T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# METAL ORGANİK KAFES YAPILAR (MOF) İLE POLİMER NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE GAZ AYIRMA PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

GÖKÇE PINAR HEKİMOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. SENNUR DENİZ

İSTANBUL, 2016

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# METAL ORGANİK KAFES YAPILAR (MOF) İLE POLİMER NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE GAZ AYIRMA PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Gökçe Pınar HEKİMOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 28.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Saadet ÖZGÜMÜŞ PABUCCUOĞLU

İstanbul Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Seyfullah Keyf

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

# ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan, bilgi ve tecrübesi ile çalışmama ışık tutan, tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ'e,

Bu zamana kadar maddi, manevi hiçbir desteği esirgemeyen, her konuda beni cesaretlendiren, en büyük desteğim aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Temmuz, 2016

Gökçe Pınar HEKİMOĞLU

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-07-01-YL11 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ..... vii

KISALTMA LİSTESİ ..... viii

ÇİZELGE LİSTESİ ..... xi

ÖZET ..... xii

ABSTRACT ..... xiv

BÖLÜM 1

GİRİŞ ..... 1

1.1 Literatür Özeti ..... 1
1.2 Tezin Amacı ..... 5
1.3 Hipotez ..... 5

BÖLÜM 2

POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI ..... 7

2.1 PBI ve PI Membranlar ..... 7
2.2 Gaz Ayırma Membranlarının Kullanım alanları ..... 9
2.2.1 MOF - ZIF Nanopartikülleri ..... 10

BÖLÜM 3

MEMBRANLARDA GAZ TRANSFERİ ..... 13

3.1 Membranlarda Gaz Taşınım Teorisi ..... 14
3.2 Gaz Geçirgenlik Ölçümü ..... 16
3.2.1 Gaz ayırma için kullanılan membranların özellikleri ..... 19
3.2.2 Çözelti döküm yöntemi ..... 20
3.3 Karışık Matrisli Membranların Performansının Belirlenmesi ..... 21
3.3.1 Maxwell modeli ..... 21

3.3.2 Higuchi modeli ..... 22
3.3.3 Bruggeman modeli ..... 22

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR ..... 24

4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ..... 24
4.2 Karışık Matrisli Membranların Hazırlanması ..... 27
4.2.1 MOF-5 sentezi ..... 27
4.2.2 NiMOF-5 sentezi ..... 27
4.2.3 MOF199 sentezi ..... 28
4.2.4 NiMOF199 sentezi ..... 28
4.2.5 ZIF-8 sentezi ..... 29
4.2.6 Hibrit ZIF8 sentezi ..... 29
4.2.7 Membranların hazırlanma prosedürü ..... 30
4.3 Membran Karakterizasyonu ..... 32
4.4 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sistemi ..... 33
4.5 Maskeleme işlemi ..... 34

BÖLÜM 5

DENEYSEL SONUÇLAR ..... 35

5.1 Karakterizasyon Analiz Sonuçları ..... 35
5.1.1 MOF-5 Partikülü ve PI/MOF-5 Membranların Karakterizasyon Analizi ..... 35
5.1.2 ZIF8 Partikülü, PBI/ZIF8 ve PBI/HZIF8 Membranların Karakterizasyon Analizi ..... 37
5.1.3 MOF199 Partikülü ve PI/MOF199 Membranların Karakterizasyon Analizi ..... 41
5.2 Membranların Gaz Geçirgenlik Özellikleri ..... 45
5.2.1 PI/MOF-5 membranların gaz geçirgenlik özellikleri ..... 45
5.2.2 PBI/ZIF-8 ve PBI/HZIF-8 membranların gaz geçirgenlik özellikleri ..... 51
5.2.3 PI/MOF199, PI/Ni10MOF199 ve PI/Ni50MOF199 membranları gaz geçirgenlik özellikleri ..... 55

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 61

KAYNAKLAR ..... 62

ÖZGEÇMİŞ ..... 67

## SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| T | Sıcaklık |
| oC | Celcius |
| nm | Nanometre |
| P | Geçirgenlik Katsayısı |
| D | Difüzyon Katsayısı |
| S | Çözünürlük Katsayısı |
| J | Penetrant Akısı |
| N | Molar Akı |
| C | Konsantrasyon |
| x,y | Mol Fraksiyonu |
| R | Evrensel Gaz Sabiti |
| h | Membran Kalınlığı |
| ΔH | Entalpi |
| EP | Geçirgenlik Aktivasyon Enerjisi |
| f | Fugasite |
| ϕ | Geçirgenlik Eğimi |
| θ Y | atışkın Hale Ulaşma Zamanı |
| α | Seçicilik |

## KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| $CH_4$ | Metan |
| $CO_2$ | Karbondioksit |
| DMF | Dimetilformamid |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared Spektroskopisi |
| $H_2$ | Hidrojen |
| MF | Mikrofiltrasyon |
| MMMs | Karışık Matrisli Membranlar |
| MOFs | Metal Organik Kafes Yapılar |
| $N_2$ | Azot |
| NF | Nanofiltrasyon |
| Ni | Nikel |
| NMP | N-metil-2-Pirolidon |
| PBI | Polibenzimidazol |
| PI | Poliimid |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| TEA | Trietilamin |
| UF | Ultrafiltrasyon |
| Zn | Çinko |

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa


Şekil 2.1 Polibenzimidazol'ün kimyasal yapısı ..... 8
Şekil 2.2 Poliimid'in kimyasal yapısı ..... 9
Şekil 2.3 MOF'un genel yapısı ..... 10
Şekil 2.4 MOF-5 molekül yapısı ve topolojisi ..... 11
Şekil 4.1 Poliimid'in kimyasal yapısı ..... 27
Şekil 4.2 Polibenzimidazol'ün kimyasal yapısı ..... 28
Şekil 4.3 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi..... 33
Şekil 4.4 Saf PI membranın(a) ve % 10 MOF-199 içeren PI/MOF-199 nanokompozit membranın(b) fotoğrafları.....31
Şekil 4.5 Hazırlanan PBI membranının fotoğrafı.....32
Şekil 4.6 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi.....33
Şekil 5.1 PI/MOF5 ve PI/Ni50MOF5 membranlarının SEM mikrogramları ..... 36
Şekil 5.2 MOF -5, Ni10MOF-5 ve Ni50MOF-5 nanopartiküllerinin FT-IR analizi ..... 37
Şekil 5.3 PBI ve HZIF-8'in SEM mikrografları ..... 38
Şekil 5.4 HZIF-8 nanopartikülünün ve PBI/HZIF-8 memranının FTIR analizi ..... 39
Şekil 5.5 ZIF-8 Nanopartikülü için sorption isoterm grafiği..... 41
Şekil 5.6 HZIF-8 Nanopartikülü için sorption isoterm grafiği ..... 42
Şekil 5.7 MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları ..... 42
Şekil 5.8 Ni10MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları..... 43
Şekil 5.9 Ni50MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları..... 44
Şekil 5.10 MOF199, PI/MOF199 ve PI/NiMOF199 membranlarının FTIR analizi..... 53
Şekil 5.11 PI/Ni10MOF199 ve PI/Ni50MOF199 memranlarının FTIR analizleri ..... 54
Şekil 5.12 MOF-199 Nanopartikülü için sorption isoterm grafiği .....44
Şekil 5.13 PI/MOF5 membranlarının gaz transfer özelliklerinin ZIF8'in bir fonksiyonu olarak artışı.....48
Şekil 5.14 PI/Ni10MOF5 membranlarının gaz transfer özelliklerinin ZIF8'in bir fonksiyonu olarak artışı.....49
Şekil 5.15 PI/Ni50MOF5 membranlarının gaz transfer özelliklerinin ZIF8'in bir fonksiyonu olarak artış.....50
Şekil 5.16 PBI/ZIF8 membranlarının gaz transfer özelliklerinin ZIF8'in bir fonksiyonu olarak artışı.....53
Şekil 5.17 PBI/HZIF8 membranlarının gaz transfer özelliklerinin HZIF8'in bir fonksiyonu olarak artışı.....54

Şekil 5.18 PI/MOF199 membranlarının gaz transfer özelliklerinin MOF199'un bir fonksiyonu olarak artışı.....57
Şekil 5.19 PI/Ni10MOF199 membranlarının gaz transfer özelliklerinin MOF199'un bir fonksiyonu olarak artışı.....58
Şekil 5.20 PI/Ni50MOF199 membranlarının gaz transfer özelliklerinin MOF199'un bir fonksiyonu olarak artışı.....59

# ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa


Çizelge 4.1 Membran hazırmak için kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri.... 24
Çizelge 4.2 Hazırlanan PI/MOF-5 ve PI/NiMOF-5 membranlarının bileşimi ..... 26
Çizelge 5.1 ZIF-8 nanokristallerinin dokusal özellikleri ..... 40
Çizelge 5.2 PI-MOF5 membranlarının H2, CH4 ve CO2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve H2/CH4, H2/CO2 ve CO2/CH4 seçicilik değerleri ..... 46
Çizelge 5.3 PI-MOF5 membranlarının H2,CH4 ve CO2 gazları için difüzyon katsayıları ve seçicilikleri ..... 46
Çizelge 5.4 PBI-ZIF8 membranlarının H2, CH4 ve CO2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve H2/CH4, H2/CO2 ve CO2/CH4 seçicilik değerleri..... 51
Çizelge 5.5 PBI-ZIF8 membranlarının H2,CH4 ve CO2 gazları için difüzyon katsayıları ve seçicilikleri ..... 52
Çizelge 5.6 Saf PI membranı ve PI/MOF-199, PEI/Ni-10-MOF-199, PEI/Ni-50-MOF-199 KMMlerin 35 °C ve 3 bar koşullarında gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri ..... 55
Çizelge 5.7 Saf PI membranı ve PI/MOF-199, PEI/Ni-10-MOF-199, PEI/Ni-50-MOF-199 KMMlerin 35 °C ve 3 bar koşullarında difüzyon ve çözünürlük katsayıları ..... 56

# ÖZET

## METAL ORGANİK KAFES YAPILAR (MOF) İLE POLİMER NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE GAZ AYIRMA PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Gökçe Pınar HEKİMOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sennur DENİZ

Karışımlardan $CO_2$'in titizlikle ayrılmasında membranların kullanımı; doğalgazın kalitesinin artırılması, çöp gazının geri kazanımı, geliştirilmiş petrol üretimi ve küresel ısınmanın önlenmesi gibi çok çeşitli uygulamalar için ilgi çekicidir. Ancak membran esaslı $CO_2$ ayırma teknolojilerinin kullanımında karşılaşılan en önemli sorunlardan biri, hem yüksek geçirgenliğe hem de yüksek seçiciliğe sahip membran eksikliğidir. Günümüzde araştırmaların çoğu, bazı gazlara hem yüksek seçicilik hem de geçirgenlik gösteren yeni materyallerin araştırılmasına ve yeni membran yapılarının geliştirilmesine yöneliktir. Son zamanlarda, metal organik kafes yapılar (MOF), karışık matriks membranlar (MMM) için dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır ve yapılan çalışmalar pozitif sonuçlar elde edildiğini göstermiştir. Polimer ve MOF yapıları arasındaki iyi etkileşim özellikleri, MOF'ların organik kısmı sayesinde beklenebilmektedir. Ayrıca sadece birkaç zeolit türü, MMM'lerde başarılı bir şekilde uygulanırken, MOF'lar neredeyse sınırsız gözenekli yapılar ve bileşikler sağlayabilmektedir. MOF türlerinin çoğu üstün kimyasal ve ısıl kararlılıklarından dolayı oldukça dikkat çekmektedir. Gaz depolama, kimyasal sensör ve ayırma prosesi gibi çeşitli önemli uygulamalar için umut verici materyallerdir. Şimdiye kadar farklı yapısal ve fonksiyonel özellikli birçok MOF tipi sentezlenmiştir. Zeolitik imidazolat yapıları (ZIF), ayarlanabilir gözenek boyutu ve kimyasal işlevselliği, olağanüstü kimyasal kararlılığı ile birleştiğinde ve inorganik zeolitlere benzer yönde özellik göstermeleri açısından MOF'ların önemli bir alt ailesini oluşturmaktadır. Özellikle birçok ZIF türü ile başarılı bir şekilde membran hazırlanmıştır ve gaz ayırma için gerekli olan moleküler elek etkisini gösterdiği ispatlanmıştır.

Bu tez çalışmasında, öncelikle üstün basınç dayanımı ve çok yüksek sıcaklıklarda ($500^oC$ ve üzeri) dikkat çekici bir direnç göstermesi nedeniyle polimer matriks olarak

polibenzimidazol (PBI) seçilmiştir. PBI polimer matriksine, bu tez çalışmasında sentezlenen ZIF-8 ve hibrit ZIF-8 (HZIF-8) nanokristalleri ağırlıkça % 10-30 aralığında eklenerek PBI/ZIF-8 ve PBI/HZIF-8 nanokompozit membranları elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ticari olarak temin edilen ve gaz ayırma membranlarında yaygın olarak kullanılan kimyasal ve mekanik özellikleri oldukça iyi olan poliimid (PI, Matrimid® 5218) polimeri kullanılmıştır. Farklı yapılarda sentezlenen MOF-5, NiMOF-5, MOF-199, NiMOF-199, ZIF-8 ve HZIF-8 nanokristalleri poliimid matriksine eklenerek nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. PBI ve PI polimerleri ve farklı yapılarda sentezlenen MOF/ZIF türleri ile hazırlanan tüm nanokompozit membranların $H_2$, $CH_4$ ve $CO_2$ gazları için geçirgenlikleri ölçülmüştür ve ideal seçicilikleri ($\alpha$ $H_2/CH_4$, $\alpha$ $H_2/CO_2$ ve $\alpha$ $CO2/CH_4$) hesaplanmıştır. Membran morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiştir. Membranların ısıl özellikleri, termogravimetrik analizler (TGA) ile belirlenmiştir. Sentezlenen MOF ve ZIF nanokristallerinin yüzey alanı, gözenek çapı ve hacmi, N2 sorpsiyon izotermleri ve moleküler yapıları BET analizleri ve FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında, farklı kristal yapılarında sentezlenen nanokristallerin türünün ve miktarının hazırlanan membranların morfolojileri ve gaz geçirgenlik/seçicilik özelliklerine etkileri araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Poliimid, Polibenzimidazol, ZIF, MOF, gaz ayırma membranları, karışık matriksli membranlar

# ABSTRACT

**PREPERATION OF METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFS) AND POLYMERIC NANOCOMPOSITE MEMBRANES AND EVALUATION OF THEIR GAS PERMEABILITY PROPERTIES**

Gökçe Pınar HEKİMOĞLU

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Sennur DENİZ

The membranes are preferred for a variety of applications such as the improvement of the quality of natural gas, waste gas recovery, improved oil production and the prevention of global warming in order to separate CO2 from the mixture carefully. However one of the most important problems encountered about the membrane-based CO2 separation technology, lack of both high permeability and high selectivity membrane. Nowadays, some researchers are analyzing new materials which are selective and permeable to gas and they are developing new membrane structure. In recent years, with developing of membrane technology and increasing of usage area, researches about producing materials that have excellent properties gain important. The usage area of membrane material is filtration, reverse osmosis, dialyze, pervaporation and gas separation.

Last decade, effective, economic and comfortable applications of polymeric membranes are increased widely. Nitrogen or oxygen enrichment from air, separation of hydrogen from nitrogen, carbon monoxide and methane mixer, removing carbon dioxide from natural gas and removing volatile compounds from air are more common commercial applications for polymeric membranes. In these applications, polymeric membranes are used with high fluxes and excellent selectvities confidently.

While the membrane material is selecting, high permeability and selectivity properties, optimum mechanical, thermal and chemical strength, processability is required. Membrane material is to be both selective and commercially applicable. In membrane researches, the aim is to provide these criteria. Because of that, researches about membranes which have excellent properties gain important. A way to achieve high selectivity and permeability is to add nano scale particles to polymer matrix or add to

another different type polymer to a polymer matrix for getting composite structure. Recent years, similar works are made effort to developing membrane separation properties.

Polymer-inorganic nanocomposite materials, herein defined as inorganic nanofillers dispersed at a nanometer level in a polymer matrix, have been investigated for gas separation, and have the potential to provide a solution to the trade-off problems of polymeric membranes. The gas separation performance of nanocomposite membranes can be further enhanced by chemical modification. For instance, the introduction of organic functional groups on an inorganic filler surface sometimes contributes to not only a better dispersion of the inorganic material in the polymer membrane, but also a better absorption and transportation of penetrants, which results in favorable selectivity and permeability.

Many MOF-type materials with diverse framework architectures and functional properties have been synthesised to date. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) are a sub-family of MOFs that have tuneable pore sizes and chemical functionality, coupled with exceptional chemical stability, and exhibit versatile structures analogous to that of inorganic zeolites. Particularly, several ZIFs have been successfully prepared as membranes and have demonstrated the molecular sieving effect needed for gas separation.

In this work, it will be prepared gas separation membranes with high selectivity and high permeability. In order to achieve this goal two separate ways are pursued. First, the effect of preparation parameters of symmetric and asymmetric membranes prepared from different polymers on the final polymeric membrane morphology and separation properties is investigated with the objective to understand how to prepare ultrathin membranes. Second, the effect of both different polymer additives and different nanoparticles filling in the different polymeric matrix of gas separation membranes and the role of nanoparticles during gas transport is investigated with the objective to improve the permeability and selectivity of polymeric membranes. Both of these objectives require measurement of gas permeability values in order to test the separation properties of the polymeric composite and nanoparticles filled polymeric nanocomposite membranes prepared. Therefore, another objective of this work is to design, build and test the gas permeability system for single and mixed gases.

**Keywords:** polyimide, polybenzimidazole, ZIF, MOF, Gas separation membranes, mixed matrix membranes

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-07-01-YL11 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Araştırma çabalarının çoğu Robeson üst sınır doğrusunun üzerine çıkmayı hedeflemektedir. Üst sınır doğrusunun üzerine çıkabilecek membranlar hazırlamanın bir yolu da inorganik nanopartiküller ile *nanodolgulu membranların* elde edilmesidir. Bu membranlar, çözünme difüzyon tipi polimerik membranlara farklı fonksiyonel yüzey gruplarına sahip nanodolgu malzemeleri olarak bilinen inorganik nanopartiküllerin katılması ile hazırlanır. Polimerlerin kolay işlenebilirlik ve geniş yüzey alanında hazırlanabilme özellikleri ile inorganik nanopartiküllerin üstün seçici adsorpsiyon ve gaz ayırma özelliklerinin birleştirilmesi ile yüksek ayırma performansına sahip gaz ayırma membranları üretilebilir. Ancak bu tip membranların hazırlanmasında en önemli unsur doğru nanodolgu/polimer çiftinin seçilmesidir ve membran nanodolgu/polimer arayüzeylerinde seçici olmayan kusurlar içermemeli ve aynı bileşene seçicilik göstermelidirler [21-24].

Membran matrisine eklenen zeolit, karbon moleküler elek ve silika gibi inorganik dolgu maddeleri, yüksek gaz geçirgenliği ve seçicilik sağladığı için son yıllarda araştırmalarda oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Bu materyallerin gazlar için mükemmel ayırma performansı gösterdikleri ve ayırma özelliklerinin Robeson'un üst sınır çizgisinin üzerinde bulunduğu görülmüştür. Bununla birlikte bu malzemeler yüksek basınç ve sıcaklık gibi koşullara karşı dirençli, ısıl olarak kararlı olup iyi mekanik dayanıma ve kararlı gözenek yapısına sahiptirler. Bütün bu özellikler dikkate alındında polimerin film haline gelme özelliği ve dolgu maddelerinin de performansı arttırıcı etkisi bir araya gelerek araştırmacılar için oldukça önem kazanmaktadırlar [21].

1997 yılında, sol-jel metodu ile poliimid-silika nanokompozit membran hazırlanarak silikanın poliimid üzerindeki gaz geçirgenlik etkilerini incelemişlerdir. Kullanılan membranlar döküm metodu ile hazırlanmıştır. İlk madde olan aromatik poliimid ısıl imidleşme yoluyla elde edilmiştir. Dimetilasetamid'e (DMAc) poliamik asit eklenmesi ile ısıtılarak hazırlanmıştır. Poliimid-silika kompoziti ise önceden hazırlanan PAA/DMAc çözeltisine tetrametoksisilan (TMOS) ve su eklenmesi ile oluşmuştur. İlk ısıtma aşamasında PAA/silika film elde edilmiştir. Bu çalışmada $N_2$, $O_2$, $CO_2$, $H_2$ ve $CH_4$, için öncelikle poliimid membranın ve daha sonra nanokompozit poliimid-silika membranın geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Nanokompozit membranın, poliimid membran ile karşılaştırıldığında daha yüksek geçirgenlik katsayısına sahip olduğu görülmüştür [32].

2003 yılında, safsızlık olarak toluen (70 ppm) buharının olduğu %10 $CO_2$ ve %90 $CH_4$ içeren gaz beslemesinin katkılı matris membran filmlerindeki geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Matrimid-CMS (karbon moleküler elek) katkılı matris film (hacimce %19 CMS), 500 psia'da 60 saatin üzerinde bir süre için %10 $CO_2$/%90 $CH_4$/70 ppm toluen içerikli bir gaz beslemesine maruz bırakılmıştır. Aynı deneyler karşılaştırma amaçlı olarak saf Matrimid polimer filmleri içinde tekrarlanmıştır. Kısa süreli çalışmalarda görülmüştür ki, hem saf Matrimid filmler hem de katkılı matris Matrimid filmler düşük toluen konsantrasyonunda sabit özellikler göstermektedirler. Matrimid-CMS katkılı matris filmler $CO_2/CH_4$ seçiciliğini saf Matrimid matris filme göre arttırarak (yaklaşık %13) devam etmişlerdir. Hem saf Matrimid polimer film hem de katkılı matris film için kısa süreliğine $CO_2/CH_4$ ikili karışımlarının geçirgenlikleri benzer sabit kararlı hal göstermiştir. Saf Matrimid polimer film için üçlü karışımda $CO_2$ geçirgenliği bir miktar daha düşük bulunmuştur. Diğer yandan, yaklaşık 60 saat sonra sabit hale gelen katkılı matris membranın, toluen safsızlığında karalı hale gelme süresinin uzadığı görülmüştür [47].

2012 yılında yapılan bir çalışmada, iki tip gelişmiş sıvı fazlı zeolitik imidazol-8 yapısı (ZIF-8) nanopartikülleri sentezlenerek PBI ile nanokompozit malzeme oluşturulmuştur. Farklı oranlarda iki tane ZIF-8/PBI memranları hazırlanarak partiküllerin dağılımı, membrane morfolojisi ve gaz ayırma özellikleri gözlenmiştir. Bu kapsamda incelenen ZIF-8 nanopartikülleri çözünürlük ve difüzyon katsayısını önemli derecede arttırmış fakat difüzyon katsayısı daha artmıştır. 35'ten 230 dereceye kadar yürütülen $H_2/CO_2$

karışım gaz testlerinde her iki membrandada önemli ölçüde yüksek $H_2$ geçirgenliği ve $H_2/CO_2$ seçiciliği göstermiştir[50].

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, ZIF-11 kristalleri toluenle destekleme metoduna göre hazırlanmış, polisülfon, polietersülfon ve polibenzimidazol matrixlerine uyumunu incelemek için hazırlanmıştır. ZIF-11, PBI matrixi ile aynı benzimidazol grubuna bağlanarak iyi uyum göstermiş. Membran yapımındaki buharlaşma sıcaklığı iki farklı çözücü için çalışılmıştır: N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and N,N-dimethylacetamide (DMAc). ZIF-11/PBI kompozit membranları NMP ve DMAc çözücüleri ile hazırlanarak gaz ayırma yöntemi ile karakterize edilmiştir. DMAc çözücüsü ile hazırlanan ağırlıkça %16.1 ZIF-11/PBI kompozit memranı geliştirilmiş $H_2$ ve $CO_2$ geçirgenlikleri ile $H_2/CO_2$ ideal seçiciliği 5.6 olarak elde edilmiştir[49].

Yakın zamanda yapılan çalışmalarda ise polietilenglikol/polivinilklorür (PEG/PVC) karışım membranlarının gaz geçirgenliği ve seçiciliği üzerine PEG'in molekül ağırlığının etkisini incelemişlerdir. PEG'in molekül ağırlığı 400-4000 aralığında değişmektedir ve PVC/PEG karışım membranları, 60 ºC'de PVC/PEG/dimetilformamid (DMF) çözücüsünün ısıl faz değişimine uğramasıyla hazırlanmıştır. Saf $CO_2$, $CH_4$, $N_2$ ve $O_2$'nin geçirgenlikleri 25 ºC'de 20 bar besleme basıncında ölçülmüştür. 4000 molekül ağırlıklı PEG yüksek $CO_2$ geçirgenliği gösterirken, $CO_2/CH_4$, $N_2/CO_2$ ideal seçicilikleri düşük molekül ağırlıklı PEG içeriğine sahip diğer karışım membranlarıyla karşılaştırılmıştır. Deneyler sonucunda, PVC/PEG4000 karışım membranlarının gaz geçirgenliklerinin PEG konsantrasyonunun (ağırlık fraksiyonunun) artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Ağırlıkça % 10, % 20 ve % 30 PEG4000 içeren PVC/PEG karışımları, sırasıyla 0.84, 2.38 ve 5.82 Barrer $CO_2$ geçirgenliği (1 Barrer= $10^{-10}cm^3$(STP) $cm/cm^2s$ cmHg) gösterirken $CO_2/N_2$ için, ideal seçicilik 49 (PEG içeriği %10)'dan 109 (PEG içeriği %30)' a yükselmiştir. Benzer olarak $CO_2/CH_4$ ideal seçiciliği, 46.47 (PEG içeriği %10)' dan 84 (PEG içeriği %30)'e yükselmiştir. $CO_2/CH_4$ seçiciliğinin $CO_2/N_2$ seçiciliğine göre daha düşük olmasının nedeni $CH_4$'ün $N_2$'ye göre daha fazla yoğuşabilirlik özelliğinin olmasındandır. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar, Robeson'un üst sınır çizgisiyle karşılaştırılmıştır. Buna göre, PVC/PEG4000 karışım membranları ağırlıkça % 20 ve % 30 PEG içeriği ile $CO_2/N_2$ ayrımı için Robeson'un üst sınır çizgisinden yukarıda kalmıştır. Diğer yandan, $CO_2/CH_4$ ayrımı için PVC/%30 PEG4000 karışım membranı Robeson'un üst sınır çizgisine

yakın bulunmuştur. Bu sonuçlar, PVC/PEG4000 karışım membranlarının ağırlıkça % 20 ve % 30 PEG içeriği ile ticari olarak kullanılabilirliğini göstermiştir [27].

Polimer matris içerisine eklenen polietilen glikol katkısı ile membran mikrogözenek yapısının değiştirilerek geçirgenliğin arttırılması hedeflenmektedir. Bu amaçla, farklı molekül ağırlığına sahip PEG belli oranlarda polimer matris içerisine katılarak kopolimerik yapı oluşturulmaktadır. Deney sonuçlarına göre yapı içerisindeki PEG miktarı arttıkça $CO_2$ geçirgenliği artmakta ve belli bir miktarda maksimum düzeye ulaşmaktadır. Ayrıca PEG kullanımıyla birlikte yapıdaki gözenek oluşumu yapısını değiştirmiştir ve yapı sünger gözenek halini almıştır. PEG gaz ayırıcı membranlar için gözenek çağını küçültücü etkisinden dolayı tercih edilmektedir [46].

Bir polimer matrikse yerleştirilen inorganik nanodolgulardan oluşan nanokompozit membranlar, yüksek performanslı gaz ayırma membranları olmaları ve ekonomi sağlamaları açısından büyük potansiyele sahiptirler [30,31]. Bu membranların hazırlanması kolaydır ve neredeyse tüm inorganik materyallerin organik matriste dağılımı için uygundur. Dolguların ve matrislerin modifikasyonları gelişen bir araştırma alanını oluşturmaktadır. Nanopartiküllerin yüzeyinde fonsiyonel grupların varlığı dolguların dağılımını geliştirmekle beraber nanokompozit membranlardaki penetrantların kimyasal afinitelerini de değiştirir [32,33]. Bununla beraber, gaz-ayırma proseslerinde kullanılan nanokompozit membranlarla ilgili çalışma ve araştırmaların geliştirilmesi gerekmektedir. Polimer matriks içinde nanometre düzeyinde dağılmış nano yapılı inorganik dolgular olarak tanımlanan polimer-inorganik nanokompozit materyaller gaz ayırma işlemleri için incelenmektedir [34-37] ve polimerik membranların ticari problemlerine çözüm sunabilme potansiyeline sahiptir [33, 38-40].

Örneğin, polimer-inorganik nanokompozit membranların çoğu saf polimer membranlarla karşılaştırıldığında daha yüksek gaz geçirgenliği fakat benzer veya daha gelişmiş gaz seciçiliği gösterirler [41,42]. Nanokompozit materyaller, hem polimerin hem de inorganik dolguların üstün özelliklerini biraraya getirebilirler. Örneğin, polimerin esneklik ve işlenebilirliğini inorganik dolgunun da seçiciliğini ve ısıl kararlılık özelliğini yapısında toplarlar. Bunun yanında, nanokompozit membranların gaz ayırma performansları, kimyasal modifikasyonlarla daha da geliştirilebilir[43]. Organik fonksiyonel grupların, inorganik dolgu yüzeyine girmesi hem inorganik materyallerin

polimer membranda daha iyi dağılmasını hem de istenilen seçicilik ve geçirgenlikte penetrantların absorbsiyonunu ve taşınımını sağlar [43,44]. Membran yapısı, polimer matriksin çapraz bağlanma derecesiyle ya da nanokompozit materyalde polimer ve inorganik fazlar arasındaki bağların türüne göre kontrol edilebilir [44,45].

### 1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı; gaz ayırma proseslerinde kullanılabilecek, geçirgenlik ve seçicilik performansı yüksek polimer nanokompozit membranların hazırlanmasıdır. Bu amaç için, nano dolgu maddesi olarak zelolitik imidazol kafes yapılar (ZIF) ve metal organik kafes yapılar (MOF) sentezlenmiş ve bu dolgu maddelerinin Matrimid ve polibenzimidazol polimerik membranlarının gaz ayırma özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

### 1.3 Hipotez

Polimer esaslı gaz ayırma membranları, Robesonun raporuna göre geçirgenlik ve seçicilik arasındaki dengenin limit değerlere ulaştığını göstermektedir. Yeni malzemeler ve membran üretim prosedürleri performansını arttırmak için araştırmalar sürmektedir. İnorganik membranlar yüksek seçicilik ve geçirgenlik özelliğinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır, fakat üretim prosedürlerini karmaşıklaştırmaktadır( örneğin, zeolit kristalizasyonu, piroliz için termal işlem). Düşük tekrarlanabilirlik özelliği, yüksek maliyet ve düşük mekanik dirençleri üretimlerini zorlaştırmaktadır. Diğer taraftan, polimerik membranlar, düşük üretim maliyeti ve yüksek mekanik dirence sahiptir, fakat kısmen düşük geçirgenlik ve seçiciliği polimerik membranları daha az ilgi çekici hale getirirmektedir. Bunlara alternatif olan karışık matrisli membranlar(MMM) araştırmacıların ilgisini çekmeye başlamıştır. Bu hibrit membranlar, inorganik memranların üstün geçirgenlik ve seçicilik, polimerik memranların ise işlenebilirlik özelliklerini kombine olarak barındırmaktadır. MMMlar inorganik memranlardan mekanik olarak daha esnek yapıya sahiptir. MMMların diğer bir önemli özelliği ise kolay ve tekrarlanabilir prosesinin[10] ve düşük maliyetli üretiminin olmasıdır.

Genellikle, MMMlar polimer matris içerisine zeolit parçacıklı yapıların dağıtılmasından oluşmuştur. Zeoliteler genellikle, kısmen yüksek penetrant emilimi kapasitesine sahiptir ve penetrantın boyuta bağlı seçicilikleri, polimerlerin geniş mikropor hacmi ve

iyi tanımlanmış rijit yapılarıyla kıyaslanabilir. Zeolitlerin MMMlar içinde kullanımında bir çok güçlük bulunmaktadır: 1.kusursuz zeolit kristallerinin hazırlanmasındaki güçlük, zaman kaybı ve maliyet. 2. Limitli sayıda zeolit yapısı ve karışımlarının bulunması. 3.maliyetli yüzey kimyaları genellikle polimer matrisi ile adezyonunun iyileştirilmesine ihtiyaç duyar. Bu sorunlar MMMlar için yeni dolgu malzemeleri arayışına neden olmuştur. MOF'lar nanogözenekli materyaller ailesinin yeni üyelerindendir, metal iyonları ve organik moleküller tarafından bağlı kümelerden oluşur. Zeolitik imidazol yapıları (ZIF), ayarlanabilir gözenek boyutu ve kimyasal işlevselliği, olağanüstü kimyasal kararlılığı ile birleştiğinde ve inorganik zeolitlere benzer yönde özellik göstermeleri açısından MOF'ların alt ailesindedir. Özellikle birçok ZIF'dan başarılı bir şekilde membran hazırlanmıştır ve gaz ayırma için gerekli olan moleküler elek etkisini gösterdiği ispatlanmıştır[56].

Uzun yıllardır, birçok polimerlerin gaz ayırma özellikleri ölçülmüş ve araştırmaların büyük bir kısmı, ilk jenerasyon polimerlerden daha yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahip polimerlere yönelmiştir. Robeson, yoğun bir literatür çalışması sonucunda endüstriyel olarak ayrılması önemli olan $O_2$, $CO_2$, vb. gaz karışımlarının geçirgenlik datalarını grafiğe geçirerek bu gaz çiftlerinin geçirgenlik/seçicilik ilişkisini ortaya çıkaran grafikler elde etmiştir. Çeşitli camsı veya kauçuksu polimerleri içeren membranlarla hazırlanan bu grafikleri bir üst sınır doğrusu ile tanımlamış ve mevcut polimerik membranların bu üst sınır doğrusunun altında seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu grafiklere göre, bir polimerik membranın seçiciliği yüksekse geçirgenliği düşük, geçirgenliği yüksekse seçiciliği düşük olmaktadır (Robeson, [8]).

# BÖLÜM 2

# POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI

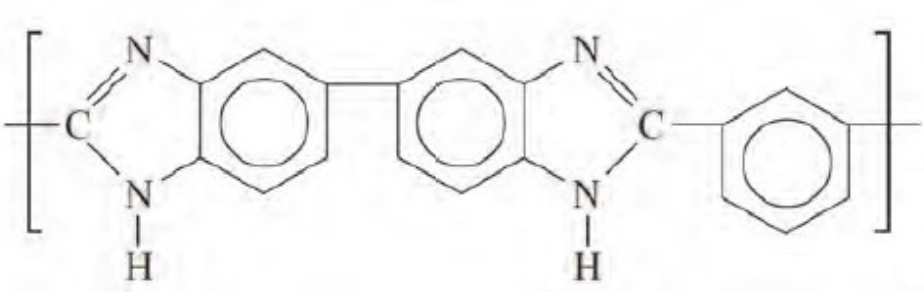
Havadan oksijen ve azot eldesi, hidrojenin karbon monoksit, metan veya azottan ayrılması gibi gaz ayırma prosesleri kimya endüstrisinde oldukça fazla enerji tüketen, basınç salınımlı adsorpsiyon, absorpsiyon ve kriyojenik distilasyon yöntemleriyle gerçekleştirilmek-tedir. Geleneksel sistemlere olan üstünlüklerine rağmen membran esaslı gaz ayırma proseslerinin endüstriyel boyutta birçok alanda yaygınlaşamamasının nedeni, bilinen polimerik gaz ayırma membranlarının yeterince yüksek seçici geçirgenliğe sahip olmamalarıdır.

Günümüzde kullanılan gaz ayırma membranlarının çoğu çözünme-difüzyon prensibini kullanırlar. Bu tür membranlarda gaz önce membran malzemesinde çözünür yani membran malzemesi tarafından adsorplanır. Daha sonra adsorplanan gaz bir konsantrasyon gradyeni boyunca membrandan difüze olur ve membranın ürün tarafından desorplanır. Dolayısıyla çözünme-difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanır; (a) çözünme veya adsorpsiyon, (b) hareketlilik veya mobilite.

## 2.1 PBI ve PI Membranlar

Yüksek sıcaklıklarda düşük enerji ile karbonun ayrılması ve tutulması, hidrojen elde edilmesi için önemli bir konu haline gelmiştir. Birçok ileri teknoloji ürününde kullanım alanı bulan polibenzimidazol polimeri membran gaz ayırma uygulamalarında da oldukça gözde bir polimerdir. Poli-[2,2’-(m-fenilen)-5,5’-dibenzimidazol]’ün kısaltılmış hali olup polimenzimidazol veya PBI, benzersiz, son derece kararlı, doğrusal, yüksek kimyasal ve termal dayanım sağlayan uzun zincirli aromatik polimerlerdir. PBI, cansı

geçiş sıcaklığı 427$^{o}$C olan termoplastik özelliktedir. PBI'ın kimyasal yapısı Şekil 2.1' gösterilmiştir.

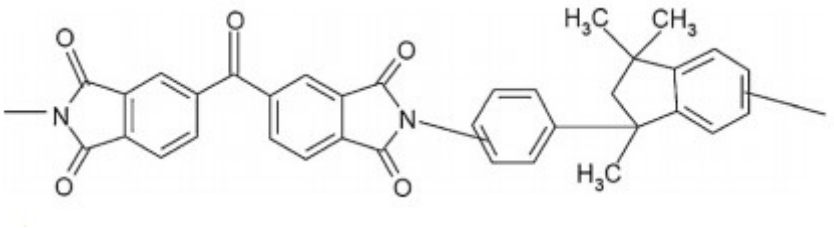


Şekil 2.1 Polibenzimidazol'ün kimyasal yapısı (Kalaycı vd., 2014)

Polibenzimidazol polimeri hem lif hem de reçine şeklinde farklı kullanım alanına sahiptir. Astronot, itfaiye kıyafetlerinde, uzay araçlarında alev önleyici olarak, yakıt hücreleri ve hidrojen pillerinde kullanılmaktadır. Choi ve arkadaşları 2008 yılında polibenzimidazol matrisli membranlar kullanarak $H_2/CO_2$ seçiciğilini geliştirecek çalışmalar yapmıştır (Choi, 2008). Sadeghi ve diğerleri ise silika nanopartikül katkılı PBI membranlarıyla $CO_2$, $CH_4$ ve $N_2$ gazları geçirgenliklerini incelemiştir (Sadeghi, 2009). Hosseini ve çalışma arkadaşları da PBI membranının hem ideal hem gerçek seçicilikleri üzerinde çalışmış, $CO_2/CH_4$ ideal ve gerçek seçiciliğini sırasıyla 113,8 ve 75,4 bulmuştur (Hosseini, 2014).

Membran gaz ayırma özellikleri incelendiğinde yüksek gaz transfer özelliği gösteren polimerlerden biri poliimid (PI)'tir. Yoğunluğu 1,2 g/cm$^3$ olan poliimid, termoplastik bir polimerdir [5]. Ticari olarak Ciba Specialty Chemicals tarafından üretilen Matrimid 5218 olarak bilinir. Kloroform, dimetilormamid (DMF), dimetilasetamid (DMAc), n-metilpirolidon (NMP) gibi çözücülerde çözünebilir. Çözücünün uzaklaştırılması ardından güçlü ve sağlam bir yapı oluşur. Poliimid, 500-600$^{o}$C'lere varan iyi sıcaklık performansı ile birçok uygulamada kullanım alanı bulmuştur. Bu özelliği dışında mükemmel mekanik dayanımı, güçlü direnme kabiliyeti ve biyouyumluluk göstermesi, bu polimeri sıkça tercih edilen bir polimer konumuna getirmiştir. Poliimid yapısı ve benzersiz özellikleriyle, elektronik, havacılık ve yüksek teknolojiye sahip uzay alanında ve kimyasal olarak kullanımı görülmektedir. Yüksek ısıl kararlılığa sahip poliimidin camsı geçiş sıcaklığı da kompozit olarak kullanılacak uygulamalar için yeterli değerdedir. İklim değişikliğini azaltmak ve önlemek adına $CO_2$ tutulması için yüksek potansiyelde bir

membran polimeridir. Poliimid kimyası, kolay sentezlenebilmesi ve basit modifikasyon gibi üstün özellikleriyle polimer ve membran alanında çalışan araştırmacılar için güçlü bir materyaldir (Jiang, 2009). Poliimid polimerinin kimyasal yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.




Şekil 2.2 Poliimid'in kimyasal yapısı (Khosravi, 2012)

Çeşitli poliimid membranlar havadan oksijen zenginleştirme, biyogaz ve doğalgazdan metan eldesi, sentez gazından hidrojen geri kazanımı gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. 2007 yılında Sridhar ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmayla Matrimid içi boş lif membranların $CO_2/CH_4$ seçiciliğinin 40 olduğu belirlenmiştir (Sridhar vd., 2007). Xu ve arkadaşları Matrimid ile hazırlanan membranlar ile $C_2H_4/C_2H_6$ gaz ayırımı üzerinde çalışmalar yapmıştır (Xu, 2011). Ning ve Koros ise 2014 yılında $N_2/CH_4$ ikili gaz ayırımı ve seçiliği konusunda çalışmış, seçicilik değerini 7 olarak hesaplamıştır ( Ning & Koros, 2014).

**2.2 Gaz Ayırma Membranlarının Kullanım alanları**

Membran ayırma proseslerinden elde edilen gazın saflığı klasik yöntemlere göre daha düşük olsa da seri olarak tasarlanmış membran birimleri ile daha yüksek saflıkta ürün elde etmek mümkündür [64], [74]. Ayrıca membran ayırma prosesleri günümüzde sahip oldukları birçok avantaj sayesinde oldukça dikkat çekmektedir. Özellikle petrokimya ilişkili endüstrilerde membran teknoloileri, karışımları ayırırken faz değişimine neden olmaması ile distilasyon, absorpsiyon ve kondenzasyon gibi ayırma yöntemlerinin yerine kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca membran temelli gaz ayırma sistemlerinin karbon ayak izi, enerji gereksinimleri ve çalışma maliyetlerinin daha düşük olması da tercih edilmeleri açısından çok önemlidir [73], [75], [76].

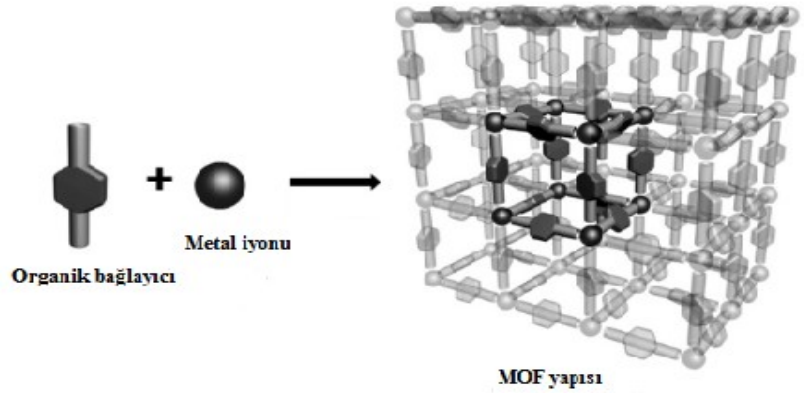
Membran gaz ayırma uygulamaları çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanları:

- Havadan azot ve oksijenin ayrılması
- Amonyak üretiminden hidrojen eldesi
- Biyogazdan metanın ayrılması
- Doğalgazdan $CO_2$ ve su giderimi
- Rafineriden hidrojen eldesi
- Asitli gazlardan $H_2S$ uzaklaştırılması
- Havanın oksijence ve azotça zenginleştirilmesi

### 2.2.1 MOF - ZIF Nanopartikülleri

Son yıllarda nanopartikül alanında yapılan bilimsel araştırmalar oldukça yoğunlaşmıştır. Özellikle son 10 yılda yapılan çalışmalar metal organik kafes yapıların ilgi çekici özellikleri ve üstün molekül yapılarını gözler önüne sermiştir. MOF'ların bu avantajlarının yanı sıra gelecek vadeden uygulama alanlarında kullanılabilirlikleri de bu nanopartikülleri dikkat çekici yapmıştır. Bu kullanım alanlarına gazların depolanması ve ayrılması, katalizör veya sensör olarak kullanılmaları örnek olarak verilebilir.

Metal organik kafesler (MOF), "organik inorganik hibrit moleküler" nanomalzeme sınıfının bir üyesidir ve bir organik bağlayıcı ile metal iyonundan meydana gelir. Genel MOF yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Metal iyonları organik ligand tarafından birbirlerine bağlanarak büyük boşluk hacmine sahip kafes yapıyı oluşturur.




Şekil 2.3 MOF'un genel yapısı [3]

Metal organik kafes yapıların son yıllarda önemli bir araştırma konusu olmasının sebepleri;

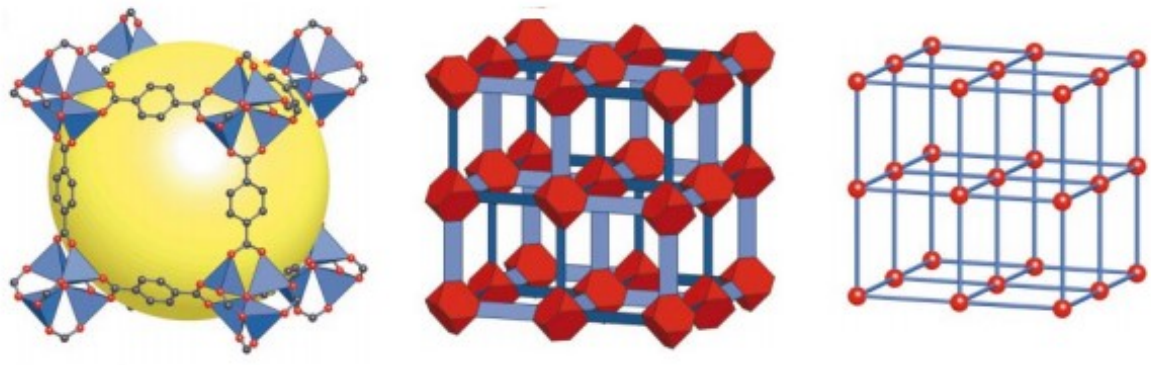
- Geniş yüzey alanlarına sahip olması,
- Yüksek gözenek hacmine sahip olması,

- Esnek kafes yapılarının olması,
- Gaz adsorplama kapasitesinin fazla olmasıdır (Kırhallı, 2013).

Gözenek boyutu MOF'lar için önemli bir özelliktir. Bu özellik MOF'un yapısına atılan organik ligand tarafından kazanılır. Örneğin üçgensel eş yüzeye sahip karboksilat bağlayıcının seçimi MOF'un gözenek boyutunu büyütür, uzun yapılı bağlayıcıların kullanılması ile de MOF küçük gözenekli nanomalzeme haline gelir. Görüldüğü gibi gözenekliklilik gibi özellikler sentez sırasında ayarlanabilir. İstenilen özellikte MOF elde etmek için bu özellikleri gösteren malzemeler birbirlerine bağlanmalı, sentezlenmelidir. Molekül boyutu ve boşlukları kullanılan organik yapıların uzunluğu ve işlevselliği ile ilişkilendirilebilir (Rowsell & Yaghi, 2004).

Literatürde yer alan MOF'lara bakıldığında yüzey alanları yaklaşık 1000 $m^2/g$ olduğu görülmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip MOF'lar, yapılan araştırmalar ve çalışmalar ile daha da geliştirilmiş ve 5000 $m^2/g$ yüzey alanına sahip kafes yapılar elde edilmiştir. Yeni malzemelerele yapılan sentezler ve sentez uygulamasının değiştirilmesiyle istenilen özellikte MOF tasarımları elde edilebilmektedir.

MOF yapısında bulunan metal iyonlarının bağlandığı en uygun organik ligandlara örnek olarak imidazoller, karboksilatlar, fosfonatlar, sülfonatlar ve pridinler verilebilir. Organik ligand olarak kullanılan bu fonksiyonel gruplar metal iyonuna bağlanmasıyla metal-oksijen ilişkisi kurulur ve çok yüzlü yapı meydana gelir.



Şekil 2.4 MOF-5 molekül yapısı ve topolojisi (Yaghi, 2003)

Şekil 2.4'de MOF-5'in yapısı gösterilmiştir. Soldaki şekilde mavi renkle gösterilen tetrahedral yapı ZnO4'ü ifade ederken, bu tetrahedral yapıları birbirlerine bağlayanlar ise benzen dikarboksilat bileşiğidir. Kırmızı renkle gösterilenler oksijen atımu, siyah

renkle gösterilenler ise karbon atomudur. Sarı kürenin çapı ise 12Å'dur. (b) Kırmızı renkte, tepesi kesit dörtyüzlü yapılar $(OZn_4)O_{12}$ kümeleri, mavi bağlantılar da benzen dikarboksilattır. (c) MOF-5'in basit kübik ağ yapısıdır.

Oldukça gözenekli olan MOF yapılar çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Gözenek boyutundaki değişikliklere göre ayırma, arıtma, kataliz gibi işlemlerde MOF yapılarına rastlanabilir. MOF'lar gözenek boyutuna göre sınıflandırılabilirler. Üç gruba ayrılan yapılardan ilki mikro gözenekli yapılar olup por çapı 2 nm'den küçüktür. Mezo gözenekli yapıların gözenek çapı 2 ile 50 nm arasında değişirken, makro gözeneklilerin çapları 50 nm'den büyüktür.

MOF yapıların en önemli alt grubu da Zeolit İmidazolat Kafesler (ZIF)'dir. Bunların temel özellikleri organik bağlayıcı olarak imidazol yapıların kullanılmasıdır. Sentetik olan bu ürünler $M(Im)_2$ formülüyle tanımlanırlar. Buradaki M, kullanılan metal iyonunu (Co, Zn, Cu vb.), Im terimi de imidazol bağlayıcısını belitmektedir. Alümina tabanlı olan zeolitler sahip oldukları $Al(Si)O_2$ birim formülüyle bilinirler. Avantajı ise daha fazla ayarlanabilirlik gösterebilmeleridir (Choi vd., 2015). Sentez sırasında bağlayıcının etkinliği kontrol edilebilir, gözenek boyutu istenilen değere getirilebilmektedir (Atçı & Keskin, 2012). Böylece yüzlerce çeşit ZIF ve MOF yapısı elde edilebilmektedir.

# BÖLÜM 3

## MEMBRANLARDA GAZ TRANSFERİ

Son yıllarda membran teknolojisinin gelişimi ve kullanım alanının artması ile birlikte, üstün özelliklere sahip membran malzemelerinin üretimine ilişkin çalışmalar önem kazanmıştır. Uygulama alanları ters osmoz, filtrasyon, diyaliz, pervaporasyon ve gaz ayırmadır. Gaz ayırma işlemlerinde membran teknolojisinin gelişimi için itici güç dünyada yaşanan enerji krizidir. 1973 yılında yaşanan enerji krizi ve yakıt fiyatlarının artışı ile birlikte daha az enerji harcanmasını gerektiren ayırma yöntemlerine eğilim artmıştır. Bunun doğal bir sonucu olarak membran teknolojisi, son 25-30 yılda çok hızlı bir ilerleme göstermiştir (Bungay vd., 1983). Bir membran ayırma prosesinin temeli, iki ya da daha fazla bileşenden oluşan bir karışımdaki bir bileşenin yarı geçirgen bir bariyer (membran) boyunca diğer bileşenden daha hızlı hareket etmesi esasına dayanır. Membran, iki farklı ortamın arasında bulunan ve bazı maddelere karşı seçici davranan genellikle ince yapıda malzemeler olarak tanımlanabilir.

Karışım halindeki bileşenlerin ayrılmasında kullanılan membranlar, karışımdaki bazı bileşenlerin hareketini kısıtlayan, metal, inorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen malzemelerdir. Tanımlanan bu membranlar gaz, katı-sıvı ve sıvı-sıvı karışımlarını ayırmak için kullanılır.

Membran esaslı gaz ayırma esas olarak konsantrasyon farkına dayanan bir prosestir. Belirli bir basınçta, bir gaz karışımı belirli bir besleme debisinde membran içinden geçirilirken geçirgenliği yüksek bileşen (permeat veya geçen akım) membranın daha düşük basınçlı tarafına geçerken, diğer bileşen (retentat) yüksek basınçlı tarafta kalacaktır. Genel olarak seçici membranlar içindeki gaz ve buhar taşınımı dört mekanizma ile gerçekleşir: 1- Knudsen difüzyonu, 2- Yüzey difüzyonu ile seçici yüzey

adsorpsiyonu, 3- Ultramikrogözenekli moleküler elek mekanizması, ve 4- Çözünme - difüzyon mekanizması.

### 3.1 Membranlarda Gaz Taşınım Teorisi

Membranlarda gaz taşınım teorisi gözenekli ve yoğun membranlarda ayrı ayrı incelenebilir. Gaz karışımlarının gözenekli membranlar üzerinden düşük basınç bölgesine difüze olmasına izin verildiğinde, düşük molekül ağırlıklı maddeler daha hızlı difüze olur. Bu da diğer tarafta gazın zenginleşmesini sağlar. Gözenekler, ortalama serbest yoldan küçük olduğunda (yaklaşık 1000 Å standart durumda), gazlar Knudsen difüzyonu ile taşınırlar. Difüzivite gözenek boyutu ve ortalama molekül hızı ile orantılıdır [1].

Seçici yüzey adsorprisyonu (selective surface flow, SSF) membran daha çok yoğunlaşabilen, özellikle hidrokarbon buharları için yüzey adsorpsiyonu, gözeneklerin iç yüzeyinde gerçekleşir. Bu tip ayırmalar özellikle buhar/gaz ayırımı için kullanılır. Çünkü daha çok yoğunlaşan polar moleküller (buharlar), önce yüzeyde adsorplanır ve membran boyunca düşük basınç tarafına doğru yüzey difüzyonu ile taşınır ve daha az yoğunlaşabilen, küçük moleküllerin (gazların) knudsen difüzyonuna engel olarak yüksek basınç tarafında kalması sağlanır [2].

Polimerik yoğun membranlarda gaz taşınımı, çözünme-difüzyon (solution-diffusion) modeli ile açıklanabilmektedir [12]. Değişik kimyasal yapıdaki polimerlerin sentezlenmesi (poliimid, naylon, polidimetilsiloksan, doğal kauçuk vb.) çeşitli gazların difüzyon katsayılarının ve çözünürlük oranlarının kontrol edilebilmesine izin vermektedir [3,4,5,6]. Bu mekanizmada gaz önce yüksek basınç tarafında membran malzemesinde çözünür (membran malzemesi tarafından adsorblanır) ve daha sonra membran kesiti boyunca difüze olur. Bir konsantrasyon gradyeni boyunca difüze olan gaz düşük basınç tarafında membrandan ayrılır (desorblanır). Kütle transfer hızı membranın iki tarafı arasındaki kimyasal potansiyel ya da konsantrasyon farkına bağlıdır [1]. $O_2$ ve $N_2$ gazları veya hekzan ve heptan buharları gibi birbirine yakın büyüklükte moleküllere sahip karışımların daha yüksek verimle ayrılması ancak yoğun polimerik çözünme-difüzyon membranlarıyla sağlanabilir [2].

Çözünme-difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanır [25];

- Çözünme veya adsorbsiyon,
- Hareketlilik (mobilite) veya difüzyon

Bir gazın bir membran içerisindeki geçirgenliği, çözünürlük ve difüzivitenin çarpımı olarak tanımlanır. Difüzivite küçük moleküllü gazlar için yüksektir, çünkü küçük moleküllerin mobilitesi fazladır. Çözünürlük ise en çok yoğunlaşabilen molekülü tercih eder. Membran içinde hareket edecek molekül sayısı çözünen molekül sayısına bağlı olduğundan geçirgenlik bu iki faktörün toplam etkisi tarafından belirlenir. İdeal bir ikili gaz karışımının çözünme-difüzyon membranlarından geçişi sırasında membranın seçiciliği, karışımdaki bileşenlerin geçirgenlik katsayılarının oranı olarak hesaplanabilir [2].

$$\alpha_{AB} = P_A/P_B \tag{3.1}$$

Membran içinde konsantrasyonun tek bir eksen (membran kalınlığı) boyunca değiştiği düşünülürse, gazın difüzyonu bulunabilir.

$$dn_i = \mathrm{D}\left(\frac{\mathrm{dC}}{\mathrm{dx}}\right)\mathrm{Adt} \tag{3.2}$$

$$\frac{dC_i}{dt}A = D\frac{d^2C}{dx^2} \qquad \textit{(Fick Kanunu)} \tag{3.3}$$

Bu eşitlikte, dni, dt kadar sürede x ekseni boyunca (membran kalınlığı) orijinden dx kadar uzakta, A alanından geçen i gazının mol miktarını ifade eder. Difüzyon katsayısının (D) membran kalınlığı boyunca değişmediği kabul edilirse, konsantrasyonun zamanla değişimi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

Konsantrasyonun zamanla değişmediği durağan hal göz önüne alınır.

$$\frac{dC_i}{dx^2} = 0 \tag{3.4}$$

Kararlı haldeki bu durum konsantrasyonun membran kalınlığı boyunca lineer şekilde artışının bir ifadesidir. Birim zamanda birim alandan geçen sabit kütle miktarı hesaplanır.

$$D\frac{dC_i}{dx} = J \tag{3.5}$$

Yatışkın hal durumunda konsantrasyon değişimi lineer değil ise, difuzyon katsayısı konsantrasyonun bir fonksiyonu olup sabit değildir. Gazın membrandan geçişi düşünüldüğünde, fazlar arasındaki sınır tabakaların etkileri de hesaba katılmalıdır.

Geçirgenlik ölçümü deneylerinde membranın iki tarafına uygulanan basınç farkından dolayı membranın düşük ve yüksek basınç taraflarındaki gaz konsantrasyonları ($C_1$, $C_2$), Henry Kanunu ile kısmi basınçlar ($P_1$, $P_2$) cinsinden ifade edilirler.

$C_1=S_1.P_1$ ve $C_2=S_2.P_2$ (3.6)

Burada $S_1$ ve $S_2$ düşük ve yüksek basınçlardaki çözünürlük katsayısıdır. Bu eşitlik, akıyı veren eşitlikte yerine koyulduğunda, "l" kalınlığında bir membran için birim zamanda birim alandan geçen madde miktarı için aşağıdaki şekilde elde edilir. Bu eşitlikte, P gazın membran içindeki geçirgenlik katsayısıdır.

$$N = D\frac{dC}{dx} = D.\frac{(C1-C2)}{l} = D.S\frac{(P1-P2)}{l} = P\frac{P1-P2}{l} \quad (3.7)$$

Geçirgenlik, membran üzerinde olan kütle akısı ile orantılı olduğundan, belirlenmesi için kütle akısının bilinmesi gerekmektedir. Akı, membrandan taşınan maddenin gaz ya da sıvı olmasına göre değişik şekillerde belirlenebilir.

### 3.2 Gaz Geçirgenlik Ölçümü

Gazlar için geçirgenlik ölçümü değişik yöntemlerle yapılabilir. En çok kullanılan yöntemlerden üç tanesi şunlardır:

1. Sabit basınç değişken hacim yöntemi
2. Sabit hacim, değişken basınç yöntemi
3. Değişken konsantrasyon yöntemi

Birinci yöntem, pratikte uygulanması zor olduğundan daha az tercih edilen bir yöntemdir. Üçüncü yöntem, bahsedilen yöntemler arasında en karmaşık yapıya sahip sistemdir. Bu nedenle en çok kullanılan yöntem sabit hacim, değişken basınç yöntemidir. Bu tez çalışmasında da gaz geçirgenlik ölçümlerinde sabit hacim, değişken basınç yöntemi kullanılmıştır [26].

Sabit Hacim, Değişken Basınç Yöntemi, gaz geçirgenlik ölçümlerinde en hızlı ve en güvenilir yöntemdir. Bir membran hücresinde membranın ürün tarafında vakum

uygulanarak yaratılan basınç farkı ile membrandan gaz geçişi sağlanır ve ürün tarafında, kalibre edilmiş sabit hacimli bir hazne içerisinde toplanan gaz, basınç artışına neden olur. Bu yöntemde, geçirgenlik katsayısı iki yolla hesaplanabilir. Bunlardan birincisi difüzyon katsayısının da aynı çalışmada hesaplanabildiği yatışkın olmayan hal (time-lag) yöntemi, diğeri ise yalnızca geçirgenliğin hesaplandığı yatışkın hal yöntemidir.

Yatışkın olmayan hal yöntemi, bu yöntem difüzyon katsayısını sabit alan sistemler için çok uygundur. Bir deney yapılarak hem geçirgenlik hem de difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Time-lag, bir gazın bir malzemeden geçişi sırasında yatışkın hal difüzyonuna ulaşması için geçmesi gereken zaman olarak ifade edilmektedir. Bir gazın membran malzemesi tarafından adsorplanması, difüzyon ile membran içerisinde taşınımı ve desorplanması malzeme cinsine bağlı olarak değişen sürelerde gerçekleşir. Yatışkın hale ulaşıldığı zaman ürün tarafı basıncının zaman ile değişim grafiği çizildiğinde basıncın, zamanın doğrusal bir fonksiyonu olduğu görülür. Yatışkın hali gösteren bu doğrunun zaman eksenine ekstrapolasyonu ile ekseni kestiği zaman değeri time-lag olarak adlandırılır. Time-lag zamanı deneysel olarak belirlenirse difüzyon katsayısı bu eşitlikten hesaplanabilir.

Yatışkın hal yöntemi, uygulama açısından yatışkın olmayan hal yöntemine çok benzen bu yöntemde önemli olan gazın yatışkın akış haline ulaşmış olmasıdır. Uygulanan basınç farkı ile gazın ürün tarafına akışı sağlanır. Ürün tarafında kalibre edilmiş sabit hacimli haznedeki gaz basıncı artış miktarının zamanla doğrusal olarak değiştiği yatışkın hal basınç-zaman ilişkisinden eğim hesaplanır. Hesaplanan bu eğim kullanılarak geçirgenlik katsayısı bulunabilir.

İdeal gaz kanunu kullanılarak membranın çıkış tarafındaki gaz ürün miktarı bulunabilir. Çıkış akımı tarafında yöntemde belirtilen sabit hacim söz konusu olduğundan gaz miktarındaki değişim basınç değişimine bağlıdır.

Membran içerisinde çözünen gaz miktarı da Henry Kanunu'ndan ortalama basınç kullanılarak ifade edilebilir.

$$n^{11} = \frac{S.A.l}{2}(P_F + P) \qquad \frac{dn^{11}}{dt} = \frac{dP}{dt}\frac{S.A.l}{2} \tag{3.8}$$

S: Henry kanunundaki çözünürlük sabiti

Gazın membran içerisindeki çözünürlüğü V/RT terimi yanında ihmal edilebilecek kadar küçükse aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$\tau = \left[\frac{\frac{V}{RT}}{\frac{PA}{l}}\right] \tag{3.9}$$

t=$t_0$'da P=$P_0$ değeri kullanılarak tekrar düzenlenirse geçirgenlik katsayısı basınç değişimine göre ifade edilebilir. Bu eşitlikte ln(($P_F$-$P_0$)/($P_F$-P)) ifadesi (t-$t_0$)'ın bir fonksiyonu olarak grafik çizilirse bir doğru elde edilir ve geçirgenlik katsayısı bu doğrunun eğiminden hesaplanabilir.

$$P = \frac{Vl}{ART(t-t_0)} ln \frac{(P_F-P_0)}{(P_F-P)} \tag{3.11}$$

Kesitinde farklılık olmayan yoğun ve/veya dolgulu homojen membranların karakterizasyonu için geçirgenlik katsayısı kullanılmaktadır ve birimi "Barrer"dir. Barrer SI birim sisteminde yukarıdaki hesaplamaların doğrultusunda;

$$Barrer = 10^{-10} \frac{cm^3.(STP).cm}{cm^2.s.cmHg} \tag{3.12}$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Yoğun polimerik membranların gaz geçirgenlikleri polimerin kauçuğumsu veya camsı oluşuna göre degişir. Polimerin hangi fazda olduğu, polimer malzemesinin camsı geçiş sıcaklığına ($T_g$) bağlıdır. Gaz ayırma için, seçilen polimerlerin genellikle amorf polimer olması ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına ($T_g$) sahip olması istenir. Camsı polimerler, belirlenen gaz çiftinin ayırımı için istenilen değerde geçirgenlik/seçicilik oranı sağlayabilirler. 25 yıldan daha fazla bir zamanda, birçok polimerlerin gaz ayırma özellikleri ölçülmüş ve araştırmaların büyük bir kısmı, ilk jenerasyon polimerlerden daha yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahip polimerlere yönelmiştir. Robeson, yoğun bir literatür çalışması sonucunda endüstriyel olarak ayrılması önemli olan $O_2$, $CO_2$, vb. gaz karışımlarının geçirgenlik datalarını grafiğe geçirerek bu gaz çiftlerinin geçirgenlik/seçicilik ilişkisini ortaya çıkaran grafikler elde etmiştir. Çeşitli camsı veya kauçuksu polimerleri içeren membranlarla hazırlanan bu grafikleri bir üst sınır doğrusu ile tanımlamış ve mevcut polimerik membranların bu üst sınır doğrusunun altında seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu grafiklere göre, bir

polimerik membranın seçiciliği yüksekse geçirgenliği düşük, geçirgenliği yüksekse seçiciliği düşük olmaktadır (8). Ticari gaz ayırma işlemleri için poliimid (PI) membranlar, seçicilik-geçirgenlik grafiklerinde ekonomik bölgeye yakın bir yerde bulunmaktadırlar [29].

Yoğun polimer filmlerde akışın kalınlıkla ters orantılı olması, mümkün olduğunca ince yapıda membranlar ile çalışılmayı gerektirir. Gaz ayırma proseslerinin 1-20 atm basınç seviyelerinde çalıştığı düşünülürse, membranın yeterince ince olmasının yanı sıra mekanik dayanıklılığının da yeterli olması gereklidir. Bu nedenle ince bir membran, gaz akışına direnç göstermeyecek daha büyük gözenekli bir destekle desteklenmelidir. Bu destekler, membranın cinsine bağlı olarak seramik, metal veya polimerden hazırlanabilir. Membran ve gözenekli taşıyıcı destek ayrı ayrı oluşturularak bir araya getirilebilirler. Ancak bu işlem çok zor olduğundan, genellikle bu tür membranlar, hazırlama işlemi esnasında destek tabakaları ile birlikte oluşturulurlar.

### 3.2.1 Gaz ayırma için kullanılan membranların özellikleri

Gaz ayırma için kullanılacak bir membran aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır

1. Ayırıcı tabaka gaz akışını, çözünme-difüzyon mekanizması ile kontrol edebilmeli, film yapısında zayıf bölgeler ve delikler şeklinde kusurlar bulunmamalıdır.
2. Ayırıcı tabaka membran verimini arttıracak kadar kalın, yeterli akışı sağlayacak kadar da ince olmalıdır. Bu bir optimizasyon gerektirir.
3. İnce filmlerin basınca dayanıklılığı destek yapımıyla çözümlenebilir. Ancak desteğin yüksek basınçlarda yeterli mekanik dayanıklılığa sahip olması kadar gaz geçişine direnç göstermemesi de önemlidir.

Bu tip özelliklere sahip membranlar değişik yöntemlerle çeşitli malzemelerden hazırlanabilirler. Gaz ayırmada yaygın olarak kullanılan üç çeşit membran vardır; 1. Yoğun simetrik membranlar, 2. Asimetrik membranlar ve 3. Nanodolgulu polimerik membranlar. Membran kesiti içerisinde geçirgenliğin sabit olduğu *yoğun simetrik membranlar,* yapılarındaki yoğunluktan dolayı yüksek geçirgenliğe sahip değildirler. Bu nedenle ticari olarak kullanım alanları dardır. Bu tür membranlar malzemelerin özelliklerini tesbit etmek amacıyla daha çok laboratuar çalışmalarında kullanılırlar. Çözelti döküm ve basınç altında eritme olmak üzere iki yöntemle hazırlanırlar.

Homojen bir polimer çözeltisinden hazırlanan *asimetrik membranlar*, yüksek akış hızlarına ve yüksek seçicilik özelliklerine sahip olduklarından ticari olarak daha fazla kullanım alanına sahiptirler. Bu tür membranlar, gözenekli bir taşıyıcı katmanı üzerinde daha yoğun bir başka polimer tabakasının oluşturulması ile elde edilirler. İnce olan yoğun tabaka ayırmayı sağlar. Gözenekli yapı ise membranın fiziksel dayanıklılığını arttırır. Asimetrik membranlar, faz dönüşüm membranları ve kompozit membranlar olarak iki sınıfa ayrılabilirler [9].

### 3.2.2 Çözelti döküm yöntemi

Çözelti döküm yöntemi ile membranlar, ince bir film oluşturacak kadar vizkoz hazırlanan polimer çözeltisinin bir dökme bıçağı yardımı ile düz bir yüzey üzerinde istenilen kalınlıkta dökülmesiyle elde edilir ve genellikle polimer konsantrasyonu ağırlıkça %15–20 arasındadır. Film oluşturulduktan sonra çözücü buharlaştırılır ve ince homojen bir polimer filmi elde edilmiş olur. Ancak polimer filmi, çözücünün kaynama noktasının yüksek olduğu durumda, buharlaşma süresi uzayarak işlemi olumsuz etkileyebilir. Bu süre içerisinde polimer filmi havanın neminin bir kısmını absorblayarak polimerin çökme işlemini hızlandırabilir. Bu durumda elde edilen film benekli ve mat olacaktır (10). *Faz dönüşüm membranları* elde ediliş şekillerine göre dört ayrı grupta toplanabilir:

1. Yaş döküm / yaş faz dönüşümü
2. Kuru döküm / yaş faz dönüşümü
3. Kuru döküm / kuru faz dönüşümü
4. Kuru döküm / kuru-yaş faz dönüşümü

Bu dört yöntem arasındaki önemli bir ayırım döküm işleminin kuru ya da yaş olmasıdır. Yaş dökümde, dökme bıçağı ile film oluşturulduğu anda hava ile fazla temas etmesine izin vermeden çözücü olmayan bir sıvı banyosuna daldırılır. Kuru dökümde ise film oluşturulduktan sonra çözücü olmayan sıvı banyosuna konulmasına kadar bir süre geçer. Bu süre kısa da olsa polimer içerisindeki çözücü buharlaşarak, yüzeyde polimer konsantrasyonu yüksek, ince tabaka oluşur. Çözücü buharlaşma süresinin uzunluğuna bağlı olarak, kuru ve yaş döküm sonunda elde edilen membranlar arasında büyük farklar olabilir [11,12].

Ticari olarak kullanılan en yaygın gaz ayırma membranları kuru döküm/yaş faz dönüşümü yöntemi ile hazırlanmaktadır. Çözünme-difüzyon prensibine göre ayırma yapan membranlarda genellikle yaş prosese göre hazırlanırlar. İlk ters ozmos membranları kuru faz dönüşüm membranlarından daha yüksek akı veren yaş faz dönüşüm yöntemleri ile yapıldığından bu yana asimetrik membran çalışmaları artmıştır. Son 20 yıl içinde, gaz ayırmada kullanılan polimerik membranların performansı ile ilgili ciddi gelişmeler gözlenmiştir.

### 3.3 Karışık Matrisli Membranların Performansının Belirlenmesi

Karışık matrisli membranların geçirgenlik performansını belirlemek için bazı modeller geliştirilmiştir. Bunların birkaçı Maxwell, Higuchi ve Bruggeman modelidir.

#### 3.3.1 Maxwell modeli

Maxwell modeli, süspansiyon yapı oluşturan küresel partiküllerin kararlı haldeki elektriksel geçirgenliklerini esas almaktadır. Sonraları bu model karışık matrisli membran için gaz geçirgenliklerinde kullanılmıştır.

$$P_{eff} = P_C \left[\frac{nP_d+(1-n)P_c-(1-n)\emptyset_d(P_c-P_d)}{nP_d+(1-n)P_c+n\emptyset_d(P_c-P_d)}\right] \quad (3.13)$$

Burada $P_{eff}$, karışık matrisli membranın; $P_c$, polimerik fazın ve $P_d$, inorganik fazın geçirgenliklerini ifade etmektedir. $ø_d$, inorganik dolgu malzemesinin hacim fraksiyonu ve n şekil faktörüdür.

$ø_d$ ise Eşitlik 3.14'de verildiği gibi hesaplanabilir. Eşitlikte $w_f$ ve $w_p$ sırasıyla dolgu maddesinin ve polimerin miktarlarını ifade eder. $\rho_f$ ve $\rho_p$ ise dolgu maddesinin ve polimerin yoğunluklarıdır.

$$\emptyset_d = \frac{\frac{w_f}{\rho_f}}{\left(\frac{w_p}{\rho_p}\right)+\frac{w_f}{\rho_f}} \quad (3.14)$$

$$S_{eff} = S_c(1-\emptyset_d) \quad (3.15)$$

$$D_{eff} = \frac{D_c}{\tau} \quad (3.16)$$

$$\tau = 1 + (\emptyset_d/2) \quad (3.17)$$

Eşitlik 3.15 ve 3.14'de hesaplanan Seff ve Deff sırasıyla inorganik katkılı membranın çözünürlük ve difüzyon katsayılarıdır. τ ise küresel parçacıkları simgeleyen bir terimdir.

Şekil faktörünün sıfır olduğu durumda, penetrantın gözenekler boyunca paralel bir yol izlediği kabul edilerek aşağıdaki eşitlik türetilmiştir.

$$P_{eff} = (1 - \emptyset_d)P_c + \emptyset_d P_d \quad (3.18)$$

Şekil faktörü n = 1/321 kabul edildiğinde Eşitlik 3.19 kullanılmaktadır.

$$P_{eff} = P_c \left[\frac{P_d+2P_c-2\emptyset_d(P_c-P_d)}{P_d+2P_c+\emptyset_d(P_c-P_d)}\right] \quad (3.19)$$

Yukarıda açıklanan Maxwell modelinin yalnızca karışık matrisli membranların düşük oranda dolgu maddesi içerdiği durumlarda verimli öngörüler sunduğu belirlenmiştir (Shen ve Lua, 2013).

### 3.3.2 Higuchi modeli

Gaz taşınımı için kullanılan bir diğer model ise Higuchi modelidir. Bu model küresel dolgu partiküllerinin polimer matrisi içinde rastgele dağıldığını varsaymaktadır.

$$P_{eff} = P_c \left[1 + \frac{3\emptyset_d}{\frac{P_d+2P_c}{P_d-P_c} - \emptyset_d - K\left[\frac{(1-\emptyset_d)(P_d-P_c)}{P_d+2P_c}\right]}\right] \quad (3.20)$$

Yukarıdaki eşitlikte K deneysel bir sabittir ve yapılan çalışmalar sonucunda değeri 0,78 olarak belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında PI / MOF-5 karışık matrisli membranın geçirgenlik özellikleri öngörüsünde Pd>>Pc kabul edilmiş ve Eşitlik 3.21 kullanılmıştır.

$$P_{eff} = P_c + \frac{3\emptyset_d P_c}{[1-\emptyset_d+K[1-\emptyset_d]]} \quad (3.21)$$

### 3.3.3 Bruggeman modeli

Membranın gaz geçirgenlik değerlerinin öngörülmesinde kullanılan bir diğer model Bruggeman modelidir. Maxwell modeline zıt olarak bu model, asimetrik birleştirme

tekniği izlenerek inorganik dolgu parçacıkları etrafındaki gazların transferini, yanındaki parçacıkların varlığını kabul ederek hesaba katar. Bruggeman modeli Eşitlik 3.22'da verilmiştir.

$$\left(\frac{P_d}{P_c} - \frac{P_{eff}}{P_c}\right)\left(\frac{P_c}{P_{eff}}\right)^{1/3} = (1 - \emptyset_d)\left(\frac{P_d}{P_c} - 1\right) \quad (3.22)$$

Deneyde kullanılan karışık matrisli membranlar için Pd>>Pc kabulu yapılarak eşitlik sadeleştirilmiştir.

$$P_{eff} = \frac{P_c}{(1-\emptyset_d)^3} \quad (3.23)$$

# BÖLÜM 4

# DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, ilk olarak Matrimid® 5218 polimer malzemesi ile karıştırılmak üzere MOF-5, ZIF-8, Hibrit ZIF-8 ve MOF-199 nano dolgu maddeleri sentezlenmiştir. Hazırlanan MOF-5 nano dolgu maddesini geliştirmek amacıyla %10 ve %50 oranında Ni(Nikel) ilavesi yapılarak iki farklı nano dolgu maddesi daha elde edilmiş ve sırasıyla Ni-10-MOF-5 ve Ni-50-MOF-5 olarak isimlendirilmiştir. MOF-199 nano dolgu maddesinin içine de aynı şekilde %10 ve %50 oranında Ni katılarak Ni-10-MOF-199 ve Ni-50-MOF-199 olarak kodlanmıştır. Daha sonra PI polimeri ile sentezlenen MOF-5, ZIF-8 ve MOF-199 nano kristalleri %10, %20 ve %30 oranında karıştırılarak karışık matrisli membranlar (KMMler) çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır.

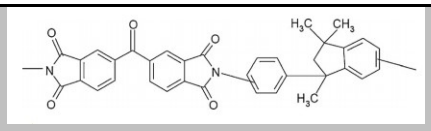
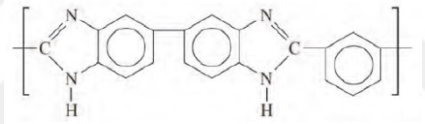
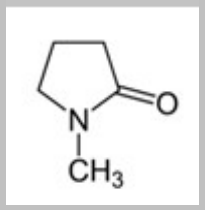
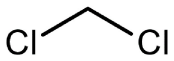
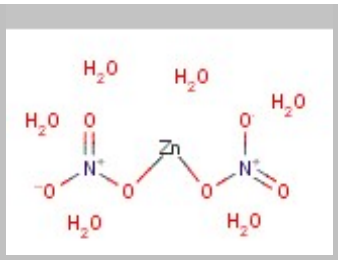
çalışmanın diğer aşamasında ise tüm bu membranların 35 ± 0.01 °C, 3 ± 0.1 bar koşullarında H2, CH4 ve CO2 gaz geçirgenlikleri ölçülerek, deneysel geçirgenlik değerlerinin Higuchi gaz geçirgenlik modeliyle elde edilen geçirgenlik değerleriyle uygunluğu incelenmiştir. Ayrıca membranların H2/CO2, H2/CH4 ve CO2/CH4 ideal seçicilikleri, difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanmış ve membranlar ile dolgu maddeleri çeşitli karakterizasyon analizleriyle incelenmiştir.

## 4.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

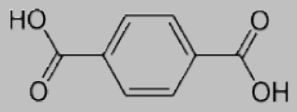
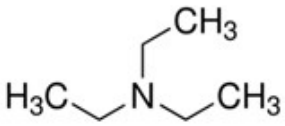
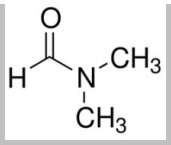
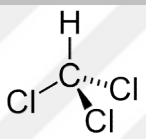
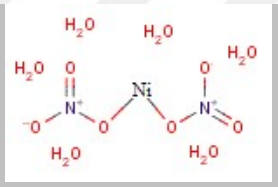
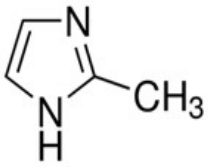
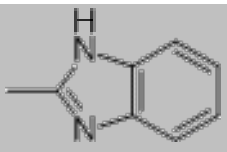
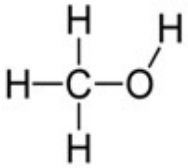
Membran gaz ayırma uygulamalarında kullanılan maddelerin bir takım özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Öncelikle membranlar yüksek seçicilik ve geçirgenlik değerlerine sahip olmalı, bunun yanında ısıl ve mekanik dayanımları da istenilen düzeyde olmalıdır. Membran film yapısına getirildiğinde, geçirgenliği sağlayacak kadar ince, yeterli dayanım gösterecek kadar da kalın olmalıdır.

Gaz ayırma uygulamalarında genellikle polimerik membranlardan yararlanılır. Özellikle yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olan amorf polimerler diğerlerine göre daha fazla tercih edilir. Ayrıca son yıllarda üzerinde birçok araştırma yapılan alan ise polimere eklenen dolgu malzemeleridir. Polimer matrisine eklenen bu nano boyutlu malzemeler polimerik membranın performansını arttırarak, ayrımı yapılacak gazlara göre seçicilik ve/veya geçirgenlik özelliklerini geliştirmesi hedeflenir. Deneysel çalışma kapsamında kullanılan kimyasal maddelerin özelleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Membran hazırmak için kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri

| **Kimyasal Madde** | **Kimyasal formül** | **Özellikler** |
|---|---|---|
| Poliimid (Matrimid 5218) |  | |
| Polibenzimidazol (PBI) |  | |
| N-metil-2-pirolidon (NMP) |  | |
| Diklorometan (DCM) |  | |
| Çinko nitrat hekzahidrat ($Zn(NO_3)_26H_2O$) |  | |

Çizelge 4.2 Membran hazırmak için kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri(devamı)

| Kimyasal Madde | Kimyasal formül | Özellikler |
|---|---|---|
| 1,4 benzendikarboksilik asit (BDC, $C_8H_6O_4$) |  | |
| Trietilamin ($N(CH_2CH_3)_3$) |  | |
| Dimetilformamid (DMF, $(CH_3)_2NCOH$) |  | |
| Kloroform ($CH_3Cl_2$) |  | |
| Nikel nitrat hegzahidrat ($Ni(NO_3)_26H_2O$) |  | |
| 2- metilimidazol |  | |
| 2-metilbenzimidazol |  | |
| Metanol ($CH_3OH$) |  | |

### 4.2 Karışık Matrisli Membranların Hazırlanması

#### 4.2.1 MOF-5 sentezi

MOF-5 nanopartikülleri sentezinde iki farklı çözelti hazırlanmaktadır. İlk çözelti çözücü olarak kullanılan dimetilformamit (DMF)'i, katalizör görevi gören trietilamin (TEA)'i ve kafes yapısındaki ligandları oluşturan 1,4 benzendikarboksilik asit (BDC)'i içermektedir. İkinci çözeltide ise DMF, TEA ve çinko nitrat hekzahidrat bulunmaktadır. Bu iki çözelti birbirine eklendikten sonra 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmaktadır. Beyaz MOF-5 kristalleri oluşup, bu kristaller santrifüj ile ayrıldıktan sonra, ayrılan kristaller kloroform ile üç kez yıkanıp santrifüjlenmektedir. Elde edilen MOF-5 kristalleri taze kloroformda kullanılıncaya kadar bekletilmektedir.

#### 4.2.2 NiMOF-5 sentezi

MOF-5 sentezinde olduğu gibi bu sentezde de iki farklı çözelti hazırlanmaktadır. DMF, TEA ve metal iyonunu oluşturmak için $Zn(NO_3)_26H_2O$ eklenen ikinci çözeltiye, molca %10 ve %50 nikel nitrat hegzahidrat ($Ni(NO_3)_26H_2O$) eklenmektedir. Daha sonra hazırlanan iki ayrı çözelti birbirine eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmaktadır. Nikel miktarı arttıkça oluşan partiküllerin rengi yeşile yaklaşmaktadır. %10 Ni doplu MOF-5 yapısı, %50'liğe göre daha açık yeşil renginde görülmektedir. Bu kristaller üç kez kloroformla yıkanmakta ve kullanılana kadar kloroform içinde bekletilmektedir. Çizelge 4.2'de PI-MOF5 membranlarının bileşimi gösterilmektedir.

Çizelge 4.3 Hazırlanan PI/MOF-5 ve PI/NiMOF-5 membranlarının bileşimi

| **Membran Adı (Ni katkısız)** | **Membran Bileşimi (% ağ)** | **Membran Adı (Ni katkılı)** | **Ni Katkısı (% mol)** |
|---|---|---|---|
| **Saf PI** | PI: 100 | - | - |
| | MOF-5: 0 | - | - |
| **PI / MOF-5 - 10** | PI: 90 | PI / N10MOF-5 – 10 | 10 |
| | MOF-5: 10 | PI / N50MOF-5 - 10 | 50 |
| **PI / MOF-5 - 20** | PI: 80 | PI / N10MOF-5 – 20 | 10 |
| | MOF-5: 20 | PI / N50MOF-5 – 20 | 50 |
| **PI / MOF-5 - 30** | PI: 70 | PI / N10MOF-5 – 30 | 10 |
| | MOF-5: 30 | PI / N50MOF-5 - 30 | 50 |

### 4.2.3 MOF199 sentezi

4.7 mmol 1,3,5-benzentrikrboksilik asit 24 ml (8/8/8 ml) DMF/EtOH/$H_2O$ çözeltisine ve 8.07 mmol $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ 24 ml (8/8/8 ml) DMF/EtOH/$H_2O$ çözeltisine eklenerek iki ayrı çözelti elde edilmiştir. Elde edilen iki karışım bir balonda birbirine eklendikten sonra oda sıcaklığında 23 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi başlatıldıktan bir kaç dakika sonra 6.9 mmol TEA eklenmiştir. Santrifüj sonrasında ayrılan kristaller santrifüjlenmiş ve iki defa DMF ve üç defa DCM ile yıkanmıştır. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak MOF-199 nanokristalleri 105°C'de kurutulmuştur.



Şekil 4.1 Sentezlenen MOF-199 nanokristalleri

### 4.2.4 NiMOF199 sentezi

MOF-199 sentezinde kullanılan bakır metal bileşeninin mol miktarının %10 ve %50'si oranında nikel katkılı Ni-MOF-199 bölüm 4.2.2.1'de açıklanan işlemler ve mol miktarları kullanılarak sentezlenmiştir. Kullanılan metal ve organik bağlayıcı bileşenlerin miktarları Çizelge 4.3'te listelenmiştir. Sentez sonunda elde edilen Ni-MOF-199 nanopartikülleri kullanılıncaya kadar diklorometan çözücüsünde bekletilmiştir. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Ni-MOF-199, 105 °C'de kurutulmuştur.

Çizelge 4.4 NiMOF199 membranlarının bileşimi

| **MOF Türü** | **Bakır asetat mono hidrat (mmol)** | **Nikel nitrat hegza hidrat (mmol)** | **Kobalt nitrat hegza hidrat (mmol)** |
|---|---|---|---|
| MOF-199 | 8.07 | - | - |
| Ni10 MOF-199 | 7.26 | 8.07 | - |
| Ni50 MOF-199 | 4.03 | 4.03 | - |

### 4.2.5 ZIF-8 sentezi

1.23 mmol $Zn(NO_3)_26H_2O$ ve 616 mmol metanol ile hazırlanan çözelti, 9.88 mmol 2-metil imidazol ve 616 mmol metanol ile hazırlanan çözeltiye eklenerek elde edilen renksiz ve şeffaf çözelti 1 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz renkli kristaller santrifüjlenerek ayrılmıştır ve üç kez metanol ile yıkandıktan sonra taze metanol de kullanılıncaya kadar bekletilmiştir**.** Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak ZIF-8 nanokristalleri 105°C'de kurutulmuştur. Şekil 4.1'de sentezlenen ZIF-8 nanokristalleri görülmektedir.




Şekil 4.2 Sentezlenen ZIF-8 kristalleri

### 4.2.6 Hibrit ZIF8 sentezi

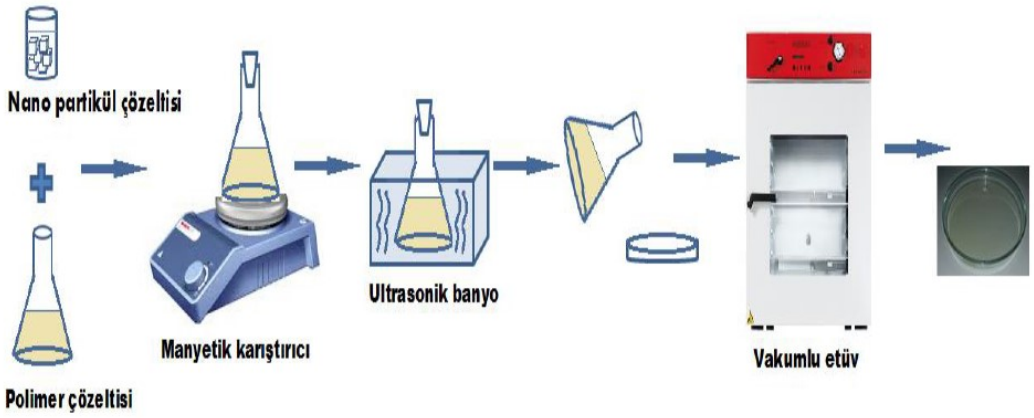
ZIF-8 sentezinde kullanılan organik bağlayıcı bileşeninin %50'si oranında 2-metilbenzimidazol kullanılarak sentezlenmiştir. Kullanılan metal ve organik bağlayıcı bileşenlerin miktarları Çizelge 4.4'te listelenmiştir. Oda sıcaklığında birbirine karıştırılacak iki karışım hazırlanmıştır. Birinci karışım;1.23 mmol Zn(NO3)26H2O ve 616 mmol metanol ile hazırlanmıştır. İkinci karışım; 4.94 mmol 2-metilbenzimidazol, 4.94 mmol 2-metilimidazol ve 616 mmol metanol ile hazırlanmıştır. Birbirine eklenip 1 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Reaksiyon boyunca oluşan beyaz Hibrit-ZIF-8 nanokristalleri santrifüj yoluyla ayrılmıştır. Üç kez metanol ile yıkandıktan sonra taze Metanol'de kullanılıncaya kadar karışır halde bırakılmıştır. Karakterizasyon için analizlerde kullanılacak Hibrit-ZIF-8 nanokristalleri tekrar santrifüjlenip 105°C'de kurutulmuştur.

Çizelge 4.5 ZIF8 ve HZIF8 bileşimi

| MOF Türü | Çinko nitrat hegza hidrat (mmol) | 2-Metilimidazol (mmol) | 2-Metilbenzimidazol (mmol) |
|---|---|---|---|
| ZIF-8 | 1.23 | 9.88 | - |
| Hibrit-ZIF-8 | 1.23 | 4.94 l | 4,94 |

### 4.2.7 Membranların hazırlanma prosedürü

Membranların hazırlanma şekli özet olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Polimer ve sentezlenen nanopartiküller bir süre manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılarak iyi bir dağılım olması sağlanmıştır. PI ve PBI membranlar için aşağıda anlatılan sürelerde ultrasonic banyoda bekletilmiş ardından petrilere dökülüp ısıl programa tabi tutulmuştur.




Şekil 4.3 Membranların hazırlanma prosedürü

#### 4.2.7.1 PI / MOF-5 ve PI / NiMOF-5 membranlarının hazırlanması

PI/MOF-5 nanokompozit membranları %10, %20 ve %30 olmak üzere 3 farklı bileşimde hazırlanmıştır. Ayrıca Ni, molce %10 ve %50 oranında MOF-5 yapısına dahil edilmiş ve PI/Ni10MOF-5 ve PI/Ni50MOF-5 membranları oluşturulmuştur.

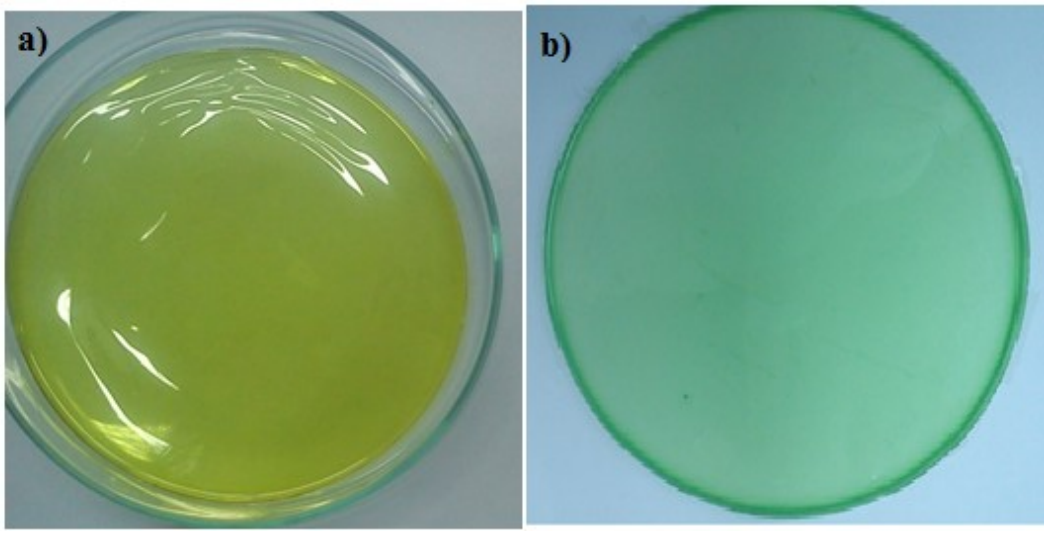
Polimer matrisi olarak kullanılan PI öncelikle Dikolorometan(DCM) çözücüsü içerisinde çözündürülmüştür. Bu çözeltiye PI'in kütlece yüzdesi %10, %20 ve %30 olarak MOF-5, Ni10MOF-5 ve Ni50MOF-5 eklenmiş ve partiküllerin matris içinde homojen dağılması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Kristallerin tamamen dağıldığından emin olduktan sonra çözelti içinde hiç hava kabarcığı kalmaması adına 45 dakika ultrasonik

banyoda bırakılmıştır. Hazırlanan membran çözeltileri 11 cm çapındaki petrilere dökülmüştür. Bir gün oda koşullarında bekletilen membranlar diğer gün 200$^{o}$C'deki etüve konmuş ve 24 saat sonra alınmış ve hazır hale getirilmişlerdir.

#### 4.2.7.2 PI/MOF199 ve PI/NiMOF199 membranların hazırlanması

PI/MOF199 nanokompozit membranları %10, %20 ve %30 olmak üzere 3 farklı bileşimde hazırlanmıştır. Ayrıca Ni, molce %10 ve %50 oranında MOF-5 yapısına dahil edilmiş ve PI/Ni10MOF199 ve PI/Ni50MOF199 membranları oluşturulmuştur.

Polimer matrisi olarak kullanılan PI öncelikle çözücü olarak kullanılan Dikoloro metan (DCM) içerisinde çözündürülmüştür. Bu çözeltiye PI'in kütlece yüzdesi %10, %20 ve %30 olarak MOF-5, Ni10MOF-5 ve Ni50MOF-5 eklenmiş ve partiküllerin matris içinde homojen dağılması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Kristallerin tamamen dağıldığından emin olduktan sonra çözelti içinde hiç hava kabarcığı kalmaması adına 45 dakika ultrasonik banyoda bırakılmıştır. Hazırlanan membran çözeltileri petrilere dökülmüştür. Bir gün oda koşullarında bekletilen membranlar diğer gün 200$^{o}$C'deki etüve konmuş ve 24 saat sonra alınmıştır ve kullanıma hazır hale getirilmişlerdir. Şekil 4.3'te hazırlanan saf PI ve NiMOF199 membranları bulunmaktadır.




Şekil 4.4 Saf PI membranın(a) ve % 10 MOF-199 içeren PI/MOF-199 nanokompozit membranın(b) fotoğrafları

#### 4.2.7.3 PBI/ ZIF8 ve PBI / HZIF-8 membranlarının hazırlanması

PBI/ZIF-8 and PBI/Hibrit ZIF-8 membranlar %26lık PBI çözeltisi kullanılarak NMp içerisinde %10luk çözelti oluşturacak şekilde solution-casting metoduna göre

hazırlanmıştır. Nanokristaller, polimer içeriğinin ağırlığına göre %10, 20, 30 olacak şekilde farklı oranlarda çeşitlendirilmiştir. Karışım, 24 saat karıştırıldıktan sonra ultrasonik banyoda 1 saat bekletilerek uniform bir karışım elde edilmek istenmiştir. Membran karışımı yaklaşık 80 µm filmler oluşturulmak üzere petri kaplarına dökülmüştür. Saf PBI, PBI/ZIF-8 and PBI/HZIF-8 membranları 24 saat 70°Cde tavlanmıştır, saf suda bir süre bekletilip tekrar 24 saat 120°Cde vakum etüvünde kalan çözücünün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Şekil 4.5'te hazırlanan saf PBI membran bulunmaktadır.



Şekil 4.5 Hazırlanan PBI membranının fotoğrafı

**4.3 Membran Karakterizasyonu**

Membranların bağ yapılarını ve içeriğini incelemek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Bu alışmada hazırlanan membranların FT-IR sonuçları ile literatürden elde edilen veriler karşılaştırılarak analiz yapılmıştır. Tüm membranların ve nano kristallerin FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum One cihazında incelenmiştir.

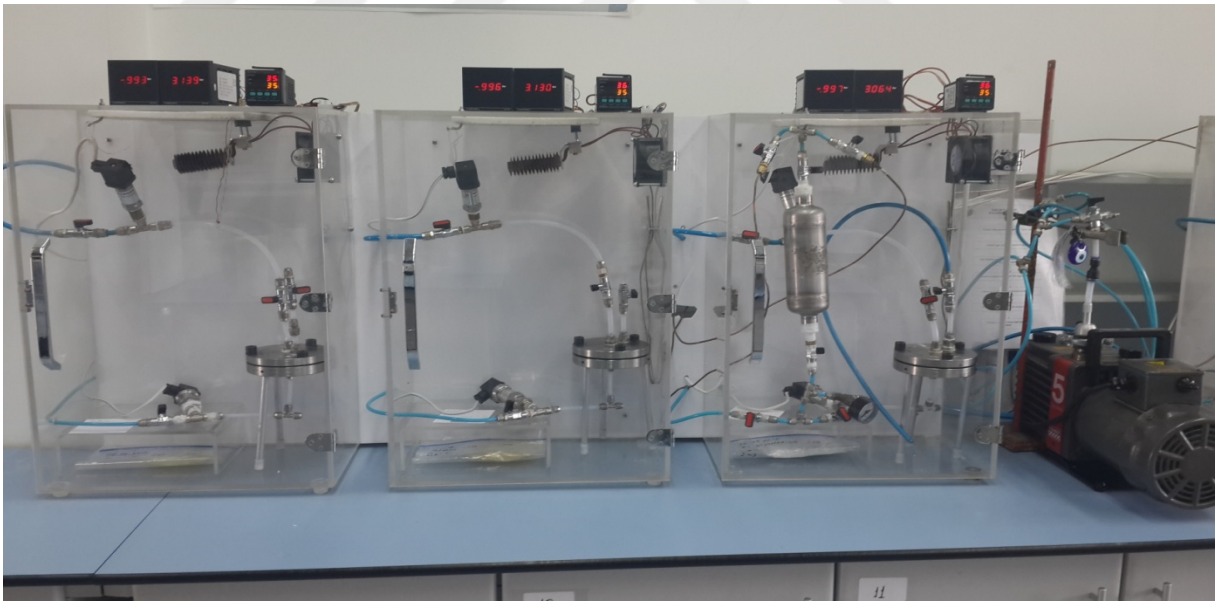
Ayrıca membranların morfolojisini belirlemek adına Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) analizi yapılarak membranların görüntüleri elde edilmiştir. Analiz öncesinde membranlar sıvı azot içerisinde kırılmış, uygun kesit yüzeyleri seçilmiştir. Altın kaplama işleminin ardından SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm membranların morfolojik özelliklerini incelemek için Jeol JSM-6400 Model Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak membranların SEM görüntüleri çekilmiştir. Bu analizin ön aşamasında, tutarlı ve net bir kesit görüntüsü elde etmek için tüm membran numuneleri sıvı azot

içerisinde bekletilerek kırılmıştır. Daha sonrasında membranların kırık kesit yüzeyleri ince altın bir film ile püskürtülerek kaplanmış ve pirinç levhaya tutturulmuştur.

ZIF-8 ve MOF-199 numunelerinin dokusal özelliklerini karakterize etmek için Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi ile 77 K'de numunenin azot izotermleri elde edilmiştir. Bu amaçla da 453 K'de ısıtılarak en az 6 saat boyunca numunelere vakum ile gaz giderme işlemi yapılmış ve sonrasında Autosorb-1 otomatik analizörü kullanılmıştır.

### 4.4 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sistemi

Öncelikle ölçüm sisteminde bazı parametrelerin sabit tutulması gerekmektedir. Bu çalışmada geçirgenlik sistemi sabit hacim, değişken basınçta ölçüm yapmaktadır. Deneydeki itici güç basınçtır. Ayrıca doğru ve hassas ölçüm yapılması için sabit sıcaklık sağlayan kabinler oluşturulmuştur. Sıcaklık ve basınç kontrolü için sensörler kullanılmaktadır. Bu sensörler sayesinde değişimler izlenmekte ve bilgisayara aktarılmaktadır. Şelik 4.6'da ölçüm sistemi görülmektedir. Her bir kabinde bir membranın ölçümü yapılmakta olup verileri bilgisayardan alınmaktadır.



Şekil 4.6 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi

Gaz geçirgenlik ölçüm sisteminde kullanılan $H_2$, $CH_4$ ve $CO_2$ gazlarının özellikleri aşağıdaki Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.6 $H_2$, $CH_4$ ve $CO_2$ gazlarının özellikleri

| Gazlar | Kritik sıcaklık (K) | Kritik hacimler (cm3/mol) | Kinetik çaplar (nm) |
|---|---|---|---|
| **$H_2$** | 33.20 | 64.9 | 0.289 |
| **$CH_4$** | 190.6 | 98.6 | 0.380 |
| **$CO_2$** | 304.2 | 91.9 | 0.330 |

### 4.5 Maskeleme işlemi

Gaz geçirgenlik ölçümü yapılacak membran alanı küçük olduğunda membranı geçirgenlik ölçümüne uygun bir hale getirebilmek için maskeleme ön işlemi yapılır. Bu işlemde geçirimsiz ve bir tarafı yapışkanlı alüminyum banttan faydalanılır. Alüminyum bandın ortasından bir daire kesilerek açılır ve membran bandın yapışkanlı tarafına yapıştırılır. Daha sonra membranın alüminyum banda yapıştığı çember şeklindeki kısım bir epoksi yapıştırıcı kullanılarak sızıntı ihtimali ortadan kaldırılır. Yapıştırıcının kuruması için 1 gün beklenir ve böylece maskeleme işlemi tamamlanmış olur.

# BÖLÜM 5

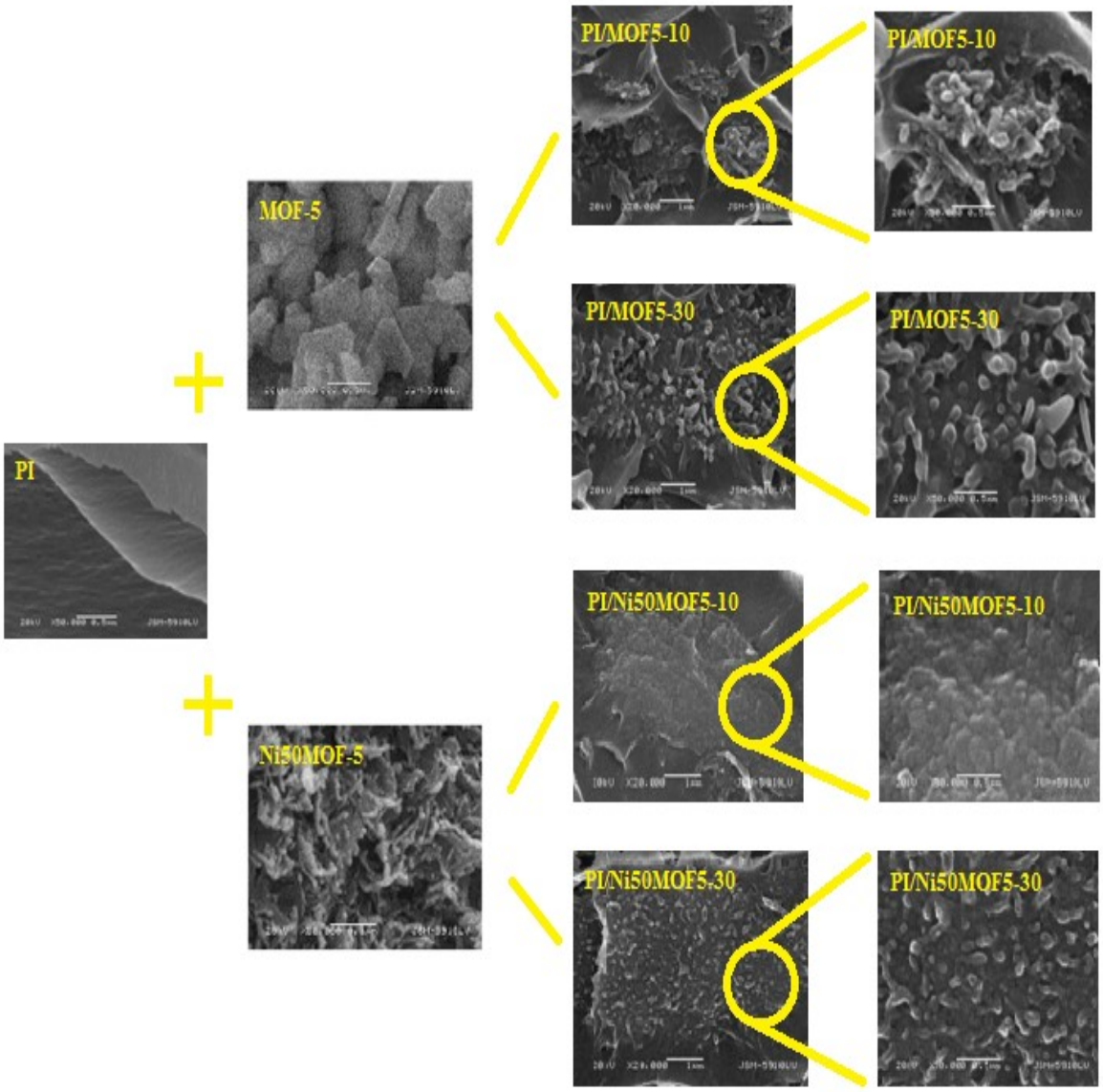
# DENEYSEL SONUÇLAR

## 5.1 Karakterizasyon Analiz Sonuçları

### 5.1.1 MOF-5 Partikülünün ve PI/MOF-5 Membranlarının Karakterizasyon Analizleri

#### 5.1.1.1 SEM Analizi Sonucu

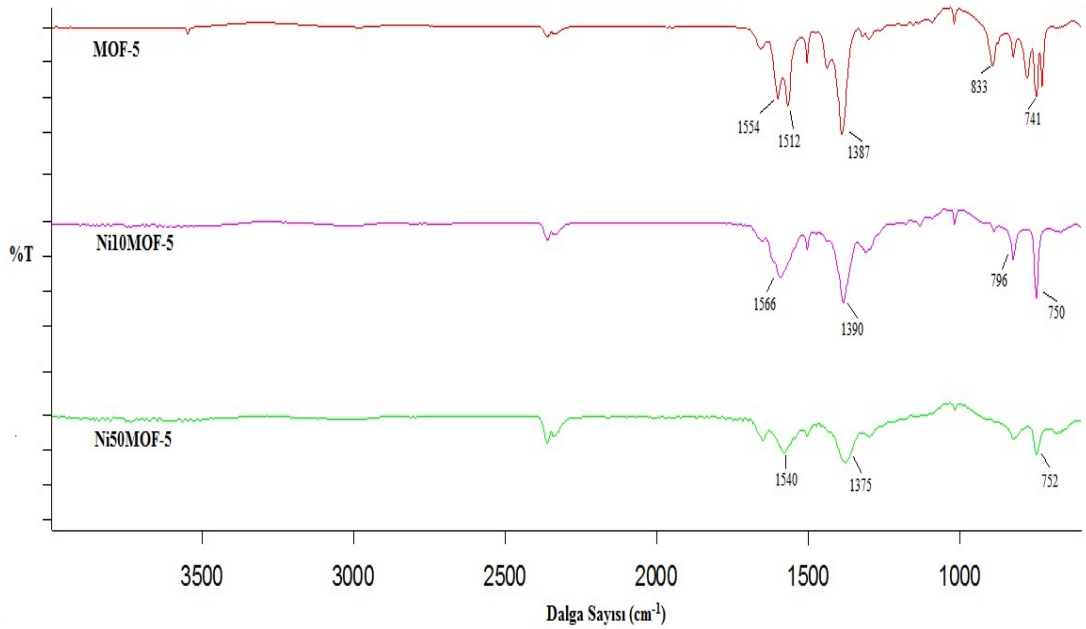
PI/MOF5 ve PI/Ni50MOF5 membranlarının SEM mikrogramları Şekil 5.1'de verilmiştir. MOF-5 kristallerinin belirli bir kristal geometrisinde olmadığı ve partikül boyutlarının ise 80-250 nm olmak üzere geniş bir aralıkta dağılım gösterdiği SEM görüntülerinden anlaşılmıştır. Ni50MOF-5 partiküllerinin SEM görüntülerinden MOF-5 yapısında nikel miktarının artmasının büyük ölçüde partikül aglomerasyonuna neden olduğu anlaşılmaktadır. %10 ve %30 MOF5 ve Ni50MOF5 katkılarıyla hazırlanan membranların görüntüleri x50000 büyütme ile alınmıştır. %10 doplu MOF5 membranda düzgün bir dağılım gözlenememiş, aglomerasyon oluşmuştur. Diğer membranların ise iyi bir dağılım gösterdiğini söylemek mümkümdür.




Şekil 5.1 PI/MOF5 ve PI/Ni50MOF5 membranlarının SEM mikrogramları

### 5.1.1.2 FTIR Analizi Sonucu

Sentezlenen MOF-5, Ni10MOF-5 ve Ni50MOF-5 nanopartiküllerinin FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 5.2'de analiz sonucu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde 1570-1500 cm-1 ’de görülen pikler 1,4-benzendikarboksilik asitteki aromatik C-C asimetrik gerilmeleri, 1390-1375 cm-1 arasındaki pikler ise simetrik gerilmeleri göstermektedir. 741 cm-1 , 750 cm-1 , 752 cm-1 ’de görülen pikler ile Zn-O bağını oluşturan çinko metalinin yapıdaki varlığını belirtmektedirler (Goswami ve Sahai, 2012). Farklı olarak, Ni metali katılarak elde edilen Ni10MOF5 ve Ni50MOF5 nanopartiküllerinin yapısındaki Ni metali FT-IR spektrumunda 500 cm-1 ’in altında pikler vermektedir. Bu nedenle Ni metalinin varlığı bu analizle belirlenememiştir (Kalam vd., 2012).

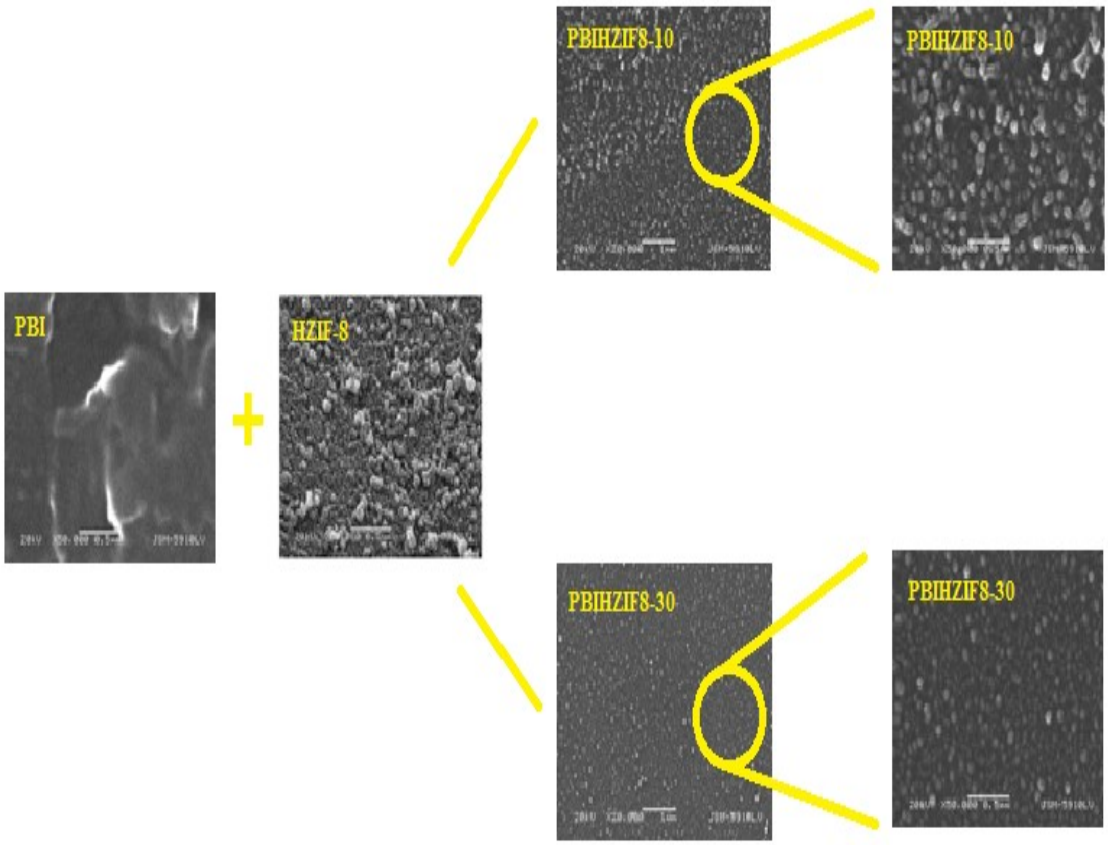



Şekil 5.2 MOF -5, Ni10MOF-5 ve Ni50MOF-5 nanopartiküllerinin FT-IR analizi

### 5.1.2 ZIF-8 Partikülünün, PBI/ZIF-8 ve PBI/HZIF-8 Membranlarının Karakterizasyon Analizleri

#### 5.1.2.1 SEM Analizi Sonucu

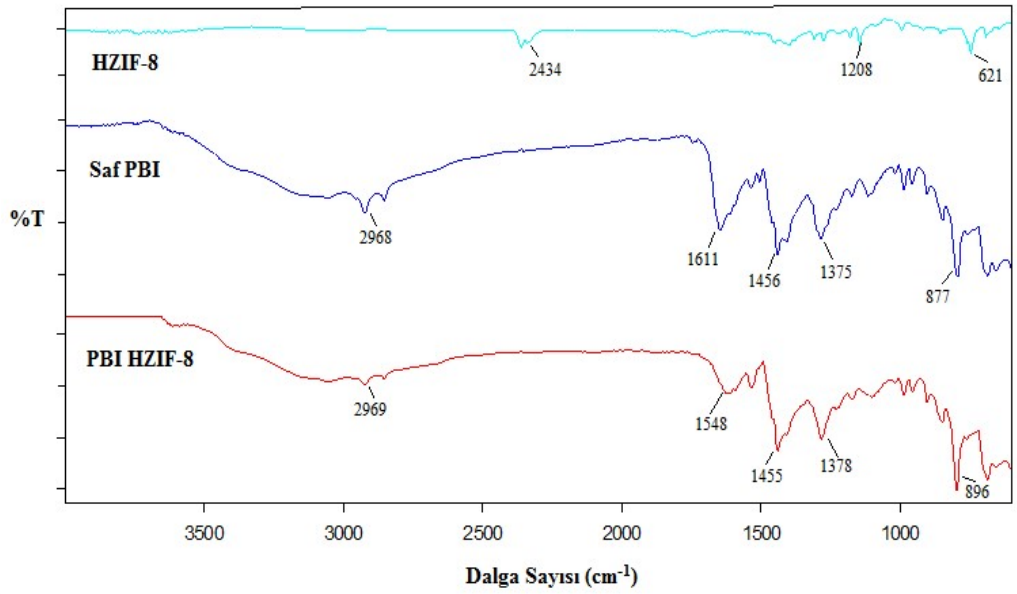
Polimer matis olarak kullanılan PBI'ın ve sentezlenen HZIF-8 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. Şekil 'te gösterilen PBI ve HZIF-8'in SEM mikrografları x50 000 büyütme ile alınmıştır. Sentezlenen HZIF-8 kristalleri küresel yapıda olup partikül boyutları ise 45 -100 nm aralığında dağılım göstermiştir. PBI matrisi içerisinde %10 ve %30 oranında HZIF8'in dağılmasıyla oluşturulan PBI/HZIF8 memranlarının da SEM mikrogramları şekilde gösterilmiştir. Her iki tip membranda da HZIF8 nanopartiküllerinin iyi bir dağılım gösterildiği görünmektedir.




Şekil 5.3 PBI ve HZIF-8'in SEM mikrografları

### 5.1.2.2 FTIR Analizi Sonucu

Şekil 'de mevcut olan FT-IR spektrumuna göre sentezlenmiş HZIF-8 nanopartikülünde 1208 cm-1 de görülen pik C-N gerilmesini, 700 cm-1 ile 590 cm-1 arasında oluşan pikler ise karboksilik asitteki O-C=O katlanmalarını ifade etmektedir. Saf PBI membranında görülen 3500 cm-1 ile 3200 cm-1 arasındaki pikler PBI'ın yapısındaki NH bağlarını göstermektedir. Bunun yanında 1611 cm-1 'de görülen pik ise C=N bağını belirtmektedir. 1456 cm-1 'daki pik benzen halkasının varlığını kanıtlarken, 877 cm-1 'deki 1,2,4-trisubtitue benzen halkasının absorpsiyonunu ifade etmektedir. Spektrumdan bu değerler belirlendikten ve PBIHZIF-8 membranının spektrum sonucu incelendikten sonra PBI matrisi içerisine HZIF-8 partiküllerinin yerleştiği söylenebilmektedir.

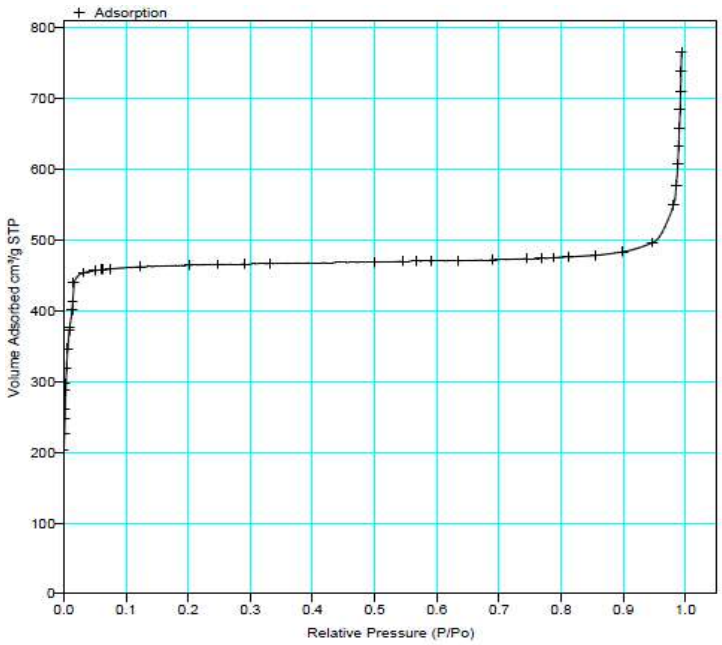



Şekil 5.4 HZIF-8 nanopartikülünün ve PBI/HZIF-8 memranının FTIR analizi

### 5.1.2.3 ZIF-8 ve HZIF-8 nanopartikülünün BET analiz sonucu

Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla 77 K'deki azot ortamında, azot (N2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı (BET), gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı analizi yapılmış ve ZIF-8'in dokusal özellikleri incelenmiştir.

BET analizinden önce ZIF-8 örneklerine, vakum (0.0001 mmHg) altında 6 saat boyunca 180°C'de ısı uygulanarak gaz giderme işlemi yapılmıştır. Şekil 5.5'deki ZIF-8 nano kristalinin azot sorpsiyon izoterm şekli görülmüştür.



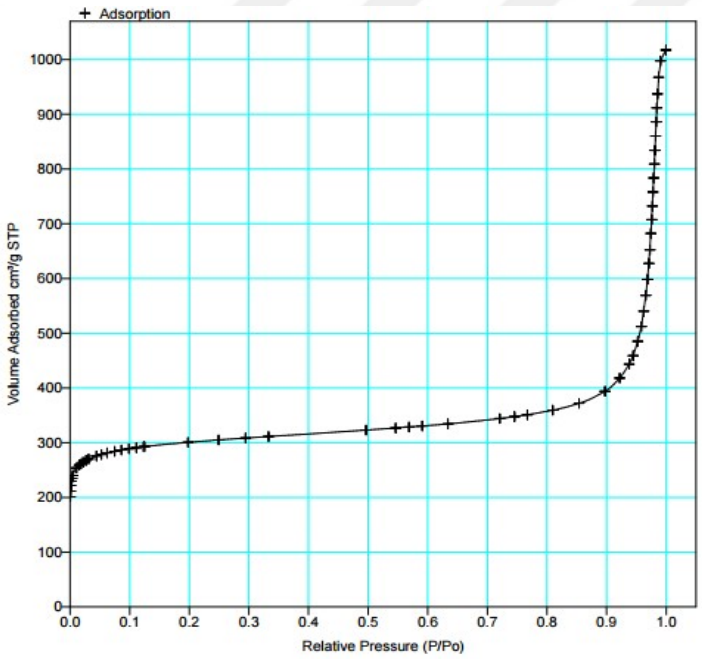

Şekil 5.5 ZIF-8 Nanopartikülü için sorption isoterm grafiği

BET analizine göre Yin Fong Yeong ve ark. ZIF-8'in yüzey alanı farklı molar oranlarında sentezlenmesiyle 1344 $m^2/g$, 1386 $m^2/g$ ve 1266 $m^2/g$ değerlerine ulaşmışlardır. Bu verilere dayanarak, hazırlamış olduğumuz ZIF-8 nano kristallerinin yüzey alanı daha yüksektir ve BET yüzey alanı değeri Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1 ZIF-8 nanokristallerinin dokusal özellikleri

| BET yüzey alanı(m2/g) | Gözenek hacmi(cm2/g) | Ortalama Gözenek çapı (A) |
|---|---|---|
| 1412.78 | 0.47 | 551.40 |

Şekil 5.6'da HZIF-8 nanopartikülüne ait BET analiz sonucu aynı şartlarda hazırlanarak görülmektedir.




Şekil 5.6 HZIF-8 Nanopartikülü için sorption isoterm grafiği

Aşağıdaki Çizelgede ise aynı HZIF-8 nanopartikülünün BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve çapı ölçülmüş ve listelenmiştir.

Çizelge 5.2 HZIF-8 nanokristallerinin dokusal özellikleri

| BET yüzey alanı(m2/g) | Gözenek hacmi(cm2/g) | Ortalama Gözenek çapı (A) |
|---|---|---|
| **980.75** | 1.21 | 200.39 |

### 5.1.3 MOF199 Partikülünün ve PI/MOF199 Membranlarının Karakterizasyon Analizleri

#### 5.1.3.1 SEM Analizi Sonucu

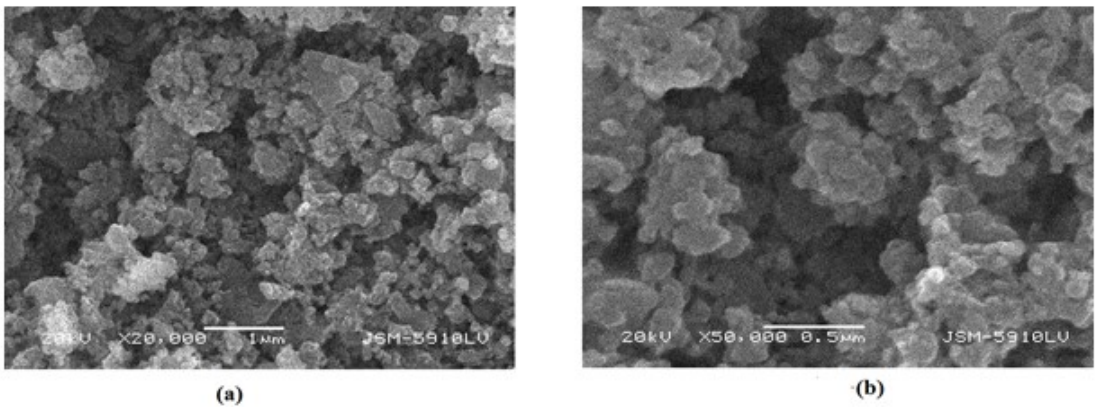
Sentezlenen MOF-199 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir. MOF-199‟un SEM mikrografları Şekil 5.7'de gösterildiği gibi sırasıyla x 20 000 ve x50 000 büyütme ile alınmıştır.

Yapılan literatür çalışmalarında MOF-199 nanokristallerinin oktahedral yapıda elde edildiği rapor edilmiştir (Chowdhury vd., 2009). Bu tez çalışmasında sentezlenen MOF-199 partiküllerin kübik ve küresel olmak üzere iki farklı geometride olduğu gözlenmiştir ve kısmen aglomerasyonların olduğu belirlenmiştir. MOF-199 partiküllerinin boyutlarının 40-60 nm aralığında dağılım gösterdiği anlaşılmıştır.

Sentezlenen Ni10MOF-199 ve Ni50MOF-199 kristallerinin morfolojileri SEM ile görüntüler alınarak incelenmiştir.

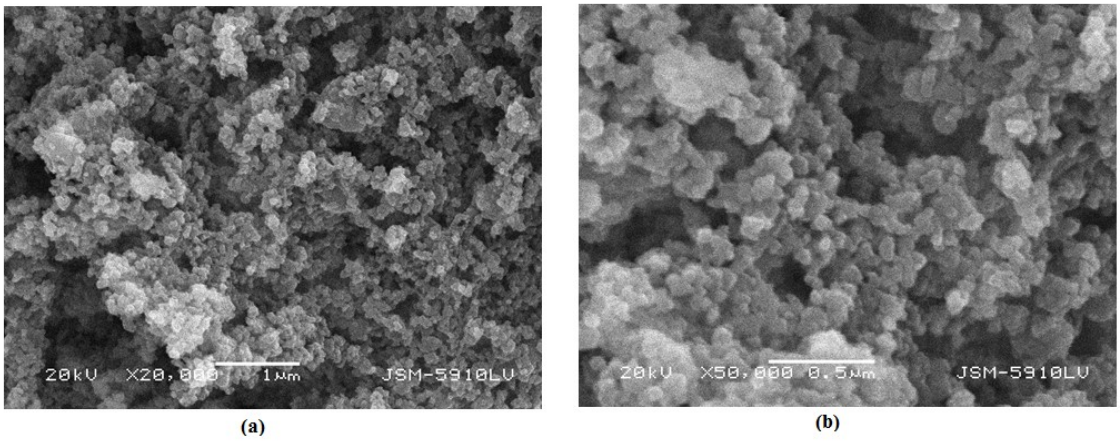
Ni10MOF-199'un SEM mikrografları Şekil 5.8'de gösterildiği gibi sırasıyla x20 000 ve x50 000 büyütme ile alınmıştır. Ni10MOF-199 kristalleri çokgensel yapılar göstermiştir ve partikül boyutu 75-150 nm aralıkta dağılım gösterdiği saptanmıştır.

Ni50MOF-199'in SEM mikrografları Şekil 5.9'da gösterildiği gibi sırasıyla x10 000 ve x20 000 büyütme ile alınmıştır. Ni50MOF-199 kristalleri polihedral yapıları aglomerasyon oluşumuyla birlikte göstermiştir ve partikül boyutu 150-300 nm aralıkta dağılım gösterdiği saptanmıştır.



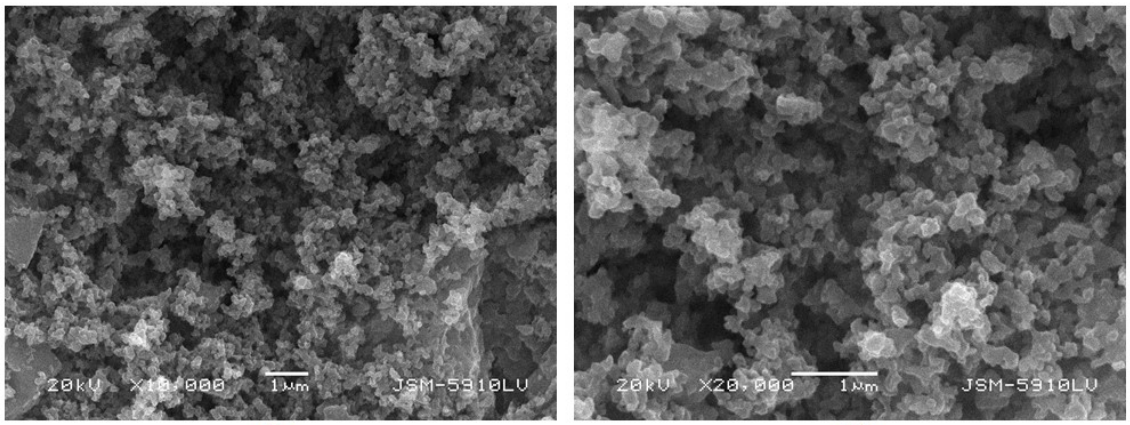

(a) (b)

Şekil 5.7 MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) MOF-199 (x20000), (b) MOF-199 (x50000)




(a) (b)

Şekil 5.8 Ni10MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni10MOF-199 (x20 000), (b) Ni10MOF-199 (x50 000)




(a) (b)

Şekil 5.9 Ni50MOF-199 partiküllerinin SEM mikrografları: (a) Ni50MOF-199 (x10 000), (b) Ni50MOF-199 (x20 000)

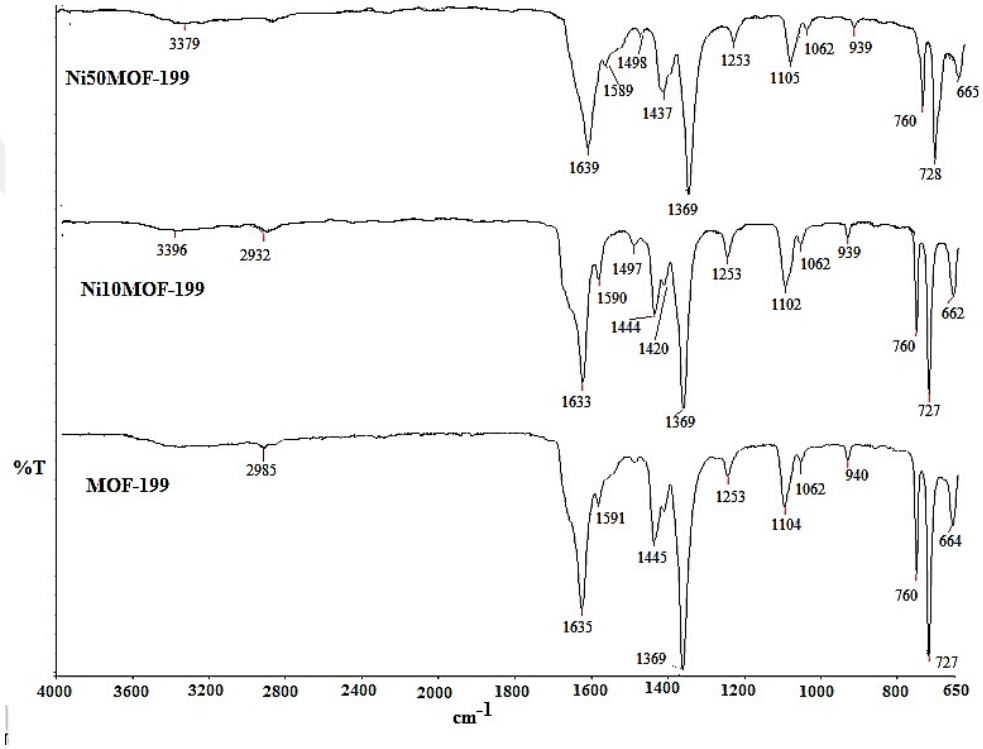
### 5.1.3.2 FTIR Analizi Sonucu

Şekil 5.10'da gösterilen MOF-199'un FTIR spektrumunda 1300 $cm^{-1}$ in altında kalan alan MOF-199'nun bağlayıcısı olan 1,3,5-trikarboksilik asit'in (BTC) titreşimlerine atanabilecek çeşitli bant aralıklarından oluşmaktadır. 1300-1700 $cm^{-1}$ arasında kalan alan ise karboksilat gruplarını ve bakır alanlarına yerleşmiş BTC bağlayıcısını ifade eder.

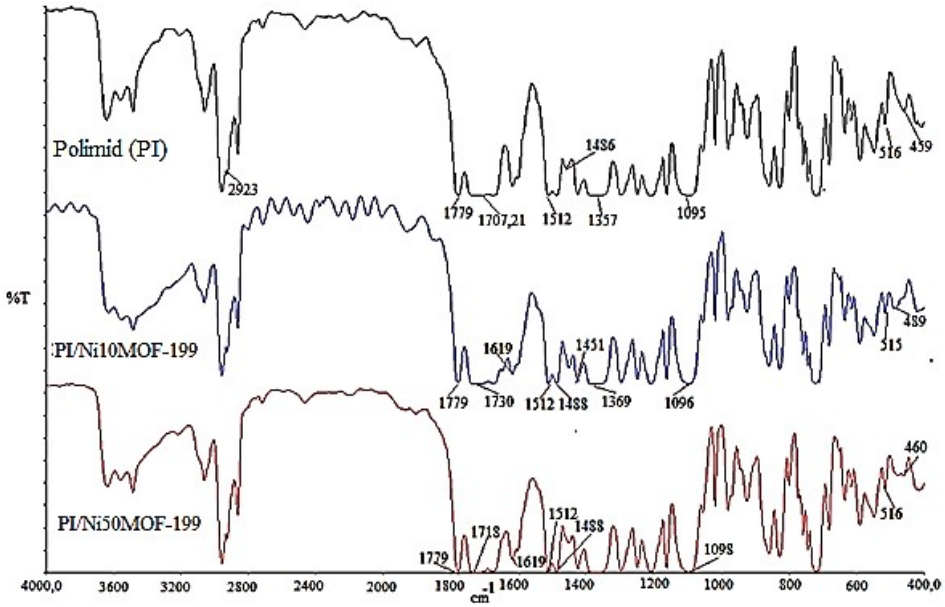
1645-1590 $cm^{-1}$ ve 1450-1370 $cm^{-1}$ bant aralıkları sırasıyla BTC'deki karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme aralıklarını işaret etmektedir (Petit vd., 2011).

760 $cm^{-1}$ civarındaki dalgalanmaların bakır gruplarına işaret ettiği saptanmış, 1100-1110 $cm^{-1}$ aralığındaki piklere ise C-O-Cu gerilmelerinin sebep olduğu belirtilmiştir (Nik vd., 2012).

FTIR spektrumunda nikel metalinin FTIR spektrum değerleri 500 $cm^{-1}$' in altında pikler vermektedir. 455 $cm^{-1}$ değeri Ni-O bağını ifade etmektedir. Bundan dolayı FTIR analizi ile nikel metalinin yapıdaki varlığı belirlenememiştir(Kalam vd., 2012).




Şekil 5.10 MOF199, PI/MOF199 ve PI/NiMOF199 membranlarının FTIR analizi

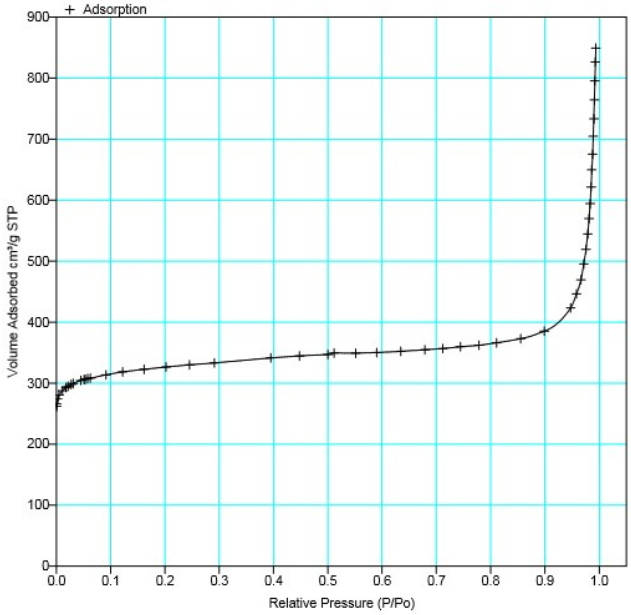



Şekil 5.11 PI/Ni10MOF199 ve PI/Ni50MOF199 memranlarının FTIR analizleri

### 5.1.3.3 MOF-199 BET analizi sonucu

(BET) metoduyla 77 K'deki azot ortamında, azot (N2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı (BET), gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı analizi yapılmış ve ZIF-8'in dokusal özellikleri incelenmiştir.

BET analizinden önce MOF-199 örneklerine, vakum (0.0001 mmHg) altında 6 saat boyunca 180°C'de ısı uygulanarak gaz giderme işlemi yapılmıştır. Şekil 5.12'deki MOF-199 nano kristalinin azot sorpsiyon izoterm şekli görülmüştür.




Şekil 5.12 MOF-199 Nanopartikülü için sorption isoterm grafiği

L. Brinda ve ark. hazırlamış oldukları MOF-199 nanopartikülü için BET yüzey alanını 950.1274 ölçmüşlerdir[57]. Bizim elde etmiş olduğumuz nanopartikülün ise yüzey alanı Çizelge 5.3'de görüldüğü gibi daha fazla elde edilmiştir.

Çizelge 5.3 MOF-199 nanokristallerinin dokusal özellikleri

| **BET yüzey alanı(m2/g)** | **Gözenek hacmi(cm2/g)** | **Ortalama Gözenek çapı (A)** |
|---|---|---|
| 1031.1 | 0.92 | 154.92 |

## 5.2 Membranların Gaz Geçirgenlik Özellikleri

### 5.2.1 PI/MOF-5 membranların gaz geçirgenlik özellikleri

PI/MOF-5 ve PI/NiMOF-5 membranlarının gaz ölçümleri $H_2$, $CH_4$ ve $CO_2$ gazları için yapılmış, geçirgenlik ve seçicilik değerleri Çizelge 5.3'deki gibi elde edilmiştir.

Yapılan ölçümler sonucunda PI polimerine MOF-5 nanokristallerinin eklenmesiyle geçirgenlikte önemli bir artış gözlenmiştir, buna bağlı olarak da H2 seçiciliğinin daha belirgin olduğu görülmüştür. MOF-5 nanokristalinin %30 oranlarına doğru eklenmesiyle ise CH4 seçiciliğinin düşmesi, membranın gözenek çapının arttığını ve boyutunun CH4 gazının kinetik çapına yaklaşarak daha geçişine daha kolay izin verildiğini göstermiştir.

MOF-5 nanokristaline %10 oranında Ni eklenmesi ile hazırlanan membranlarının diğer membranlara göre $H_2$ geçirgenliklerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Fakat bu düşüş $CH_4$ ve $CO_2$ gazlarının geçişini de düşürmüş olduğundan bunun genel olarak %10 Ni eklenmesi ile memranın morfolojisinde değişiklere sebep olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni gözenek çapının Ni eklenmesiyle daraldığı ve gaz geçişini sınırlandırdığı anlaşılmıştır. $H_2/CH_4$ ve $CO_2/CH_4$ seçicilikleri MOF-5 doplu membranlara göre daha iyi olmasının sebebi gözenek hacminin neredeyse $CH_4$ gazını kinetik hacminden neredeyse geçirmeyecek kadar küçük olmasıdır.

Eklenen Ni oranı arttırılarak %50 oranına getirildiğinde ise H2 geçirgenliği PI/Ni10MOF5 memranlarına oranla artmakta, seçicilikleri ise çok değişmemiştir. bunun nedeni $H_2$ geçirgenliği artarken $CH_4$ geçirgenliğinin de artmasıdır. PI/Ni50MOF5 membranları arasında %20 doplu membranın daha etkili ayırma özelliği olduğu sonucuna varılabilmektedir. Aşağıda saf PI ve MOF5 katkılı membranların seçicilik değerleri

grafikte gösterilmiştir (Çizelge 5.4). Grafiğe göre %20 katkılı PI/Ni10MOF5 membranın $H_2/CH_4$ seçiciliği hayli yüksektir.

Çizelge 5.4 PI-MOF5 membranlarının $H_2$, $CH_4$ ve $CO_2$ gazları için geçirgenlik katsayıları ve $H_2/CH_4$, $H_2/CO_2$ ve $CO_2/CH_4$ seçicilik değerleri

| | *Geçirgenlik, P (Barrer)* | | | *Seçicilik, α* | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | $CH_4$ | $CO_2$ | $\alpha^P_{H2/CH4}$ | $\alpha^P_{H2/CO2}$ | $\alpha^P_{CO2/CH4}$ |
| **PI** | 4.039 | 0.079 | 2.0187 | 51.13 | 1.85 | 27.68 |
| **PI/MOF-5 -10** | 10.8338 | 0.077 | 2.2479 | 140.7 | 4.82 | 29.2 |
| **PI/MOF-5 - 20** | 16.3414 | 0.071 | 2.3492 | 229 | 6.95 | 33.08 |
| **PI/MOF-5 - 30** | 18.5515 | 0.1124 | 2.4196 | 165.05 | 7.66 | 21.53 |
| **PI/Ni10MOF-5 - 10** | 6.4244 | 0.0153 | 2.0056 | 419.9 | 3.20 | 131,1 |
| **PI/Ni10MOF-5 - 20** | 8.133 | 0.0163 | 2.0100 | 498.95 | 4.05 | 123.31 |
| **PI/Ni10MOF-5 - 30** | 8.3298 | 0.0246 | 2.0647 | 338.84 | 4.03 | 83.93 |
| **PI/Ni50MOF-5 - 10** | 7.8725 | 0.022 | 2.7047 | 357.84 | 2.91 | 122.94 |
| **PI/Ni50MOF-5 - 20** | 11.0644 | 0.0237 | 2,8331 | 466.85 | 3.9 | 119.54 |
| **PI/Ni50MOF-5 - 30** | 11.2727 | 0.0307 | 2.7999 | 365.93 | 3.98 | 91.20 |

Gaz geçirgenlik değerleri elde edilen PI/MOF5 ve PI/NiMOF5 membranlarının difüzyon katsayıları ve seçicilikleri ile çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'te gösterilmiştir.

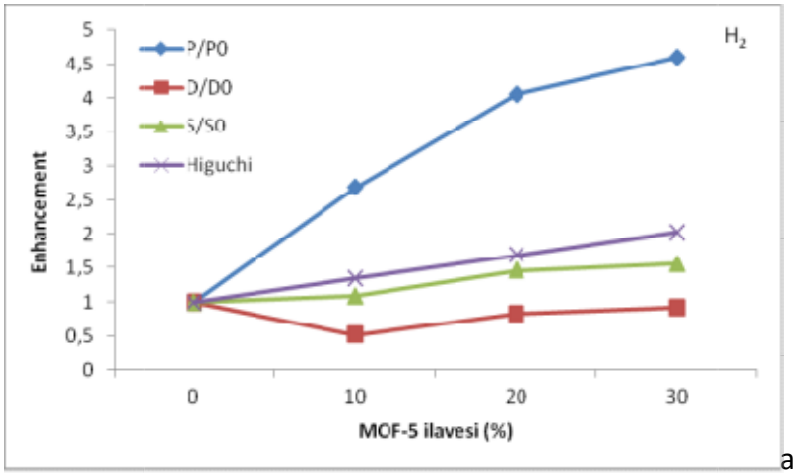
Çizelge 5.5 PI-MOF5 membranlarının $H_2$,$CH_4$ ve $CO_2$ gazları için difüzyon katsayıları ve seçicilikleri

| | **Difüzyon katsayısı (x $10^{-8}$ $cm^2/s$)** | | | **Çözünürlük katsayısı (x $10^6$ $m^3$(STP)/$cm^3$.atm)** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | $CH_4$ | $CO_2$ | $H_2$ | $CH_4$ | $CO_2$ |
| **PI** | 25.3 | 1.41 | 1.4 | 1.35 | 0.16 | 17,1 |
| **PI/MOF-5 -10** | 13.1 | 1.54 | 1.8 | 1.38 | 0.29 | 21,8 |
| **PI/MOF-5 -20** | 21.1 | 1.34 | 2.7 | 7.19 | 4.96 | 34,8 |
| **PI/MOF-5 -30** | 23.3 | 3.59 | 4.8 | 7.68 | 5.5 | 38,6 |
| **PI/Ni10MOF-5 -10** | 36.1 | 0.62 | 3.7 | 10.6 | 1.7 | 24,8 |
| **PI/Ni10MOF-5 - 20** | 42.8 | 0.72 | 7.4 | 19.6 | 1.79 | 11,3 |
| **PI/Ni10MOF-5 -30** | 85.7 | 1.44 | 7.5 | 20.2 | 3.81 | 35,6 |
| **PI/Ni50MOF-5 -10** | 47.5 | 1.4 | 5.8 | 47.5 | 1.5 | 41 |
| **PI/Ni50MOF-5 -20** | 56.5 | 1.75 | 8.2 | 56.5 | 1.6 | 79 |
| **PI/Ni50MOF-5 -30** | 87.4 | 2.27 | 15.5 | 87.4 | 1.8 | 70,4 |

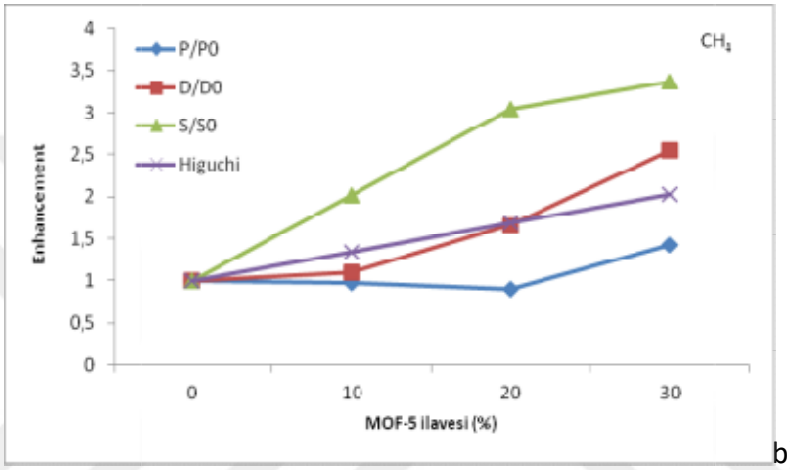
Tüm gazların ($H_2$, $CH_4$ ve $CO_2$) time-lag metoduyla hesaplanan difüzyon ve çözünürlük katsayıları Çizelge 5.5'te verilmiştir. Polimer matris içerisinde MOF-5 artışı ile belirli bir artış olduğu görülmüştür. Saf PI polimerine MOF-5 eklenmesi ile $H_2$ gazının difüzyonunda önemli bir artış görülmemiştir, hatta düşüş gözlenmiştir. Saf PI'in $D_{H2}$ değeri 25,3 x $10^{-8}$ $cm^2/s$ iken %30 MOF-5 eklenmesiyle bu değer 23,3 x $10^{-8}$ $cm^2/s$ olarak düşmüştür. Fakat MOF-5 dolgu maddesine Ni eklenmesi ile bu oranlar $H_2$ difüzyon değerinde yaklaşık 4 katına çıkmıştır. Bu farklılık çözünürlük katsayısı içinde geçerlidir. $CO_2$ gazı difüzyon değerinde ise net sürekli bir artış gözlenmiştir. Değerler kıyaslandığında, $H_2$ ve $CO_2$ gazları için membranların difüzyon katsayılarının çözünürlük katsayılarına göre Ni doplu MOF-5 artışı ile daha çok etkilendiği söylenebilir.

Bu sonuçlara bakarak, MOF-5'in gözenekli ve esnek yapısı sayesinde $H_2$, $CH_4$ ve $CO_2$ gaz geçirgenliğinin (35 °C ve 3.1 bar) güçlü bir şekilde difüzyon artışından (daha düşük olarak çözünürlük artışından) etkilenerek iyileştiği söylenebilmektedir.

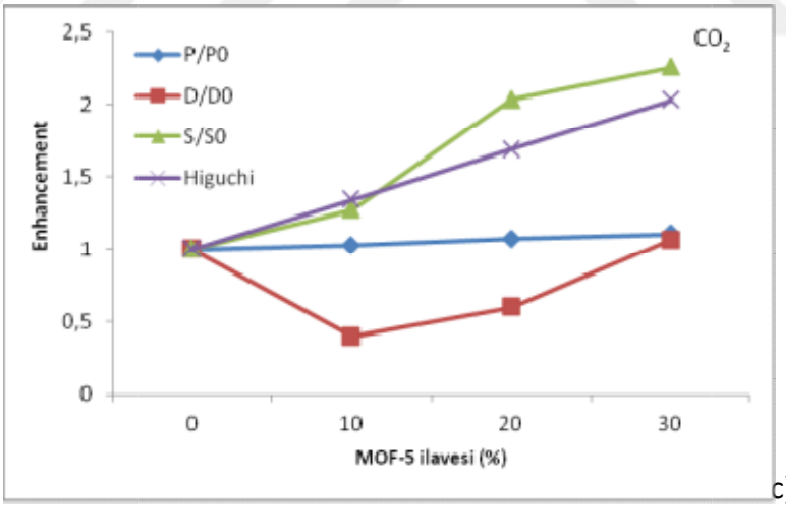
Şekil 'de PI/MOF5 membranlarının geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeline uygunluğu irdelenmiştir. Şekle göre tüm gazların rölatif geçirgenliklerinin çözünürlük katsayılarından etkilendikleri anlaşılmaktadır. Bu artış %20 MOF-5 eklenmesine kadar güçlü bir şekilde seyretmiştir. Şekil 5.14'teki %10 Ni eklenmiş membranlarda da aynı şekilde çözünürlük katsayısından oldukça ektilendiği difüzyon katsayısından ise büyük oranda etkilenmediği görülmüştür. PI/Ni50MOF5 membranlarında da aynı özellik görülüştür.




a)

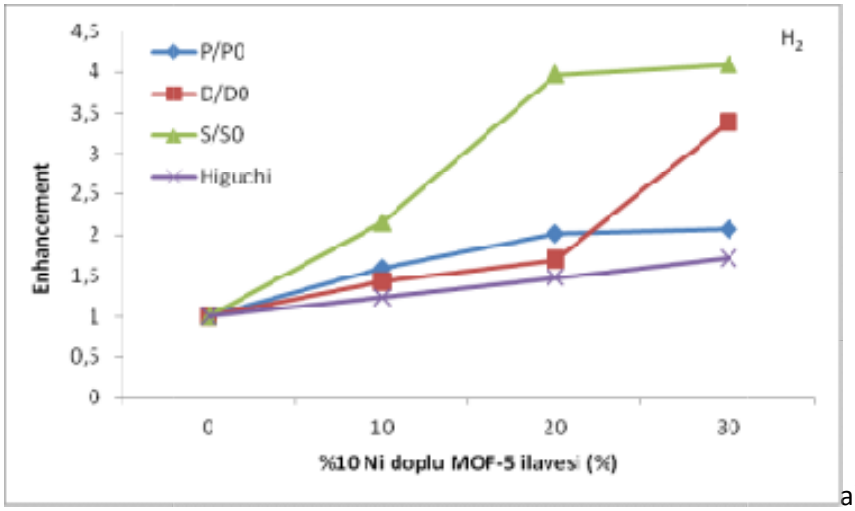



b)

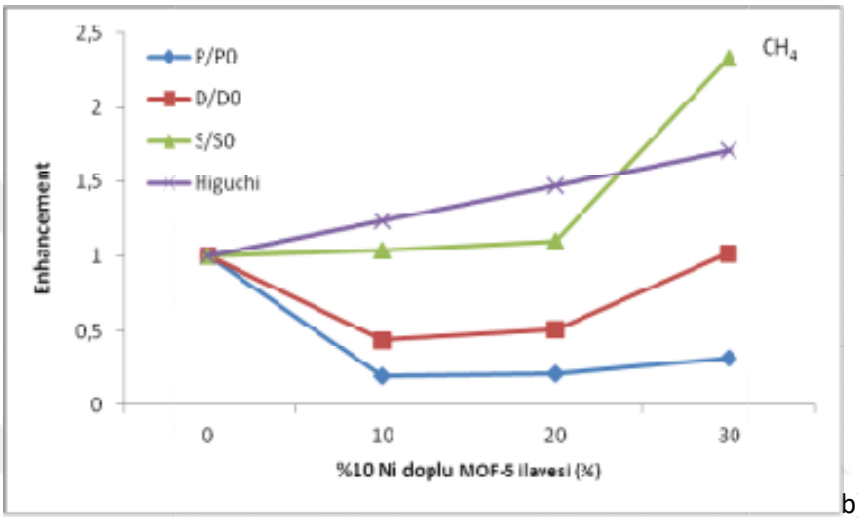



c)

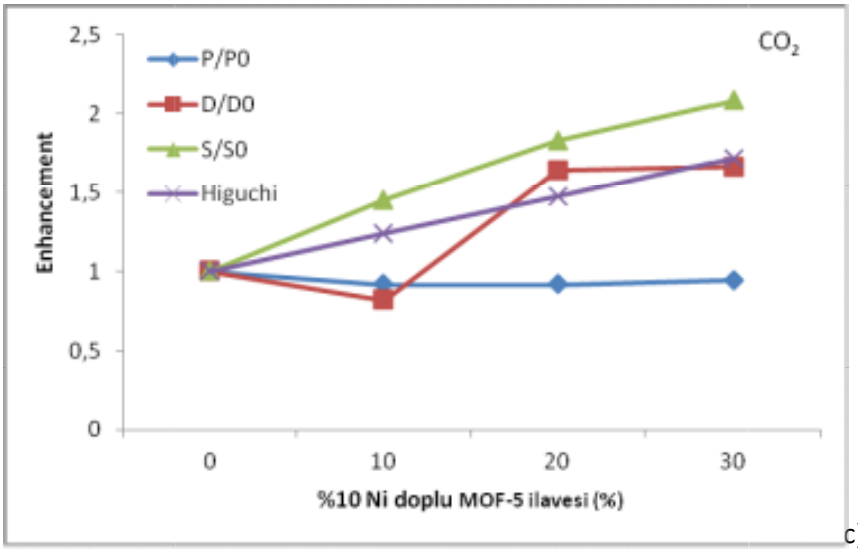
Şekil 5.13 PI/MOF5 membranlarının gaz transfer özelliklerinin ZIF8'in bir fonksiyonu olarak artışı (a) H2, (b) CH4 ve (c) CO2; rölatif geçirgenlik (◊), rölatif difüzyon katsayısı (Δ) ve rölatif çözünürlük katsayısı (□), higuchi modeli(x)




a)

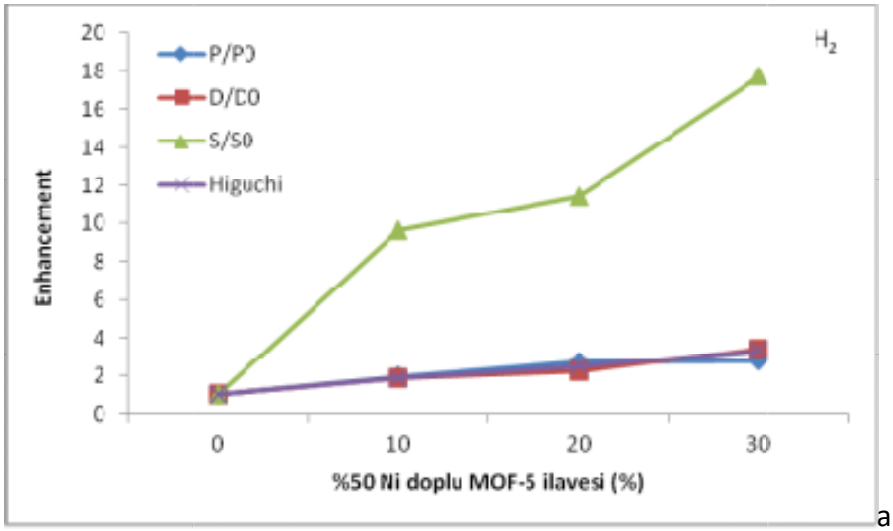



b)

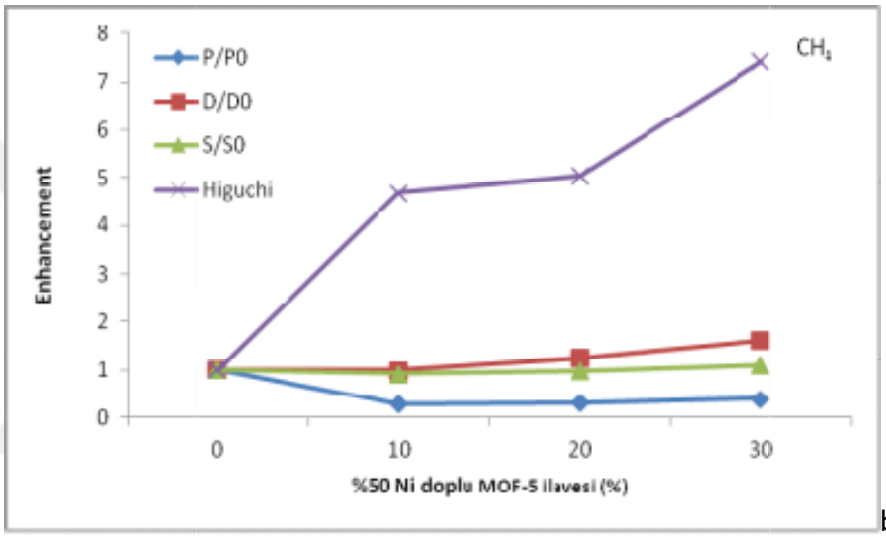



c)

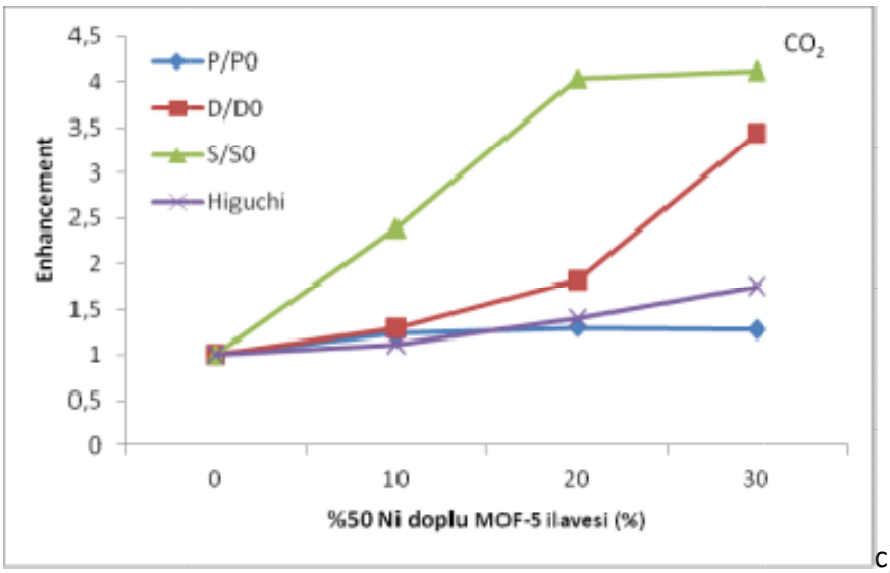
Şekil 5.14 PI/Ni10MOF5 membranlarının gaz transfer özelliklerinin ZIF8'in bir fonksiyonu olarak artışı (a) H2, (b) CH4 ve (c) CO2; rölatif geçirgenlik (◊), rölatif difüzyon katsayısı (Δ) ve rölatif çözünürlük katsayısı (□), higuchi modeli(x)




a)




b)




c)

Şekil 5.15 PI/Ni50MOF5 membranlarının gaz transfer özelliklerinin ZIF8'in bir fonksiyonu olarak artışı (a) H2, (b) CH4 ve (c) CO2; rölatif geçirgenlik (◊), rölatif difüzyon katsayısı (Δ) ve rölatif çözünürlük katsayısı (□), higuchi modeli(x)

### 5.2.2 PBI/ZIF-8 ve PBI/HZIF-8 membranların gaz geçirgenlik özellikleri

PBI/ZIF8 ve PBI/HZIF-8 membranlarının gaz ölçümleri H2, CH4 ve CO2 gazları için yapılmış, geçirgenlik ve seçicilik değerleri Çizelge 5.6'deki gibi elde edilmiştir.

Çizelge 5.6 PBI-ZIF8 membranlarının H2, CH4 ve CO2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve H2/CH4, H2/CO2 ve CO2/CH4 seçicilik değerleri

| | *Geçirgenlik, P (Barrer)* | | | *Seçicilik, α* | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$H_2$** | **$CH_4$** | **$CO_2$** | **$\alpha^P_{H2/CH4}$** | **$\alpha^P_{H2/CO2}$** | **$\alpha^P_{CO2/CH4}$** |
| **PBI** | 0.35 | 0.0067 | 0.0333 | 52.24 | 10.51 | 4.97 |
| **PBI/ZIF-8 - 10** | 1.08 | 0.0827 | 0.895 | 13.06 | 1.20 | 10.8 |
| **PBI/ZIF-8 - 20** | 11.659 | 0.5591 | 1.7479 | 20.85 | 6.67 | 3.13 |
| **PBI/ZIF-8 - 30** | 38.283 | 0.6327 | 2.6318 | 60.51 | 14.55 | 4.16 |
| **PBI/HZIF-8 - 10** | 0.432 | 0.0122 | 0.0301 | 35.41 | 14.35 | 2.47 |
| **PBI/HZIF-8 - 20** | 1.8044 | 0.0379 | 0.0596 | 47.61 | 30.28 | 1.57 |
| **PBI/HZIF-8 - 30** | 1.9518 | 0.0303 | 0.113 | 64.41 | 17.27 | 3.73 |

PBI/HZIF8 membranlarının geçirgenlik değerlerinden de anlaşıldığı üzere akı oldukça düşüktür. Fakat saf membranın H2/CH4 seçiciliğinin ve özellikle H2/CO2 seçiciliğinin yüksek olduğu görülmektedir. HZIF8 katkısıyla seçicilik değerlerinde düşme görülmüştür. Yalnızca CO2/CH4 seçiciliğinde ufak bir artış vardır, fakat yeterli bir artış söz konusu değildir.

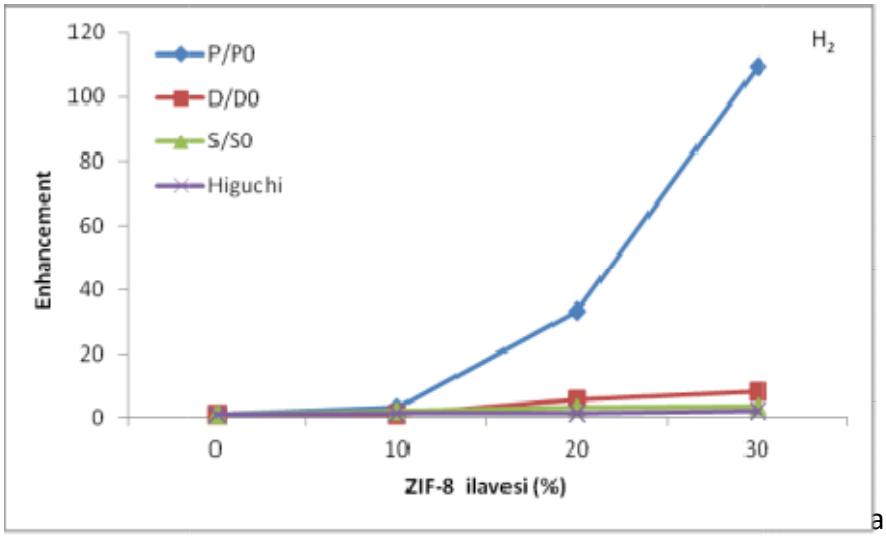
Gaz geçirgenlik değerleri kaydedilen PBI/HZIF8 membranlarının difüzyon katsayıları ve seçicilikleri ile çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri hesaplanmıştır. Bu değerler Çizelge 5.6 ve Çizelge 5.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.7 PBI-ZIF8 membranlarının H2,CH4 ve CO2 gazları için difüzyon katsayıları ve seçicilikleri

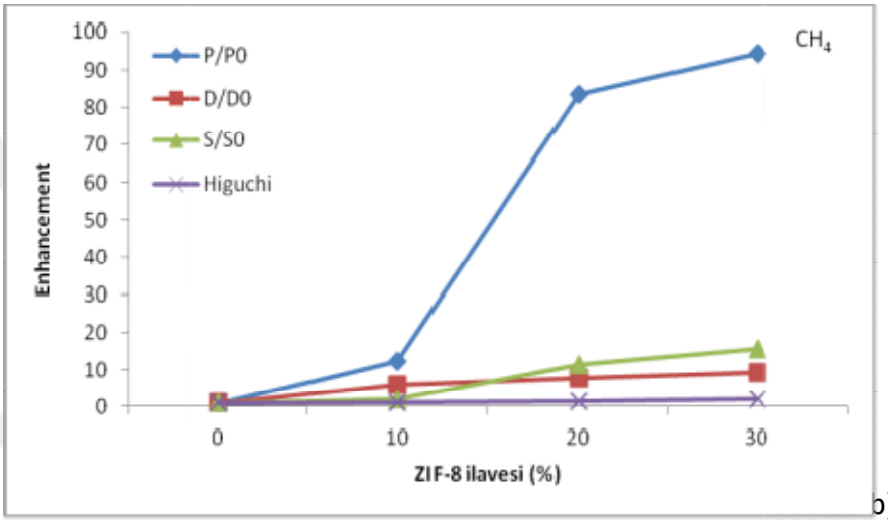
| | **Difüzyon katsayısı (x $10^{-8}$ $cm^2/s$)** | | | **Çözünürlük katsayısı (x $10^6$ $m^3(STP)/cm^3.atm$)** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | $CH_4$ | $CO_2$ | $H_2$ | $CH_4$ | $CO_2$ |
| **PBI** | 2.8 | 0.5 | 0.7 | 13.8 | 1.3 | 1.4 |
| **PBI/ZIF-8 -10** | 3.07 | 2.96 | 2.32 | 28.3 | 2.76 | 14.51 |
| **PBI/ZIF-8 -20** | 16.2 | 3.93 | 3.9 | 44.6 | 14.7 | 47.3 |
| **PBI/ZIF-8 -30** | 23.3 | 4.6 | 4.8 | 50.4 | 20.2 | 58.8 |
| **PBI/HZIF-8 -10** | 4.4 | 1.3 | 1.9 | 8.3 | 0.1 | 15 |
| **PBI/HZIF-8 -20** | 5 | 1.2 | 1.9 | 22.7 | 0.7 | 29 |
| **PBI/HZIF-8 -30** | 5.3 | 1.7 | 1.9 | 32 | 3.1 | 31 |

Şekil 'te ve Şekil 5.7'de gösterilmiş olan grafikte farklı miktarlarda ZIF-8 içeren PBI/HZIF-8 membranlarının H2,CH4 ve CO2 gazları için rölatif geçirgenlikleri ile MOF hacim yüzdeleri karşılaştırılmıştır. Buna göre H2 ve CH4'ün rölatif geçirgenliklerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Yaklaşık %15'e kadar olan dolgu malzemesi miktarında bu iki gazın Higuchi modeline uyduğu söylenebilmektedir. CO2 gazının rölatif geçirgenliğinin çözünürlük katsayısından etkilendiği açıkça görülmektedir.

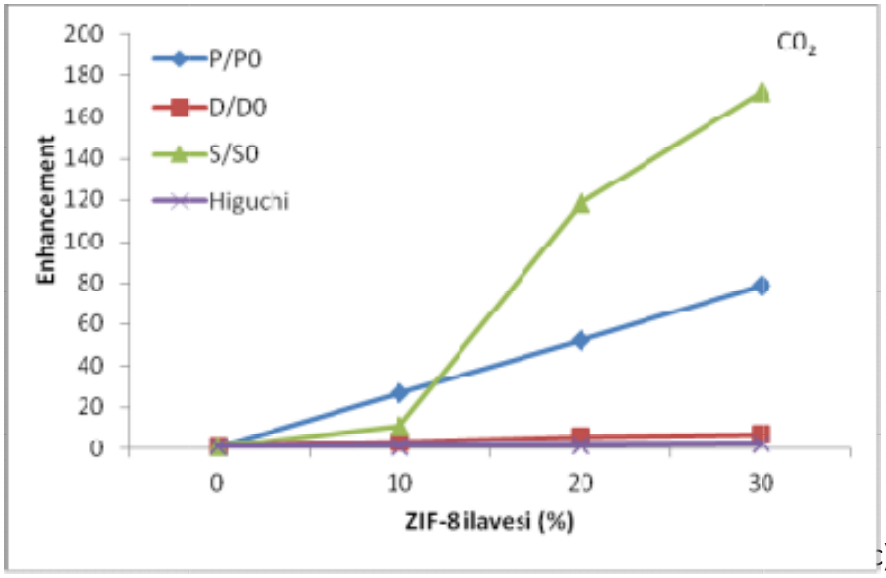
Sentezlenen hibrit ZIF-8 ile hazırlanan PI memranları ise genel olarak higuchi modeline uyduğu söylenebilir. CH4 ve CO2 gaz geçirgenlikleri ise gene çözünürlük katsayısın net artışından etkilenmiştir.




a)

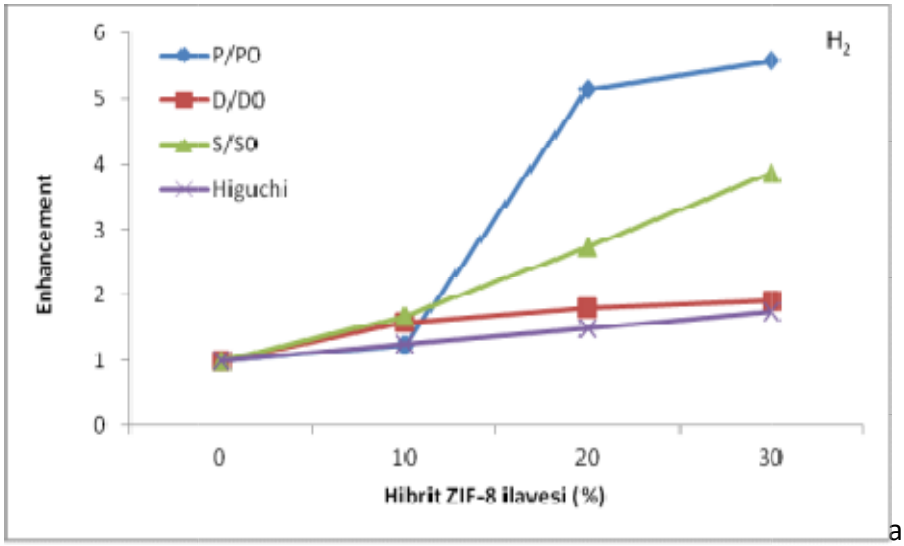



b)

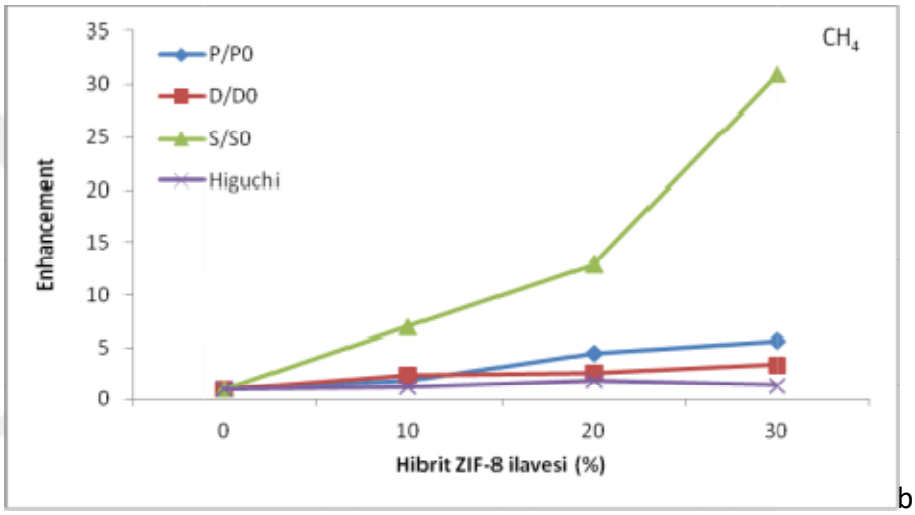



c)

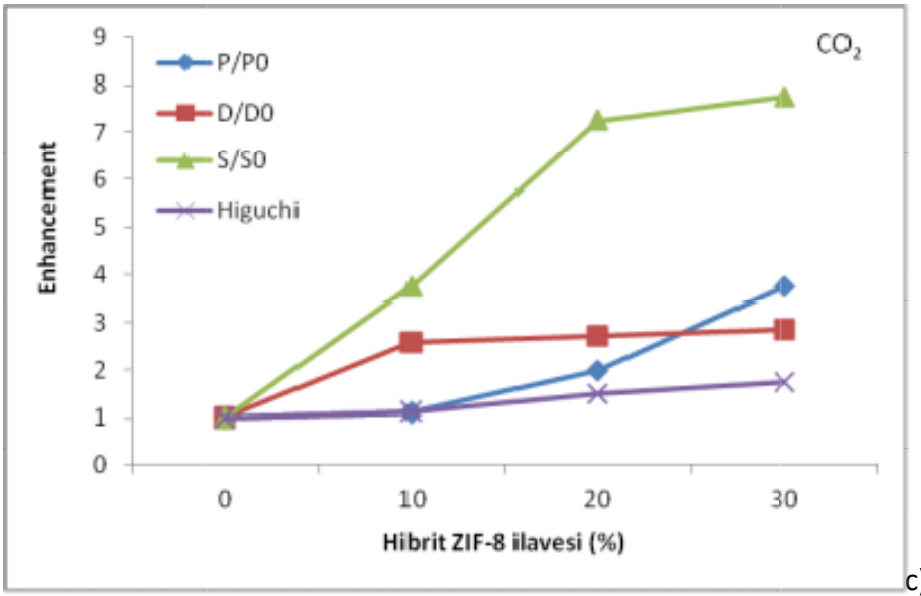
Şekil 5.16 PBI/ZIF8 membranlarının gaz transfer özelliklerinin ZIF8'in bir fonksiyonu olarak artışı (a) H2, (b) CH4 ve (c) CO2; rölatif geçirgenlik (◊), rölatif difüzyon katsayısı (Δ) ve rölatif çözünürlük katsayısı (□),higuchi modeli(x)




a)




b)




c)

Şekil 5.17 PBI/HZIF8 membranlarının gaz transfer özelliklerinin HZIF8'in bir fonksiyonu olarak artışı (a) H2, (b) CH4 ve (c) CO2; rölatif geçirgenlik (◊), rölatif difüzyon katsayısı (Δ) ve rölatif çözünürlük katsayısı (□), higuchi modeli(x)

### 5.2.3 PI/MOF199, PI/Ni10MOF199 ve PI/Ni50MOF199 membranlarının gaz geçirgenlik özellikleri

Çizelge 5.8'de saf PI membran ile PI-MOF199, PI/Ni-10-MOF199 ve PI/Ni-50-MOF199 karışık matrisli membranların 35 °C ve 3 ± 0.1 bar koşullarındaki geçirgenlik değerleri kıyaslanmıştır. Saf membrana MOF-199 ilavesi ve artışı ile birlikte yaklaşık %60 oranında bir artış görülmüştür. Bu artış PI/NI10MOF199 ve PI/NI50MOF199 membranlar ile karşılaştırıldığında düşmüştür ve yaklaşık $H_2$ gazının geçirgenlik değerlerini bulunmuştur. Elde edilen membranlardan maksimum geçişe %30luk PI/MOF199 izin vermiştir. Burada $CH_4$ ve $CO_2$ geçişi de artmış, gözenek çapının gazların kinetik çapına göre arttığı görülmüştür. Buna bağlı olarak seçiciliklerde artmıştır. Fakat seçicilik anlamında en iyi performansı %10luk PI/NI50MOF199 membranı göstermiştir. Bu membran $H_2$ gazını ortalama olarak geçirirken $CH_4$ gazını neredeyse geçirmemektedir. Bunun anlamı kinetik çapı(0,38nm) en fazla olan $CH_4$ gaz molekülünün geçişine izin vermeyecek gözenek çaplarının elde edilmiş olmasıdır.

Çizelge 5.8 Saf PI membranı ve PI/MOF-199, PEI/Ni-10-MOF-199, PEI/Ni-50-MOF-199 KMMlerin 35 °C ve 3 bar koşullarında gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri

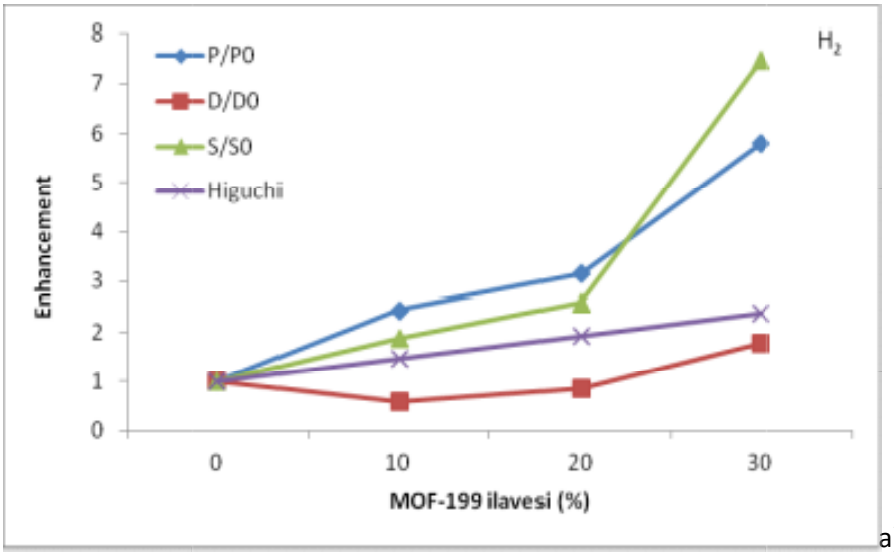
| | *Geçirgenlik, P (Barrer)* | | | *Seçicilik, α* | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$H_2$** | **$CH_4$** | **$CO_2$** | **$\alpha^P_{H2/CH4}$** | **$\alpha^P_{H2/CO2}$** | **$\alpha^P_{CO2/CH4}$** |
| **PI** | 4,039 | 0,079 | 2,187 | 51,13 | 1,85 | 27,68 |
| **PI/MOF199-10** | 9,8654 | 0,0817 | 2,3172 | 120,75 | 4,26 | 28,36 |
| **PI/MOF199-20** | 12,7313 | 0,094 | 3,5439 | 135,44 | 3,59 | 37,70 |
| **PI/MOF199-30** | 23,4125 | 0,1208 | 6,5022 | 193,81 | 3,60 | 53,83 |
| **PI/NI10MOF199-10** | 9,3714 | 0,0477 | 2,5775 | 196,47 | 3,64 | 54,04 |
| **PI/NI10MOF199-20** | 10,0412 | 0,0618 | 2,8083 | 162,48 | 3,58 | 45,44 |
| **PI/NI10MOF199-30** | 12,8419 | 0,1672 | 3,6868 | 76,81 | 3,48 | 22,05 |
| **PI/NI50MOF199-10** | 11,6698 | 0,0387 | 2,1747 | 301,55 | 5,37 | 56,19 |
| **PI/NI50MOF199-20** | 12,126 | 0,0649 | 2,2538 | 186,84 | 5,38 | 34,73 |
| **PI/NI50MOF199-30** | 15,6818 | 0,09 | 3,7107 | 174,24 | 4,23 | 41,23 |

Çizelge 5.9'da PI membranı ve PI/MOF-199, PI/Ni-10-MOF-199, PI/Ni-50-MOF-199 membranlarının difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanarak listelenmiştir. MOF199 gözenek çapı H2 , CH4 , CO2 gazlarından büyük olduğu için difüzyon katsayısı değerlerinde belirli oranda bir artış görülmemiştir.

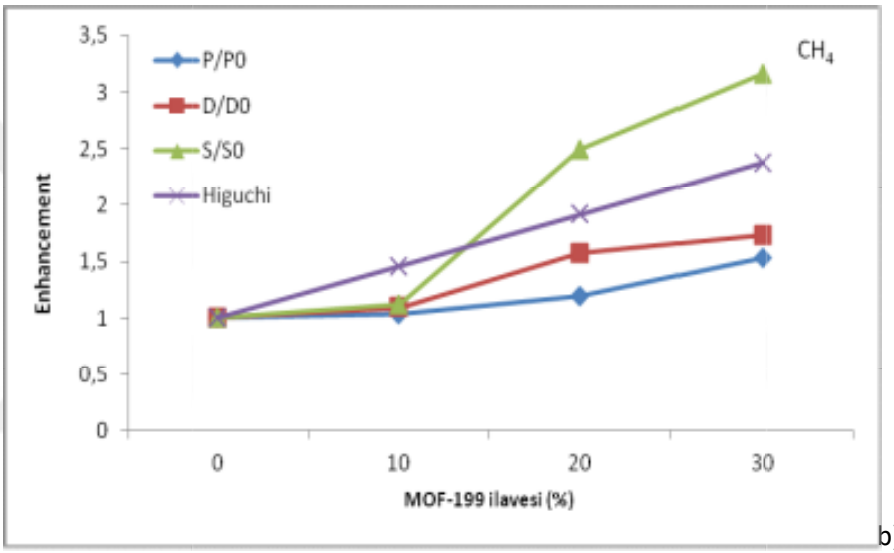
Çizelge 5.9 Saf PI membranı ve PI/MOF-199, PEI/Ni-10-MOF-199, PEI/Ni-50-MOF-199 KMMlerin 35 °C ve 3 bar koşullarında difüzyon ve çözünürlük katsayıları

| | **Difüzyon katsayısı (x $10^{-8}$ $cm^2/s$)** | | | **Çözünürlük katsayısı (x $10^6$ $m^3(STP)/cm^3.atm$)** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | $CH_4$ | $CO_2$ | $H_2$ | $CH_4$ | $CO_2$ |
| **PI** | 25,3 | 1,41 | 4,51 | 4,94 | 1,63 | 17,1 |
| **PI/MOF199-10** | 15,1 | 1,54 | 8,83 | 9,23 | 1,82 | 21,8 |
| **PI/MOF199-20** | 21,7 | 2,22 | 9,64 | 12,8 | 4,07 | 34,8 |
| **PI/MOF199-30** | 44,9 | 2,44 | 16,4 | 36,9 | 5,16 | 38,6 |
| **PI/NI10MOF199-10** | 18,1 | 1,72 | 3,95 | 43,1 | 3,5 | 24,8 |
| **PI/NI10MOF199-20** | 32,5 | 3,21 | 7,1 | 44,4 | 4,91 | 11,3 |
| **PI/NI10MOF199-30** | 77,9 | 4,7 | 9,3 | 54,4 | 9,11 | 35,6 |
| **PI/NI50MOF199-10** | 15,7 | 1,24 | 3,81 | 62,5 | 3,23 | 41 |
| **PI/NI50MOF199-20** | 18,7 | 1,51 | 4,23 | 65,3 | 4,83 | 79 |
| **PI/NI50MOF199-30** | 28,9 | 1,74 | 6,04 | 77 | 5,17 | 70,4 |

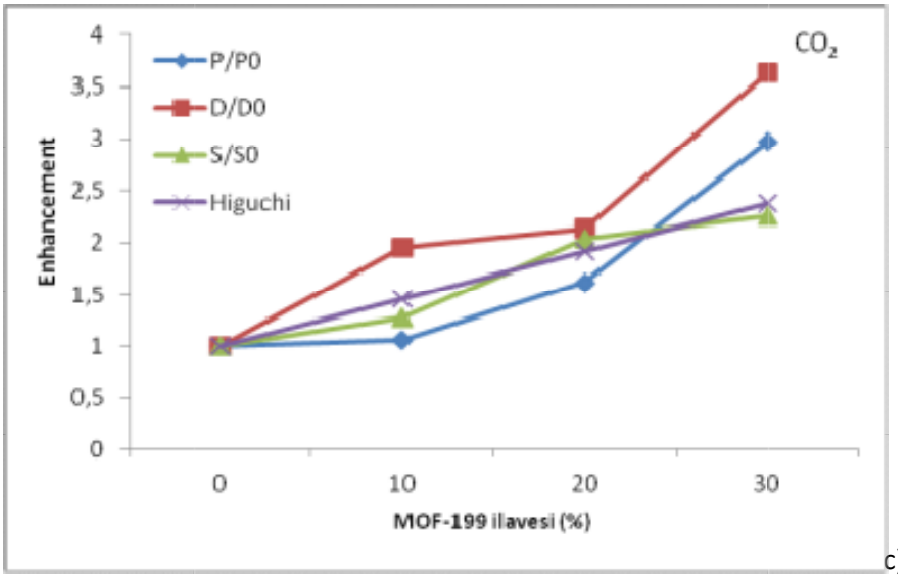
Şekil 5.17'de farklı yüzdelerdeki MOF-199 doplanmış PI membranlarının Higuchi modelleri gösterilmiştir.




a)



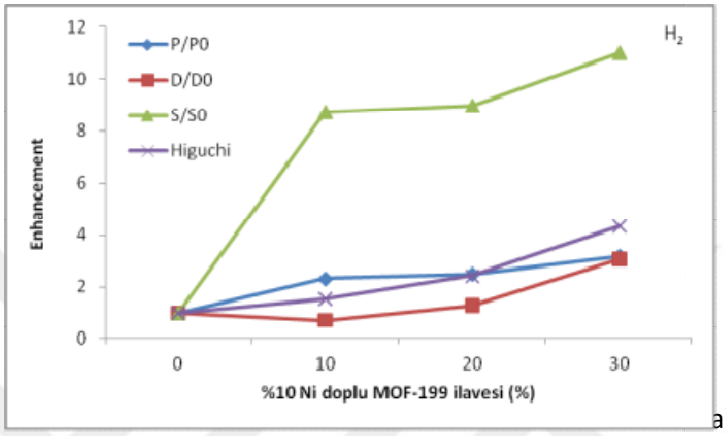

b)



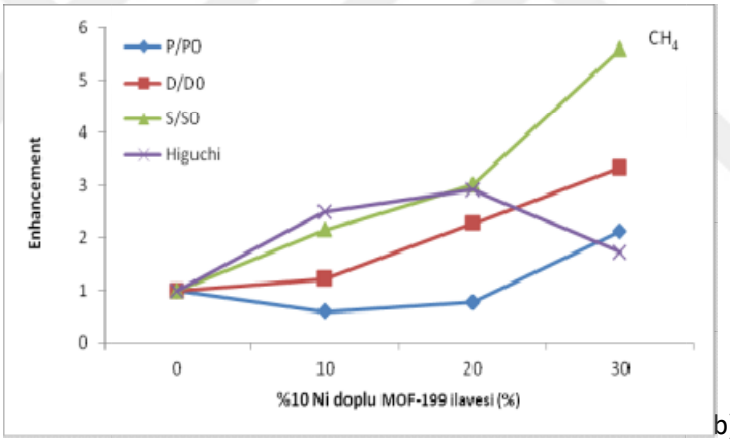

c)

Şekil 5.18 PI/MOF199 membranlarının gaz transfer özelliklerinin MOF199'un bir fonksiyonu olarak artışı (a) H2, (b) CH4 ve (c) CO2; rölatif geçirgenlik (◊), rölatif difüzyon katsayısı (□) ve rölatif çözünürlük katsayısı (Δ), higuchi modeli(x)

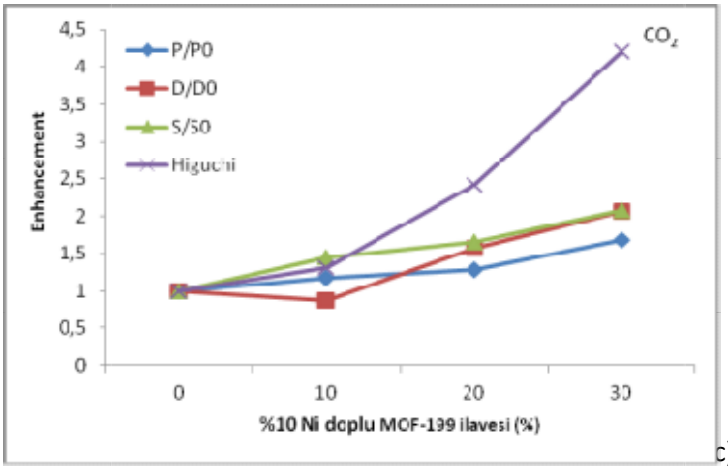
PI/MOF199 membranlarının rölatif geçirgenlik P/Po, rölatif difüsyon katsayısı D/Do ve rölatif çözünürlük katsayısı MOF199'un matris içerisindeki artışı ile etkilendiği görülmektedir. H2 ve CH4 gazların rölatif geçirgenliklerinin rölatif çözünürlük katsayılarından oldukça etkilendiği, CO2 gazının rölatif geçirgenliğinin ise difüzyon katsayısından etkilendiği görülmüştür.



a)



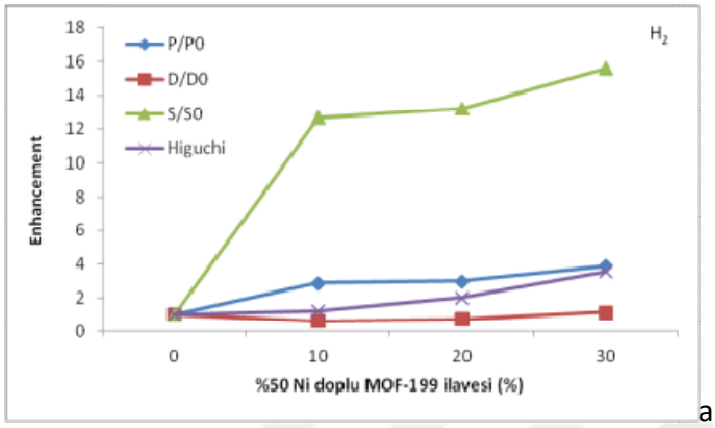
b)



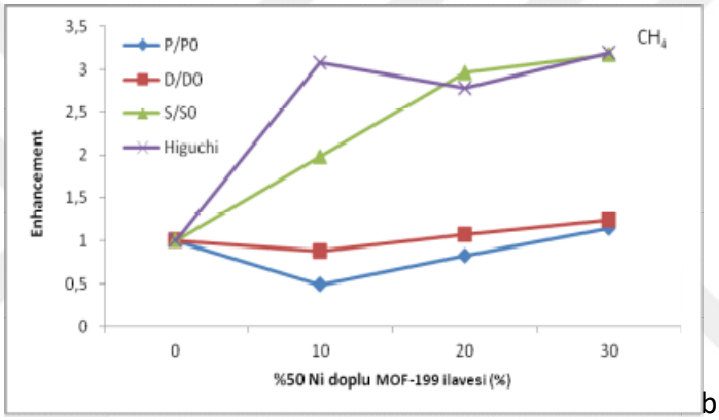
c)

Şekil 5.19 PI/Ni10MOF199 membranlarının gaz transfer özelliklerinin MOF199'un bir fonksiyonu olarak artışı (a) H2, (b) CH4 ve (c) CO2; rölatif geçirgenlik (◊), rölatif difüzyon katsayısı (□) ve rölatif çözünürlük katsayısı (Δ), higuchi modeli(x)

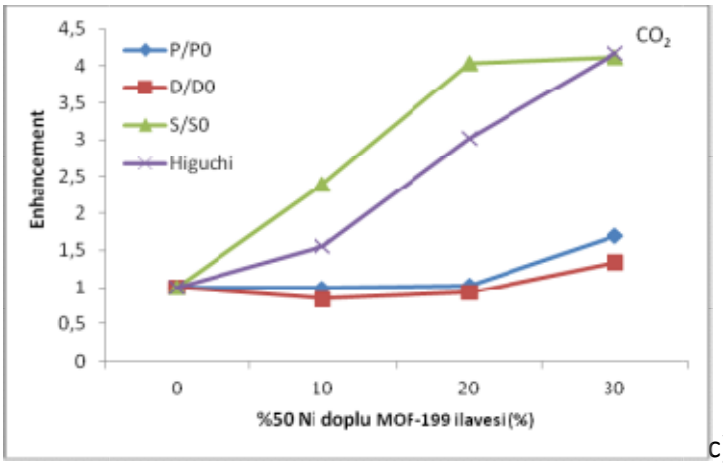
%10 Ni doplu MOF-199 içeren PI membranların fonsiyonlarının Higuchi modeline uygunluğu Şekil 5.19'da gösterilmiştir. Gazların rölatif geçirgenliklerinin, rölatif çözünürlük katsayısından fazlasıyla etkilendiği gözlenmiştir.



a)



b)



c)

Şekil 5.20 PI/Ni50MOF199 membranlarının gaz transfer özelliklerinin MOF199'un bir fonksiyonu olarak artışı (a) H2, (b) CH4 ve (c) CO2; rölatif geçirgenlik (◊), rölatif difüzyon katsayısı (□) ve rölatif çözünürlük katsayısı (Δ), higuchi modeli(x)

%50 Ni doplu MOF199 içeren membranların fonksiyonlarının Higuchi modeline uygunluğu Şekil 5.20'da gösterilmiştir. %10 Ni doplu membranlarda olduğu gibi gazların

rölatif geçirgenliklerinin çözünürlük katsayısından bu sefer daha fazla etkilendiği görülürken rölatif difüzyon katsayısının en az etkili bir fonksiyonu olduğu söylenebilir.

# BÖLÜM 6

## SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışma kapsamında hazırlanan MOF-5, NiMOF-5, ZIF-8, HZIF-8, MOF-199 ve NiMOF-199 katkılı PI ve PBI karışık matrisli membranları, çeşitli karakterizasyon analizleriyle incelenmiş, sonrasında da bu membranların katkı maddesi artışına göre gaz geçirgenlik ve özelliklerinin değişimi test edilmiştir. Son olarak ise gazların Higuchi modeli ile tahmin edilen değerlerle uygunluğu belirlenmiştir.

Gözenekli yapıya sahip MOF-5 kristallerinin farklı oranlarda PI polimer matrisine dağıtılması sonucu gaz geçirgenlik ölçümleri yapılan membranların H2, CH4 ve CO2 gaz geçirgenliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. Yapıya Ni iyonunun katılmasıyla gaz geçirgenlik değerlerinde önemli bir artış görülmemiş, fakat seçiciliklerinin arttığı tespit edilmiştir.

Hazırlanan PBI/HZIF8 membranlarında akılarının düşük olduğu görülmüştür. Saf polimerik membranın H2/CO2 seçiciliği, eklenen dolgu maddesinin miktarı arttıkça düşmüştür.

Sentezlenen üç nanokompozit membran için Maxwell ve Higuchi modellerine göre uygunluğu araştırılmıştır. Higuchi modeli uygulanan PBI/HZIF8 membranların genel olarak uygun olduğu tespit edilmiştir. Membranların en fazla çözünürlük katsayısından etkilendiği görülmüştür.

Hazırlanan membranların bileşen karakterizasyonu FT-IR, morfolojikkarakterizasyonları ise SEM analizleri ile yapılmıştır.

Bu çalışmları takiben PI ve PBI ile hazırlanan blentli membranların gaz geçirgenliklerinin çalışmalarına başlanılmıştır ve blentlere kullanılan dolgu maddeleriyle performansın arttırılması çalışmalarının devam ettirilerek seçiciliklerinin irdelenmesi önerilmektedir.

## KAYNAKLAR


[1] Car, A., Stropnik, C., Yave, W. ve Peinemann, K.V.(2008). "PEG modified Poly(amide-b-ethylene oxide) Membranes for $CO_2$ Separation", Journal of Membrane Science, (baskıda).

[2] Mulder, M. H. V.(1996). "Basic principles of membrane technology", Kluwer Academic Publishers, 2, 22-70.

[3] Rao, M. B. ve Sircar, S.(1993). "Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow", Journal of Membrane Science, 85, 253.

[4] Powell, C.E., Duthie, X.J., Kentish, S.E., Qiao, G.G. ve Stevens, G.W.(2007). "Reversible daimine cross-linking of polyimide membranes", Journal of Membrane Science, 291, 199-209.

[5] Xiao, S., Huang, R.Y.M. ve Feng, X.(2007). "Synthetic 6FDA–ODA copolyimide membranes for gas separation and pervaporation: Functional groups and separation properties", Polymer, 48, 5355-5368.

[6] Wang, L., Cao, Y., Zhou, M., Zhou, S.J. ve Yuan, Q.(2007). "Novel copolyimide membranes for gas separation", Journal of Membrane Science, 305, 338-346.

[7] Spiliman, R. W.(1989). "Economics of gas separation membranes", Chem. Eng. Prog., 41, 41-63.

[8] Robeson, L. M.(1991). "Correlation of seperation factor versus permeability for polymeric membranes", Journal of Membrane Science, 62, 165-185.

[9] Koros, W. J.(1990). Gas separation, Chap. 3 in "Membrane Separation Systems: A Research Need Assesment".2, 32.

[10] Baker, R. W.(1990). Membrane and module preparation, Chap.1 in "Membrane Seperation Systems: A Research Need Assesment".2, 70-92

[11] Pinnau, I. ve Koros, W.J.(1993). "A Qualitative Skin Layer Formation Mechanism For Membranes Made By Dry/Wet Phase Inversion", J. Polym. Sci: Part B, Polym. Phys., 31, 419-427.

[12] Koros, W. J. ve Fleming, G. K.(1993). "Membranes based on gas separation", Journal of Membrane Science, 83, 1-80.

[13] Pandey, P.(2001). “Membranes for gas separation”, Prog. Polym. Sci., 26, 853-893.

[14] Maier, G.(1998). “Gas separation with polymer membranes”, Angew. Chem. Int. Ed., 37, 2960-2974.

[15] Koros,W. J. ve Michaels, A. S.(1999). “Three Score Years With Membranes”, 25.

[16] Fang, J., Kita, H. ve Okamoto, K.I.(2001). “Gas permeation properties of hyper-branched polyimide membranes”, 245-256.

[17] Koros W. J.(2002). “Gas separation membranes: Needs for combined materials science and processing approaches”, Macromol. Symp.188, 13-22.

[18] Kusakabe, K. ve Morooka, S.(1999). “Microporous inorganic membranes for gas separation”, Mrs Bull., 25-29.

[19] Gavalas, G. R. ve Tsapatis, M.(1999). “Synthesis of porous inorganic membranes”, Mrs Bull. 24, 30-35.

[20] Zimmerman, C. M., Singh, A. ve Koros W.J.(1997). “Tailoring mixed matrix composite membranes for gas seperations”, Journal of Membrane Science,137, 145-154.

[21] Cong, H., Radosz, M., Towler, B.F. ve Shen, Y.(2007). “A Review: Polymer- inorganic nanocomposite membranes for gas separation”, Separation and Purification Technology, 55, 281-291.

[22] Humphrey, J. L. ve Keller, G. E.(1997). “Membrane Processes, Chap 5 In Separation Process Technology”, Mc. Graww-Hill, USA, 225.

[23] He, Z., Pinnau, I. ve Morisato, A.(2001). “Nanostructured poly(4-methy-2-pentyne)/silica membranes for gas separation”, Desalination 146, 11-15.

[24] Gomes, D., Nunes, S. P. ve Peinemann, K. V.(2005). “Membranes for gas separation based on poly(1-trimetylsily-1-propyne)-silica nanocomposites”, Journal Membrane Science, 246, 13-25.

[25] Bungay, P. M., Lonsdale, H. K. ve De Pinho, M. N.(1983). “Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications” NATO ASI Series, Mathemetical and Physical Sciences, 181,438-439.

[26] Pye, D. G., Hoehn, H. H. ve Panar, M.(1976). “Measurement of Gas Permeability of Polymers 1. Permeabilities in Constant Volume/Variable Pressure Apparatus”, Journal Application of Polymer Science, 20:1921-1931.

[27] Sadeghia, M., Khanbabaei, G.,Dehaghani, A.S., Sadeghi, M., Aravand, M.A., Akbarzade, M. ve Khattia, S.(2008). “Gas Permeation Properties of Ethylene Vinyl Acetate–Silica Nanocomposite Membranes”, Journal of Membrane Science, 322,423-428.

[28] Tantekin-Ersolmaz, Ş.B., Atalay-Oral, Ç., Tatlıer, M., Erdem-Şenatalar, A., Schoeman, B. ve Sterte, J.(2000). "Effect of particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes", Journal of Membrane Science, 175, 285-288.

[29] Robeson, L. M.(2008). "The upper bound revisited", Journal of Membrane Science, 320:390-400.

[30] Smaihi, M., Jermoumi, T. ve Marignan, J.(1996). "Organic-inorganic gas separation membranes: preparation and characterization", Journal of Membrane Science, 116, 211-220.

[31] Okamoto, M. ve Ray S. S.(2003). "Polymer-layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing", Prog Polym. Sci.,11, 1539– 641.

[32] Joly, C., Smaihi , M. ve Noble, R. D.(1999). "Polyimide-silica composite materials: How does silica influence their microstructure and gas permeation properties", Chem. Mater., 11, 2331-2338.

[33] Merkel, T. C., He, Z., Pinnau, I.(2003). "Sorption and transport in poly(2,2- bis(trifluoromethyl)- 4,5-difluoro- 1,3-dioxole-*co* tetrafluoroethylene) containing nanoscale fumed silica", Macromolecules, 36,8406-8484.

[34] Marand, E., Hu, Q., Dhingra, S. ve Fritsch.(1997). "poly(amide-imide)/ $TiO_2$ nanocomposite gas separation membranes: Fabrication and characterization", Journal of Membrane Science, 135, 65-79.

[35] Marand, E. ve Cornelius, C. J.(2002). "Hybrid silica-polyimide composite membranes: Gas transport properties", Journal of Membrane Science, 202, 97-118.

[36] Marand, E., Hibshman, C. ve Cornelius, C. J.(2003). "The gas separation effects of annealing polyimide-organosilicate hiybrid membranes", Journal of Membrane Science, 211,25-40.

[37] Marand, E., Hibsman, C. ve Cornelius, C.J.(2005)."The gas separation effects of annealing polyimide-organosilicate hybrid membranes", Polym. Bull., 53.

[38] Nunes, S. P., Alpers, A. ve Keller, M.(1999). "Membranes of poly(ether imide) and nano dispersed silica", Journal of Membrane Science, 157, 219-226.

[39] Peng, F., Lu, L. ve Wang, Y.(2005). "Hybrid organic-inorganic membrane: Solving the tradeoff between permeability and selectivity", Chem. Mater., 17, 6790-6796.

[40] Peng, F., Lu, L., Sun, H., Wang, Y, Wu, H. ve Jiang, Z.(2006). "Correlations between free volume characteristics and pervaporation permeability of novel PVA-GPTMS hybrid membranes", Journal of Membrane Science, 275, 97-104.

[41] Freeman B. D., Merkel, T. C., Spontak, R. J. ve Pinnau, I.(2002). "High ultrapermeable reserve-selective nanocomposite membranes", Science, 296, 519-522.

[42] Freeman, B. D.(2005). "Novel nanocomposite membrane structures for $H_2$ seperations", Final Technical Progress Report Prepared For Department Of Energy., 2, 20-70.

[43] Patel, N. P., Zielinski, J. M., Samseth, J. R. ve Spontak, J.(2004). "Effects of pressure and nanoparticle functionality on $CO_2$-selective nanocomposites derived from crosslinked poly(ethylene- glycol)", Macromol. Chem. Phys., 205, 2409-2419.

[44] Pennline, H.W., Shekhawat, D. ve Luebke, D. R.(2003). "A review of carbon dioxide selective Membranes", U. S. Department Of Energy.

[45] Sadakata M., Okui T. ve Saito, Y.(1995). "Gas permeation of porous organic/inorganic hybrid membranes", J. Sol-Gel Sci. Technol., 5, 127-134.

[46] Car, A., Stropnik, C., Yav, W. ve Peinemann, K.(2007). "Pebax®/polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO2 separation: Performance with mixed gases", Seperation Purification Technology, 62, 110-117.

[47] Vu, D.Q., Koros, W.C. ve Miller, S.J. (2003). "Effect of Condensable İmpurity in CO2/CH4 Gas Feeds on Performance of Mixed Matrix Membranes Using Carbon Molecular Sieves", Journal of Membrane Science, 221,233-239.

[48] Lunxi Li, Jianfeng Yao, Xiaojing Wang, Yi-Bing Cheng ve Huanting Wang.(2014). "ZIF-11/Polybenzimidazole Composite Membrane with Improved Hydrogen Separation Performance", Journal of Applied Polymer Science, 131, 41-56.

[49] Yang, T. ve Chung, T.,S, (2012), ""High performance ZIF-8/PBI nano-composite membranes for high temperature hydrogen separation consisting of carbon monoxide and water vapor", International Journal of Hydrogen Energy, 38, 229- 239.

[50] Sorribas, S., Zornoza, B., Téllez, C. ve Coronas, J.(2014). "Mixed matrix membranes comprising silica-(ZIF-8) core–shell spheres with ordered meso–micro porosity for natural-and bio-gas upgrading", Journal of membrane Science,452,184-192.

[51] Basu, S., Khan, A.L., Cano-Odena, A., Liu, C. ve Vankelecom, I.F.J.(2010)."Membrane-based technologies for biogas separations", Chem.Soc.Rev,39,750–768.

[52] Merkel, T.C, Zhou, M. ve Baker, RW.(2012). "Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant.", J Membr Sci,389,441-50.

[53] Bernardo P, Drioli, E. ve Golemme G.(2012). "Membrane gas separation:a review/state of the art.", Ind Eng Chem Res,48,4638-63.

[54] Lee, A.L., Feldkirchner, H.L., Stern, S.A., Houde, A.Y., Gamez, J.P. ve Meyer, H.S., (1995). “Field- tests of membrane modules for these parathion of carbon-dioxide from low-quality natural gas”,GasSep.Purif,9,35–43.

[55] Stern, S.A. (1994). “Polymers for gas separations: the next decade”, J. Membr. Sci. ,94,1–65.

[56] Sivaniah, E.(2012). "Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation", Energy Environ. Sci. , 5, 8359–8369

[57] Brinda, L., Rajan, K.S. ve John Rayappan, B.B. (2012). "Synthesis and Characterization of MOF-199: A Potential Sensing Material". Journal of Applied Sciences, 12: 1778-1780.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER


**Adı Soyadı** :Gökçe Pınar HEKİMOĞLU

**Doğum Tarihi ve Yeri** :23.05.1988/Trabzon

**Yabancı Dili** :İngilizce

**E-posta** :chegokce@gmail.com


## ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Alan | Okul/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|---|---|---|---|
| Y. Lisans | Kimya Mühendisliği | Yıldız Teknik Üniversitesi | - |
| Lisans | Kimya | Karadeniz Teknik Üniversitesi | 2012 |
| Lise | Fen | Trabzon Lisesi(YDA) | 2006 |

## İŞ TECRÜBESİ

| Yıl | Firma/Kurum | Görevi |
|---|---|---|
| 2015- | Başkent Danışmanlık Eğitim Hiz. Tic. | Ruhsatlandırma Uzmanı |
| 2014-2015 | ÖZ-LEM Tekstil Gıda ve Deri San. | Laboratuar Uzmanı |
| 2011-2011 | Biofarma İlaç San. Tic. A.Ş | Stajyer |
| 2010-2010 | Tarım Bakanlığı Gıda Kontrol Laboratuarı | Stajyer |

**YAYINLARI**

**Bildiri**

1. Hekimoğlu, G. P.  Çelik, M. ve Deniz, S. (2015) "ENHANCEMENT of THE H2 SEPARATION of POLYBENZIMIDAZOLE(PBI) MIXED MATRİX MEMBRANES BY INCORPORATION of HYBRID ZIF-8 NANOCRYSTALS", EUROMEMBRANE 2015. Aachen. Germany. 8 Eylül 2015(Poster sunumu)

2. Hekimoğlu, G. P.  Çelik, M. ve  Deniz, S. (2015) "Polyimide/Ni-Doped MOF-5 Mixed Matrix Membranes: Fabrication and Effect of Ni-doping on Hydrogen and Carbon Dioxide Separation", EUROMEMBRANE 2015. Aachen. Germany. 8 Eylül 2015(Poster sunumu)

3. Hekimoğlu, G. P.  Deniz, S. (2016) "$H_2$ and $CO_2$ Separation Using Polyimide Mixed Matrix Membranes Prepared with Hybrid Zeolitic Imidazolate Framework-8", 3. International Conference on Recycling and Reuse, R&R2016. İstanbul. Türkiye. 28-30 Eylül 2016(Poster sunumu)