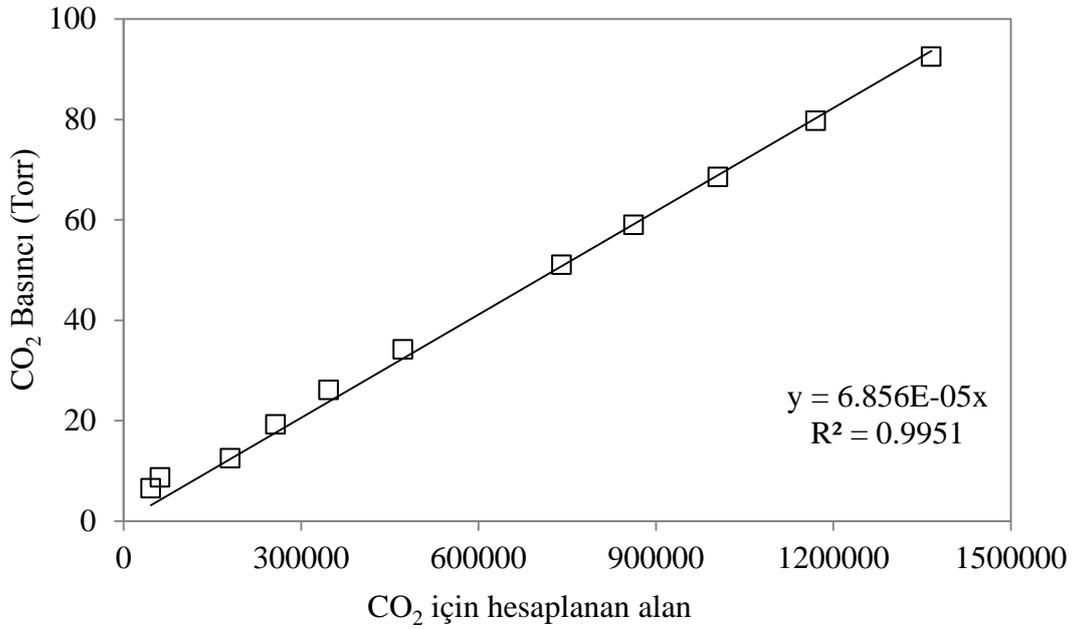
Membran Adı	Kalınlık (µm)	Deneme Sayısı	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
			H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
NK70	70	1	13.23	4.29	0.135	2.89	33.93	98.22
		2	13.29	4.87	-			
		Ort.	13.26	4.58	0.135			
NK78	80	1	13.68	4.93	0.21	2.75	23.47	64.57
		2	13.44	4.87	-			
		Ort.	13.56	4.90	0.21			

Çizelge A.4 PES/ZIF8 (%30)/HMA (%4) kompozisyonuna sahip membranın tekrarlanılabilirliği

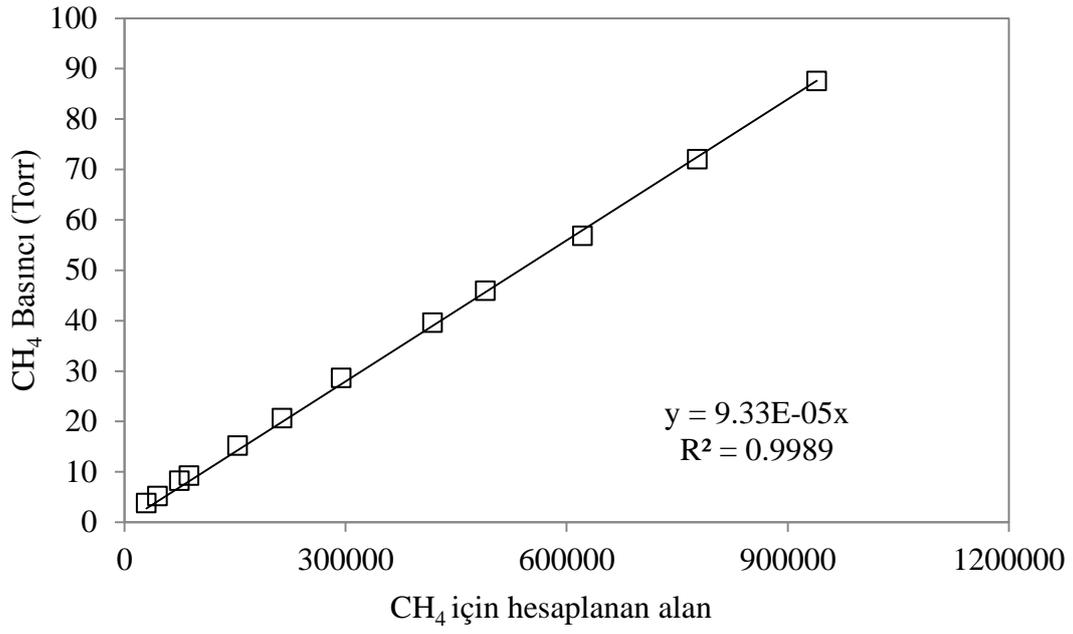
Membran Adı	Kalınlık (µm)	Deneme Sayısı	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
			H ₂	CO ₂	CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄
NK60-1. Parça	80	1	20.80	10.57	0.51	1.92	21.65	41.65
		2	21.68	11.51	-			
		Ort.	21.24	11.04	0.51			
NK-60-2. Parça	70	1	21.48	10.13	0.45	2.05	23.48	48.04
		2	21.76	11.01	-			
		Ort.	21.62	10.57	0.45			
NK-61	100	1	24.61	13.88	0.56	1.80	24.25	43.75
		2	24.59	13.28	-			
		Ort.	24.50	13.58	0.56			
NK-82-1. Parça	60	1	16.28	6.16	0.18	2.65	33.38	88.44
		2	15.55	5.86	-			
		Ort.	15.92	6.01	0.18			
NK-82-2. Parça	60	1	19.62	7.25	0.21	2.76	33.62	92.71
		2	19.31	6.87	-			
		Ort.	19.47	7.06	0.21			

EK-B GC Kalibrasyonu

Başlangıçtaki besleme tankında hazırlanan ve deney sonunda süzüntü kısmında toplanan gaz karışımlarının kompozisyonlarının analiz edilebilmesi için GC öncelikle saf CO₂ ve CH₄ gazları için kalibre edildi. Her iki gaz 0 ile 100 torr arasında değişen basınçlarda GC'ye gönderilerek o basınç değerlerinde görülen tepe noktalarının altlarında kalan alanlar kaydedildi. Her iki gaz için de kaydedilen alan değerlerine karşılık analiz basınçlarının grafikleri çizilerek saf gaz kalibrasyon eğrileri elde edildi. CO₂ ve CH₄ gazları için elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil B.1 ve B.2'de görülmektedir. Daha sonra bu kalibrasyon eğrileri kullanılarak karışımdaki her bir gazın kısmi basınçlarının hesaplanmasında kullanılmıştır.



Şekil B.1 CO₂ gazı için çizilmiş GC kalibrasyon eğrisi



Şekil B.2 CH₄ gazı için çizilmiş GC kalibrasyon eğrisi

EK C- Gaz Karışım Deneylerinde Seçicilik Faktörü Hesabı

Membran İçeriği: Saf PES

Membran kalınlığı: 65 µm

Gaz karışımı: Hacimce %50/%50 oranında karıştırılmış CO₂/CH₄ karışımı

Sistem sıcaklığı: 35°C

Besleme Gazı Analizi

➤ 99.8 torr'da besleme gazı analizi- İlk deneme

GC Verileri:

CH₄ gazı için hesaplanan alan= 519936

CO₂ gazı için hesaplanan alan= 745073

CH₄ gazı için tutulma süresi= 1.626 s

CO₂ gazı için tutulma süresi= 2.325 s

Saf gaz kalibrasyon eğrilerinin kullanarak;

CO₂ kısmi basıncı= $P_{CO_2feed} = 0.00006856 * (\text{CO}_2 \text{ için hesaplanan alan})$

CH₄ kısmi basıncı= $P_{CH_4feed} = 0.0000933 * (\text{CH}_4 \text{ için hesaplanan alan})$

$$P_{CO_2besleme} = 0.00006856 * (745073) = 51.08 \text{ Torr}$$

$$P_{CH_4besleme} = 0.0000933 * (519936) = 48.51 \text{ Torr}$$

$$x_{CO_2besleme} = (P_{CO_2besleme}) / (\text{besleme basıncı})$$

$$x_{CH_4besleme} = (P_{CH_4besleme}) / (\text{besleme basıncı})$$

$$x_{CO_2besleme} = (51.08) / (99.8) = 0.512$$

$$x_{CH_4besleme} = (48.51) / (99.8) = 0.486$$

Besleme gazındaki normalize CO₂ oranı= $(51.2/99.8) * 100 = 51.3\%$

Besleme gazındaki normalize CH₄ oranı= $(48.6/99.8) * 100 = 48.7\%$

➤ 77.6 torr'da besleme gazı analizi- İkinci deneme

GC Verileri:

CH₄ gazı için hesaplanan alan=392456

CO₂ gazı için hesaplanan alan= 563319

CH₄ gazı için tutulma süresi= 1.630s

CO₂ gazı için tutulma süresi= 2.331s

$$P_{CO_2\text{besleme}} = 0.00006856 * (563319) = 38.62 \text{ Torr}$$

$$P_{CH_4\text{besleme}} = 0.0000933 * (392456) = 36.62 \text{ Torr}$$

$$x_{CO_2\text{besleme}} = (38.62) / (77.6) = 0.498$$

$$x_{CH_4\text{besleme}} = (36.62) / (77.6) = 0.472$$

$$\text{Besleme gazındaki normalize } CO_2 \text{ oranı} = (49.8/97.0) * 100 = 51.3\%$$

$$\text{Besleme gazındaki normalize } CH_4 \text{ oranı} = (47.2/97.0) * 100 = 48.7\%$$

Süzüntü Analizi

➤ 59.9 torr'da süzüntü gazı analizi- İlk deneme

GC Verileri:

CH₄ gazı için hesaplanan alan= 18963

CO₂ gazı için hesaplanan alan= 843683

CH₄ gazı için tutulma süresi= 1.641 s

CO₂ gazı için tutulma süresi= 2.325 s

$$P_{CO_2\text{besleme}} = 0.00006856 * (843683) = 57.84 \text{ Torr}$$

$$P_{CH_4\text{besleme}} = 0.0000933 * (18963) = 1.77 \text{ Torr}$$

$$x_{CO_2\text{besleme}} = (57.84)/(59.9) = 0.966$$

$$x_{CH_4\text{besleme}} = (1.77) / (59.9) = 0.029$$

$$\text{Süzüntü kısmındaki normalize } CO_2 \text{ oranı} = (96.6/99.5) * 100 = 97.1\%$$

$$\text{Süzüntü kısmındaki normalize } CH_4 \text{ oranı} = (2.9/99.5) * 100 = 2.9\%$$

➤ 48.2 torr'da süzüntü gazı analizi- İkinci deneme

GC Verileri:

CH₄ gazı için hesaplanan alan= 15293

CO₂ gazı için hesaplanan alan= 681952

CH₄ gazı için tutulma süresi= 1.638

CO₂ gazı için tutulma süresi= 2.326

$$P_{CO_2besleme} = 0.00006856 * (681952) = 46.75 \text{ Torr}$$

$$P_{CH_4besleme} = 0.0000933 * (15293) = 1.43 \text{ Torr}$$

$$x_{CO_2besleme} = (46.75) / (48.2) = 0.969$$

$$x_{CH_4besleme} = (1.43) / (48.2) = 0.029$$

$$\text{Süzüntü kısmındaki normalize } CO_2 \text{ oranı} = (96.9/99.8) * 100 = 97.1\%$$

$$\text{Süzüntü kısmındaki normalize } CH_4 \text{ oranı} = (2.9/99.8) * 100 = 2.9\%$$

Seçicilik Faktörünün Hesaplanması

Besleme gazı kompozisyonu: $CO_2 = 0.513$, $CH_4 = 0.487$

Süzüntü gazı kompozisyonu: $CO_2 = 0.971$, $CH_4 = 0.029$

Seçicilik faktörü süzüntü kısmındaki ve besleme kısmındaki gazların mol fraksiyonlarının oranlanması ile hesaplanır;

$$\alpha_{i/j} = ((x_i/x_j)_{süzüntü} / (x_i/x_j)_{besleme})$$

$$\alpha_{CO_2/CH_4} = [(0.971/0.029) / (0.513/0.487)]$$

$$\alpha_{CO_2/CH_4} = 31.79$$

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 111 M 400
Proje Başlığı: Polimer /MOF ve polimer/MOF/uyumlaştırıcıdan oluşan ikili ve üçlü karışık matrisli membranların gaz ayırım performansları
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr.Levent Yılmaz, Nilay Keser
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü ODTÜ Üniversiteler Mah. Dumlupınar Blv. No:1,06800 Çankaya/Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK TÜBİTAK Tunus Caddesi No:80 06100 Kavaklıdere/ANKARA
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15.07.2011-15.07.2012
Öz (en çok 70 kelime) <p>Farklı konsantrasyonda ZIF-8 içeren ikili ve farklı miktarlarda HMA'nın da formulasyona eklendiği üçlü karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm membranların gaz aktarım performansları ile ilgili bilgi edinebilmek için H₂, CO₂ ve CH₄ gazları ile 3 bar besleme basıncında tekli gaz ölçümleri yapılırken, performansları ümit vadeci membranlar seçilerek besleme basıncının gaz aktarımına etkisini incelemek amacıyla deneyler 3, 6, 8, 10 ve 12 bar besleme basıncında tekrar edilmiştir. Ayrıca seçilen iki membranda CO₂/CH₄ gaz çifti için ikili gaz deneyleri yürütülerek, membranların gaz karışımlarını ayırmadaki performansı incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan tüm membranların morfolojileri ve termal yapıları taramalı elektron mikroskopu, Termogravimetrik Analiz, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre yöntemleri ile analiz edilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler: gaz ayırımı, karışık matrisli membran, küçük moleküler ağırlıklı uyumlaştırıcı
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: Proje kapsamında yapılan çalışmaların bildirisi 10.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi(UKMK)'nde sözlü olarak sunulmak üzere kabul edilmiştir.
Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşıdığını Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.

S