T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİBENZOKSAZOL (PBO) BAZLI KARIŞIK MATRİSLİ GAZ AYIRMA MEMBRANLARI SENTEZİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Emine Sedide SORUCUOĞLU

DANIŞMAN
Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2018

Bu çalışma, 9.11.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, 115Z392 numaralı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU'na, önerilerini ve yardımlarını göstermekten kaçınmayan değerli hocam Prof. Dr. İsmail BOZ'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını hiç esirgemeyen değerli arkadaşlarım Büşra KAYA'ya, Buse ÇOPUR'a, Ayşe Gizem KIRIKCI'ya ve İlke ILICAK'a teşekkür ederim.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 115Z392 numaralı projesi ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi destekleri ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Kasım 2018 Emine Sedide SORUCUOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xiv**
SUMMARY ..... **xvi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **5**
2.1. MEMBRAN GAZ AYIRMA UYGULAMALARI 5
2.2. MEMBRAN ESASLI AYIRMADA GAZ TAŞINIM MEKANİZMASI 8
2.3. POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI 10
2.4. POLİİMİDLER 18
2.4.1. Aromatik Poliimidler 19
2.5. METAL ORGANİK YAPI 21
2.6. ZEOLİTİK İMİDAZOLAT YAPI 23
2.6.1. Zeolitik İmidazolat Yapı-11 (ZIF-11) 27
2.7. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR 29
2.8. ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLENMİŞ POLİMERLER 33
3. MALZEME VE YÖNTEM **43**
3.1. MALZEMELER 43
3.2. ZIF-11 SENTEZİ 45
3.3. 6FDA-HAB POLİİMİD SENTEZİ 45
3.4. 6FDA-HAB/ZIF-11 KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI 47
3.5. 6FDA-HAB/ZIF-11 KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN ISIL YENİDEN DÜZENLENME İŞLEMİ 49
3.6. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER 51
3.6.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi 51
3.6.2. Elementel Analiz 51

3.6.3. X-Işını Kırınım Spektrometresi 52
3.6.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi 53
3.6.5. Termal Gravimetrik Analiz 54
3.6.6. Dinamik Işık Saçılımı 54
3.6.7. Yüzey Alanı Analizi 54
3.6.8. Taramalı Elektron Mikroskobu 55
3.6.9. Gaz Ayırma Analizi 56
3.6.9.1. Maskeleme işlemi *58*
3.6.9.2. Tek Gaz Geçirgenlik Analizi *59*
4. BULGULAR 61
4.1. ZIF-11 PARTİKÜLLERİNİN KARAKTERİZASYONU 61
4.1.1. ZIF-11 Partiküllerinin XRD Analiz Sonuçları 61
4.1.2. ZIF-11 Partiküllerinin FTIR Analiz Sonuçları 63
4.1.3. ZIF-11 Partiküllerinin TGA Sonuçları 63
4.1.4. ZIF-11 Partiküllerinin Partikül Boyut Analiz Sonuçları 64
4.1.5. ZIF-11 Partiküllerinin SEM Analiz Sonuçları 65
4.1.6. ZIF-11 Partiküllerinin BET Analiz Sonuçları 66
4.2. ZIF-11 KATKILI TR–6FDA-HAB POLİMER MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU 68
4.2.1. 6FDA-HAB Poliimidinin NMR Analiz Sonuçları 68
4.2.2. 6FDA-HAB Poliimidinin Elementel Analiz Sonuçları 69
4.2.3. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların XRD Analiz Sonuçları 70
4.2.4. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların FTIR Analiz Sonuçları 73
4.2.5. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların TGA Sonuçları 78
4.2.6. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların SEM Analiz Sonuçları 81
4.2.7. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların Gaz Geçirgenlik Sonuçları 84
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 94
KAYNAKLAR 100
ÖZGEÇMİŞ 108

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Membran esaslı ayırma prosesi. 5

Şekil 2.2: Moleküler elek, knudsen difüzyonu ve çözelti-difüzyon taşınım mekanizmaları [37].....9

Şekil 2.3: Camsı ve kauçuksu polimerlerin CO_2/CH_4 ayırma için 1991 yılındaki Robeson üst sınırı [7].....13

Şekil 2.4: Çözelti-difüzyon mekanizmasının şeması [32].....14

Şekil 2.5: Polimerik membranların CO_2/CH_4 ayırma için Robeson üst sınırı (1991 ve 2008) [25]. 18

Şekil 2.6: a) Siklik imid ve b) doğrusal imid fonksiyonel grubu. 18

Şekil 2.7: MOF yapısının şematik gösterimi [75]. 22

Şekil 2.8: İmidazolat ve silika bağlarının açıları (M = metal iyonu, Im = imidazolat) [87]. 24

Şekil 2.9: ZIF yapılarındaki farklı imidazolat-tipi bağlayıcılar [81]. 25

Şekil 2.10: Topolojisine göre gruplandırılmış ZIF moleküllerinin kristal yapıları [81]. 26

Şekil 2.11: ZIF-11 RHO kafes yapısının gösterimi [85]. 28

Şekil 2.12: Karışık matrisli membranların şematik diyagramı [100].....30

Şekil 2.13: Orto fonksiyonel gruplardan hazırlanan TR polimerler [22]. 34

Şekil 2.14: Poli(hidroksiamid)den PBO'ya ısıl yeniden düzenleme mekanizması (TR-β) [22]. 34

Şekil 2.15: Poli(hidroksiimid)den PBO'ya ısıl yeniden düzenleme mekanizması (TR-α) [a) imid halkalı orto konumlu hidroksil grup, b) karboksil-benzaksazol halkası, c) benzoksazol halkası] [17]. 36

Şekil 2.16: Literatürdeki çeşitli polimerik malzemelerin CO_2/CH_4 ayırma özellikleri [(●) TR polimerler, (■) PIM'lar, (♦) Perfloropolimerler, (▲) Poliimidler, (▭) Poli(RTIL)lar] [26]. 37

Şekil 2.17: Dönüşüm oranının fonksiyonu olarak işlem sıcaklığı ile grafiği [22]. 40

Şekil 3.1: ZIF-11 sentezinin reaksiyon şeması [123]. 45

Şekil 3.2: 6FDA-HAB poliimidi reaksiyon şeması [127]. 46

Şekil 3.3: 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların hazırlanma prosedürü. 48

Şekil 3.4: Isıl yeniden düzenleme ile elde edilen TR-PBO [124, 127]. 50

Şekil 3.5: Gaz ayırma sisteminin şematik gösterimi. 57

Şekil 3.6: Membran hücresinin görüntüsü. 58

Şekil 3.7: Maskelenmiş membran görüntüsü. 59

Şekil 4.1: ZIF-11 partiküllerinin XRD grafiği. 62

Şekil 4.2: ZIF-11 partiküllerinin FTIR spektrumu. 63

Şekil 4.3: ZIF-11 partiküllerinin TGA eğrisi. 64

Şekil 4.4: ZIF-11 partiküllerinin boyut dağılım grafiği. 65

Şekil 4.5: ZIF-11 partiküllerinin SEM görüntüsü. 66

Şekil 4.6: ZIF-11 partiküllerinin 77 K'de azot izotermi. 67

Şekil 4.7: 6FDA-HAB poliimidinin ^{1}H-NMR spektrumu. 69

Şekil 4.8: 6FDA-HAB membranının 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerdeki XRD grafikleri. 71

Şekil 4.9: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların XRD grafikleri. 71

Şekil 4.10: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların XRD grafikleri. 72

Şekil 4.11: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların XRD grafikleri. 72

Şekil 4.12: 6FDA-HAB poliimidinin toz numunesinin ATR-FTIR spektrumu. 73

Şekil 4.13: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların ATR-FTIR spektrası. 74

Şekil 4.14: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların ATR-FTIR spektrası. 76

Şekil 4.15: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların ATR-FTIR spektrası. 76

Şekil 4.16: 6FDA-HAB membranının 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerdeki ATR-FTIR spektrası. 77

Şekil 4.17: % 30 ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranların 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerdeki ATR-FTIR spektrası. 78

Şekil 4.18: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA eğrileri. 80

Şekil 4.19: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA eğrileri. 80

Şekil 4.20: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA eğrileri. 81

Şekil 4.21: 200 °C'de ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranın farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 83

Şekil 4.22: 350 °C'de ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranın farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 83

Şekil 4.23: 400 °C'de ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranın farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 84

Şekil 4.24: 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının H_2, CH_4 ve CO_2 gaz taşınım özellikleri. 91

Şekil 4.25: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin H_2, CH_4 ve CO_2 gaz taşınım özellikleri. 91

Şekil 4.26: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin H_2, CH_4 ve CO_2 gaz taşınım özellikleri. 92

Şekil 4.27: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin H_2, CH_4 ve CO_2 gaz taşınım özellikleri. 92

Şekil 4.28: 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin H_2 gazı geçirgenlik ve H_2/CH_4 seçicilik sonuçlarına göre Robeson eğrilerindeki konumları. 93

Şekil 4.29: 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin CO_2 gazı geçirgenlik ve CO_2/CH_4 seçicilik sonuçlarına göre Robeson eğrilerindeki konumları. 93

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Endüstriyel olarak membran esaslı gaz ayırmada kullanılan önemli kauçuksu ve camsı polimerler [28]. 12

Tablo 3.1: ZIF-11 sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri. 43

Tablo 3.2: Polimer sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri. 44

Tablo 3.3: ZIF-11 sentezinde kullanılan kimyasalların mol oranları. 45

Tablo 4.1: CCDC-602545'den alınan karakteristik XRD pikleri ile sentezlenen ZIF-11 piklerinin karşılaştırılması. 62

Tablo 4.2: RHO yapısındaki ZIF-11 partiküllerinin yüzey alanı değeri. 67

Tablo 4.3: 6FDA-HAB poliimidine ait elementel analiz sonuçları. 70

Tablo 4.4: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların 35 °C ve 4 bar basınç altındaki gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri. 90

Tablo 4.5: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların 35 °C ve 4 bar basınç altındaki gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri. 90

Tablo 4.6: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların 35 °C ve 4 bar basınç altındaki gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri. 90

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

A : Membran alanı
C : Gaz konsantrasyonu
D : Difüzyon katsayısı
d : Zincirler arası boşluk
l : Membran kalınlığı
N : Kararlı hal gaz akısı
n : Kırınım mertebesi
nm : Nanometre
P : Gaz geçirgenlik değeri
R : İdeal gaz sabiti
S : Çözünürlük katsayısı
T : Sıcaklık
$\mathbf{T_g}$: Camsı geçiş sıcaklığı
$\mathbf{T_{TR}}$: Isıl dönüşüm sıcaklığı
t : Kristalit boyutu
V : Hacim
$\mathbf{x_i}$: Beslemedeki i gazının konsantrasyonu
$\mathbf{y_i}$: Difüze olan i gazının konsantrasyonu
α : Seçicilik
α* : Ayırma faktörü
$\boldsymbol{\alpha_s}$: Alt akım basıncının zamana göre değişimi doğrusunun eğimi
$\boldsymbol{\alpha_l}$: Alt akımda zamanla meydana gelen sızıntının eğimi
µm : Mikrometre
Å : Angstrom
λ : Dalga boyu
°C : Celcius
ρ : Basınç
Δρ : Basınç farkı
θ : Yansıma açısı

Kısaltmalar	Açıklama
Ac	: Asetat
BET	: Brauner-Emmett-Teller
BIm	: Benzimidazol
CCDC	: Cambridge Crystallographic Data Center
CTC	: Yük transfer kompleksi
DLS	: Dinamik ışık saçılımı
DMSO	: Dimetil sülfoksit
FFV	: Fraksiyonel serbest hacim
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
HAB	: 3,3'-dihidroksibenzidin
Im	: İmidazol
KMM	: Karışık matrisli membran
MOF	: Metal organik yapı
NMP	: N-metil-2-pirolidon
NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
o-PA	: Orto fonksiyonel poliamid
o-PI	: Orto fonksiyonel poliimid
PBO	: Polibenzoksazol
PBOA	: Poli(benzoksazol-ko-amid)
PBOI	: Poli(benzoksazol-ko-imid)
PBI	: Polibenzimidazol
PBT	: Polibenzotiazol
PPL	: Polipirolon
RHO	: Rombik dodekahedron
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Scf	: Standart kübik fit
PI	: Poliimid
TGA	: Termogravimetrik analiz
TR	: Isıl olarak yeniden düzenlenme
TR-α	: Polihidroksiimidden türetilen TR polimer
TR-β	: Polihidroksiamidden türetilen TR polimer
ZIF	: Zeolitik imidazolat yapı
ZIF-11	: Zeolitik imidazolat yapı-11

XRD : X-ışını kırınım spektrometresi

6FDA : 4,4’-hekzafloroisopropiliden diftalik anhidrit

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİBENZOKSAZOL (PBO) BAZLI KARIŞIK MATRİSLİ GAZ AYIRMA MEMBRANLARI SENTEZİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Emine Sedide SORUCUOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Günümüzde doğal gaz prosesi, en büyük endüstriyel gaz ayırma uygulamasıdır. Her yıl, dünya genelinde doğal gaz tüketimi 110 trilyon scf (standart kübik fit)'in üzerindedir ve bu gazın tamamı, boru hattına girmeden önce kalite standardını karşılamak için arıtılması gerekmektedir. Karbondioksit, doğal gazın yaygın bir kirleticisidir ve boru hattı korozyonunu en aza indirgemek için < % 2 seviyesine kadar uzaklaştırılmalıdır. Karbondioksitin doğal gazdan ayrılması, doğal gazın enerji içeriğini artırarak ülkenin ekonomisine katkıda bulunduğu için önemli bir konudur. Membran gaz ayırma çoğunlukla CO_2'i uzaklaştırmak için kullanılır ve bu işlem için sadece % 5 pazar payına sahiptir. Ancak membran gaz ayırma teknolojisi hızla büyüyen bir alandır.

Bu çalışmanın polimerik membranlarla ilgili temel amacı, gaz ayırma uygulamaları için polimerlerin seçicilik ve geçirgenliğini artırmaktır. Bu nedenle, ısıl olarak yeniden düzenlenmiş (TR) polimer membranların ve karışık matrisli membranların (KMM) gaz ayırma performansları araştırılmıştır. Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler, yüksek serbest hacimli elemanlara ve rijit, mikro gözenekli yapıya bağlı olarak dar boşluk boyut dağılımlarına sahip yeni membran malzemelerine örnektir. TR polimer membranlar, yüksek ısıl ve kimyasal kararlılık, makul seçicilik ile olağanüstü gaz geçirgenliği, CO_2 kaynaklı plastizasyona karşı mükemmel direnç sergilemektedirler. TR polimer membranlar, CO_2/CH_4 gaz çifti için

Robeson'un üst sınırının çok üzerinde performans sergilemektedirler. KMM'ler, dolgu maddesi olarak yüksek ayırma özelliklerine sahip inorganik malzemeler ve sürekli faz olarak esnek ve kolay imal edilen polimerlerden oluşmaktadır.

Bu çalışmada karışık matrisli membranlar, sürekli faz olarak 6FDA-HAB poliimidi ve dolgu maddesi olarak zeolitik imidazolat yapı-11 (ZIF-11) kullanılarak hazırlanmıştır. 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'ler, 6FDA-HAB polimer çözeltisine ağırlıkça % 0-10-20-30 ZIF-11 yüklemeleri kullanılarak oluşturulmuştur. 6FDA-HAB poliimidi, 4,4'-hekzafloroisopropiliden diftalik anhidrit ve 3,3'-dihidroksibenzidinden iki-adımlı polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Ayrıca ZIF-11 kristalleri gözenekli dolgu maddesi olarak başarıyla elde edilmiştir. ZIF-11 yapısının incelenmesi için X-ray difraktometre (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), çoklu BET (Brauner-Emmett-Teller) yüzey analizi, fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), dinamik ışık saçılması (DLS) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri uygulanmıştır.

6FDA-HAB membranı ve 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'leri, farklı zaman ve sıcaklıklarda ısıl işlemlerle ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlara dönüştürülmüştür. Bu membranlar, 350 °C'de 1 saat ve 400 °C'de 20 dakika sürelerle ısıl olarak yeniden düzenlenmişlerdir. Karışık matrisli membranları karakterize etmek için XRD, SEM, FTIR ve TGA yöntemleri kullanılmıştır. Farklı ZIF-11 yüzdesine sahip 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin gaz ayırma performansı, 35 °C ve 4 bar'da araştırılmıştır. Karışık matrisli membranların H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlikleri ölçülmüş ve bu gaz çiftleri için ideal seçicilikleri belirlenmiştir.

Gaz ayırma ölçümleri sonucunda, ısıl siklizasyon ile elde edilen TR-α-PBO'nun gaz geçirgenlik değerleri H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için önemli ölçüde artarken seçicilik değerleri de kısmi olarak artmıştır. ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranların gaz geçirgenliği ve seçiciliği 6FDA-HAB membranına kıyasla artmıştır. KMM'lerde ZIF-11 katkısının artmasıyla gaz geçirgenliği ve seçiciliği artmıştır.

Elde edilen membranların, H_2/CH_4 seçiciliği için 2008 yılındaki Robeson eğrisinde üst sınırı geçtiği görülmüştür. Membranların CO_2/CH_4 seçiciliği için de 1991 yılındaki Robeson eğrisinde üst sınıra yaklaştığı gözlemlenmiştir.

Kasım 2018, 125 sayfa.

Anahtar kelimeler: Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler, polibenzoksazol, zeolitik imidazolat yapı-11, karışık matrisli membranlar, gaz ayırma.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLYBENZOXAZOLE (PBO)-BASED MIXED MATRIX GAS SEPARATION MEMBRANES

Emine Sedide SORUCUOĞLU

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Mehtap ŞAFAK BOROĞLU

Nowadays, the natural gas process is by far the largest industrial gas separation application. Every year, natural gas consumption worldwide is over 110 trillion scf (standard cubic feet) and all of this gas requires purification to meet quality standard before it enters the pipeline. Carbon dioxide is a common contaminant of natural gas and must be removed to a level of < 2 % to minimize corrosion of the pipeline. The separation of carbon dioxide from natural gas is a significant subject since it contributes to the economy of a country by increasing the energy content of the natural gas. Membrane gas separation is used mostly to remove CO_2 and has only 5 % market share for this operation. But membrane gas separation is a rapidly growing area of technology.

The main purpose of this study about polymeric membranes is to increase selectivity and permeability of polymers for gas separation applications. Therefore, gas separation performances of thermally rearranged (TR) polymer membranes and mixed matrix membranes (MMM) have been investigated. Thermally rearranged polymers are examples of novel membrane materials with high free volume elements and narrow cavity size distributions based on rigid and microporous structure. TR polymer membranes exhibit high thermal and chemical stability, extraordinary gas permeability with reasonable selectivity, excellent resistance to

CO_2-induced plasticization. TR polymer membranes exhibit performances well above Robeson's upper bound for the CO_2/CH_4 gas pair. MMMs are composed of inorganic materials with high separation properties as fillers and of polymers with flexible and easy fabrication as continuous phase.

In this study, mixed matrix membranes were prepared using 6FDA-HAB polyimide as continuous phase and zeolitic imidazolate framework-11 (ZIF-11) as filler. 6FDA-HAB/ZIF-11 MMMs were formed using 0-10-20-30 wt.% suspensions of ZIF-11 loadings in the 6FDA-HAB polymer solution. 6FDA-HAB polyimide was synthesized from 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphthalic anhydride and 3,3'-dihydroxybenzidine by a two-step polycondensation method. Also ZIF-11 crystals were successfully obtained as porous filler. X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), multipoint BET surface analysis, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS) and thermal gravimetric analysis (TGA) were performed to investigate the structure of ZIF-11.

6FDA-HAB membrane and 6FDA-HAB/ZIF-11 MMMs were converted to its corresponding thermally rearranged polymer membranes by thermal treatments at different times and temperatures. This membranes were thermally rearranged at 350 °C for 1 hour and at 400 °C for 20 minutes. XRD, SEM, FTIR and TGA were carried out to characterize mixed matrix membranes. Gas separation performance of 6FDA-HAB/ZIF-11 MMMs with different ZIF-11 percentages were investigated at 35 °C and 4 bar. The permeabilities of mixed matrix membranes for H_2, CH_4 and CO_2 gases were measured and the ideal selectivities for these gas pairs were determined.

As a result of gas separation measurements, the gas permeability values of TR-α-PBO obtained by thermal cyclization increased significantly for H_2, CH_4 and CO_2 gases while selectivity values were partially increased. The gas permeability and selectivity of the ZIF-11 loading mixed matrix membranes are increased compared to the 6FDA-HAB membrane. Gas permeability and selectivity increased with the increase of ZIF-11 loading in KMMs.

The obtained membranes were found to exceed the upper limit of the Robeson curve in 2008 for H_2/CH_4 selectivity. For the CO_2/CH_4 selectivity of the membranes, it was observed that the Robeson curve in 1991 approached the upper limit.

November 2018, 125 pages.

Keywords: Thermally rearranged polymers, polybenzoxazole, zeolitic imidazolate framework-11, mixed matrix membranes, gas separation.

1. GİRİŞ

Dünya genelinde doğal gaz tüketimi yılda 110 trilyon standart kübik fitin (3,1 trilyon metreküp) üzerinde olmakla birlikte doğal gaz prosesi en büyük endüstriyel gaz ayırma uygulamasıdır. Ham doğal gaz, rezervuar kaynağına bağlı olarak değişken bir bileşime sahiptir. Ham doğal gazda metan daima ana bileşendir ve % 75-90 oranında bulunmaktadır. Doğal gazda önemli miktarda etan, propan ve bütan gibi hafif hidrokarbonlar ve % 1-3 oranında ağır hidrokarbonlar vardır. Buna ek olarak; çeşitli konsantrasyonlarda su, karbondioksit, hidrojen sülfür, helyum ve azot vardır [1, 2].

Büyük boru hattı iletim ve dağıtım şirketleri tarafından belirlenen kalite standartlarını karşılamak için ham doğal gazın daha fazla arıtılmasına ihtiyaç vardır [3]. Ham doğal gazda bulunan karbondioksit, önemli bir kirleticidir ve boru hattı korozyonunu en aza indirgemek için < % 2 seviyesine kadar uzaklaştırılmalıdır [1]. CO_2'in uzaklaştırılması; doğal gazın enerji içeriğini (kalori değerini) artırmakta, boru hattı ve silindirler yoluyla taşınacak gaz hacmini azaltmakta, boru hattı ve ekipman korozyonunu azaltmaktadır. Ayrıca dünyadaki en önemli sera gazı olan CO_2'in uzaklaştırılması atmosferik kirliliğin kontrolüne direkt ve dolaylı katkıda bulunmaktadır. CO_2 için yaygın olarak kullanılan uzaklaştırma yöntemleri; kriyojenik damıtma, adsorpsiyon ve membran esaslı ayırmayı içermektedir [3].

Son yıllarda, daha fazla verimli enerji ve çevre dostu gaz ayırma tekniklerine duyulan ihtiyaç, membran esaslı gaz ayırma teknolojisine yönelik önemli araştırmalara yol açmıştır [3]. Geleneksel yöntemlere (kriyojenik destilasyon, absorpsiyon, adsorpsiyon ve diğer teknik işlemler gibi) kıyasla kendi doğal avantajlarından dolayı ayırma işlemlerinde membran tercihi daha cazip hale gelmiştir. Membran ile ayırma uygulamalarına olan ilgi, membran proseslerinin birçok endüstriyel uygulamada diğer rekabet ettiği teknolojilere göre teknik ve ekonomik açıdan üstün olduğu kanıtlandığından bu yana hızlı bir şekilde artmıştır [4, 5]. Günümüzde membran ayırma teknolojisi, ham doğal gaz bileşenlerinden CO_2'in uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

Membran ayırma teknolojisi; sürekli ayırma, düşük sermaye ve işletme maliyeti, yüksek enerji verimliliği, basit kurulum ve çalıştırma kolaylığı, düşük bakım gereksinimleri, yüksek proses esnekliği, çevre dostu olması gibi birçok önemli avantajlara sahiptir. Membran ile ayırma

proseslerinde katkı maddeleri gerekmez ve düşük enerji tüketimi nedeniyle diğer ayırma işlemlerine kıyasla daha ılımlı koşullarda ayırma gerçekleşmektedir. Ayrıca membran prosesinin diğer ayırma işlemlerine entegrasyonu kolaydır [4, 6, 7].

Gaz ayırma membranları için mevcut uygulamalar; havadan O_2 ve N_2 zenginleştirmesi, H_2 geri kazanımı, CO_2 yakalama, doğal gazın saflaştırılması ve atık akımlardan uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılmasıdır [8-10].

Gaz ayırma membranları genel olarak üç kategoriye ayrılabilir; polimerik, inorganik ve karışık matrisli membranlar [11]. Polimerik membranlar, düşük maliyeti ve kolay işlenebilirliğinden dolayı endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Polimerik membranlar, eş zamanlı olarak yüksek geçirgenlik ve yüksek seçicilik sergileyememektedirler. İnorganik membranlar; daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik, mükemmel kimyasal ve ısıl kararlılık sunmaktadırlar. Bunun yanı sıra, inorganik membranların imalat maliyeti fazla, işlenmesi zor ve mekanik mukavemeti düşüktür [12]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek ve membranların ayırma performansını artırmak için inorganik dolgu maddesinin polimer fazına dahil edilmesiyle karışık matrisli membranlar elde edilmiştir. Polimerlerin sahip olduğu mekanik ve ekonomik özellikleri ile inorganik malzemelerin yüksek ayırma özellikleri birleştirilerek elde edilen karışık matrisli membranlar ile Robeson eğrisinde üst sınırı geçmek hedeflenmiştir [13]. İnorganik dolgu maddesi ve polimer matrisin uygun kombinasyonu ile karışık matrisli membranlar, Robeson eğrisinde üst sınırı aşabilmektedirler [14]. Ayrıca karışık matrisli memranlar; yüksek ısıl kararlılık ve mekanik mukavemet, düşük enerji ihtiyacı, yüksek plastizasyon direnci özelliklerine sahiptirler [15].

Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler, mikro gözenekliliğe sahip yeni bir polimer malzemesi olarak dikkat çekmektedirler [16, 17]. TR polimerler, orto konumlu fonksiyonel gruplu aromatik poliimid veya orto konumlu fonksiyonel gruplu aromatik poliamid prekürsörden ısıl dönüşüm reaksiyonuyla hazırlanmaktadır. Orto konumlu fonksiyonel gruplar (-OH, -SH veya $–NH_2$) ile prekürsördeki karbonil grupları arasında moleküler içi kimyasal reaksiyon ile 300-450 °C'de azot atmosferi veya vakum altında ısıl olarak yeniden düzenleme gerçekleşerek daha rijit heterosiklik bir yapı elde edilmektedir [18]. Prekürsörlerin orto konumundaki fonksiyonel gruplara bağlı olarak ısıl işlem ile polibenzoksazol (PBO), polibenzotiazol (PBT), polibenzimidazol (PBI) veya polipirolon (PPL) oluşmaktadır [16, 17, 19, 20].

TR polimerler; yüksek serbest hacimli elemanlara, rijit ve mikro gözenekli yapıya, dar boşluk boyut dağılımlarına sahiptirler. Rijit yapıları sayesinde TR polimerler, olağanüstü kimyasal ve ısıl direnç göstermektedirler [16, 17]. TR polimerler ile hazırlanan membranlar; hızlı moleküler ve iyonik taşıma, üstün ayırma performansı sergilemektedirler [21].

TR polimer membranlar, boşluk boyutu ve boyut dağılımı ısıl işlemle ayarlanabilen olağandışı bir mikroyapıya bağlı olarak yüksek seçicilik ve geçirgenlik ile CO_2/CH_4 karışımları için mükemmel ayırma performansı sergilemektedirler [22]. TR polimer membranlar, yüksek CO_2 kısmi basınçları için plastizasyona karşı yüksek direnç göstermektedirler ve böylece doğal gazdan CO_2 uzaklaştırılması için cazip hale gelmektedirler [16].

TR polimer membranlardaki yüksek gaz geçirgenliğinin, ısıl düzenleme sırasında oluşan mikro gözeneklerin neden olduğu kanıtlanmıştır, ayrıca sahip olduğu rijit-çubuk yapısı ve kum saati şeklindeki boşluklar da yüksek seçicilik oluşturmaktadır [23, 24].

TR polimer membranlar, CO_2/CH_4 ayırması için 2008 Robeson eğrisinde üst sınırın çok üzerinde geçirgenlik/seçicilik kombinasyonlarına sahiptirler ve bu polimerler doğal gaz prosesi için bilinen en iyi malzemeler arasında bulunmaktadırlar. Geçirgenlik ve seçiciliğin, üst sınıra göre konumu polimer omurgasının doğasına bağlı olarak önemli ölçüde değişebilmekte ve bu polimerlerin ayırma özellikleri spesifik uygulamalar için ayarlanabilmektedir [25, 26].

Bu tez çalışmasında, 6FDA-HAB poliimidi ile ağırlıkça farklı dolgu oranlarında zeolitik imidazolat yapı-11 katkılı karışık matrisli membranlar ısıl olarak yeniden düzenlenerek TR polimer membranlar hazırlanmış ve gaz ayırma performansları araştırılmıştır. Isıl olarak yeniden düzenleme işlemi 300-450 °C aralığında gerçekleştiği için yüksek sıcaklığa dayanıklı zeolitik imidazolat yapı-11 dolgu maddesi olarak seçilmiştir. Tez çalışmasının deneysel aşamasında ilk olarak polimer matrisinde dağıtılmak üzere kullanılacak olan katkı malzemesi zeolitik imidazolat yapı-11 sentezlenmiştir. Sentezlenen ZIF-11'in partikül boyutu DLS ile tespit edilmiştir. ZIF-11'e ait karakterizasyon çalışmaları SEM, XRD, FTIR, TGA ve BET ile gerçekleştirilmiştir.

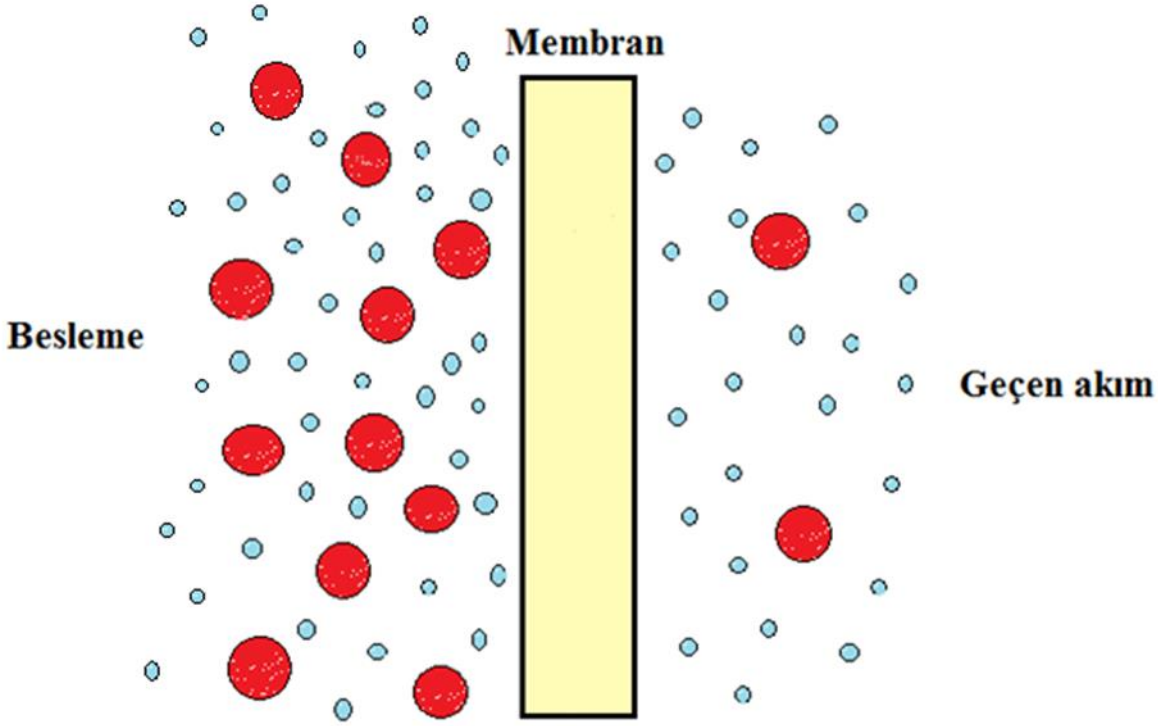
Sürekli faz olan polimer matris için 6FDA-HAB poliimidi seçilmiştir. Dağılmış faz olarak görev yapan ZIF-11 uygun yöntemler ile 6FDA-HAB poliimidine ağırlıkça % 0-10-20-30 dolgu oranlarında kullanılarak karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışık matrisli membranlara tüp fırında azot atmosferi altında 5 °C/dk artışla 350 °C'de 1 saat ve 400 °C'de

20 dakika olmak üzere ısıl yeniden düzenleme işlemi yapılarak TR-α polimer membranları elde edilmiştir. Elde edilen TR-α polimer membranların fiziksel, ısıl ve yapısal karakterizasyonları ise XRD, FTIR, TGA, SEM analizleri ile yapılmıştır. Hazırlanan membranların 35 °C'de ve 4 bar basınç altında H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik değerleri ölçülerek ve gazların birbirlerine göre ideal seçicilikleri hesaplanarak gaz ayırma performansları incelenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. MEMBRAN GAZ AYIRMA UYGULAMALARI

Membranlar, seçici bir özellik göstererek ayırma ve taşınma uygulamalarının gerçekleştiği yarı geçirgen bariyer olarak tanımlanmaktadırlar. Membran, çeşitli sürücü kuvvetlerin etkisiyle diferansiyel taşınmanın gerçekleştiği iki faz arasında ince bir bariyerdir. Sürücü kuvvet; basınç, sıcaklık, konsantrasyon, elektrik potansiyel ve kimyasal potansiyel farkının biri veya birkaçı olabilmektedir [27]. Şekil 2.1'de membran esaslı ayırma prosesi verilmektedir.



Şekil 2.1: Membran esaslı ayırma prosesi.

Verimli enerji teknolojisine olan ilgi arttıkça ayırma işlemlerinde membran malzemesi dikkat çekerek hızlı bir büyüme göstermektedir. Membran bilimi ve teknolojisi bugün bazı önemli küresel sorunları çözmekte, sürdürülebilir endüstriyel büyüme için gerekli yeni endüstriyel süreçleri geliştirmede güçlü araçlar olarak kabul edilmektedir [28].

Ayırma membranları, 1960'larda teknik merak nedeniyle ortaya çıkmıştır. Ticarileştirilmeye 1970'lerde başlanmış ve ardından 1980'de yoğun araştırma faaliyeti ile birlikte daha da önem

kazanmıştır [29]. 1980 yıllarında ilk olarak gaz ayırma membranları doğal gazdan CO_2 uzaklaştırılması amacıyla ticarileştirilmiştir [30]. 1980'lerden beri gaz ayırma membranları; havadan O_2 ve N_2 zenginleştirmesi, CO_2 yakalama, doğal gazın saflaştırılması, hidrojen geri kazanımı ve atık akımlardan uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması gibi birçok ayırma alanında kullanılmaya başlanmıştır [9, 31]. Bunun yanı sıra membranlar, ham gazdan daha ağır hidrokarbonların çıkarılması ve geri kazanımında da kullanılmaktadır [2]. Ancak uygulamalarda karşılaşılan zorlu koşullar altında özelliklerini uzun süre koruyabilen daha iyi ve daha sağlam membran malzemeleri üretmek için araştırmaya halen ihtiyaç duyulmaktadır [6]. Membran malzemeleri iyileştirilmeye devam edildikçe mevcut teknoloji uygulamalarında ve diğer uygulamalarda yaygın şekilde kullanılacaktır.

Membran esaslı gaz ayırma prosesinin avantajları aşağıda belirtilmiştir:

- Çalışma ve montajının kolaylığı.
- Ilımlı şartlar altında fizibilite, kriyojenik damıtmadaki aşırı koşullardan ziyade daha düşük basınç ve ortam sıcaklığında gerçekleşmektedir.
- Elektrik ve yakıt tüketiminde büyük azalma.
- Absorpsiyon prosesinde aşındırıcı ve kirletici amin çözücülerine kıyasla ekstra bir madde gerektirmez.
- Kısmen veya tamamen retentat / permeat geri dönüşümü ile sürekli çalışma modu.
- Gelişmiş ekonominin sağlanması ve istenilen saflık seviyelerine ulaşmak için etkili hibrid prosesleri oluşturmak için diğer ayırma birimleri ile entegrasyon imkânı.
- Belirli bir ayırma prosesine uyum sağlamak için uyarlanabilir.
- Düşük sermaye ve işletme maliyeti [11, 32].

Membran esaslı gaz ayırma; karışımı oluşturan bileşenlerden bir veya birkaçını şekil veya boyutlarına göre membrandan seçici olarak geçirerek karışımdan ayırmayı içermektedir [8]. Kısacası membran, yapı ve boyutlarına göre bileşenleri karışımlardan ayıran ara fazdır. Gaz ayırma için ideal bir membran malzemesi; yüksek gaz geçirgenliği, yüksek seçicilik, iyi mekanik özellikler, yüksek ısıl kararlılık, kimyasallara, plastizasyona ve termo-oksidasyona karşı mükemmel dayanıklılığa sahip olmalıdır. Diğer kriterler ise kararlı, ince, düşük maliyetli membranlar oluşturma kabiliyeti, düşük kirlilik eğilimleri, çalışma ortamıyla iyi uyumluluk

özelliklerini içermektedir [33]. Yüksek geçirgenlik değerlerini elde etmek için seçici katmanlı gaz ayırma membranları çok ince olmalıdır [34].

Bir membranın geçirgenliği ve seçiciliği gaz ayırma uygulamasının ekonomisini etkilemektedir. Geçirgenlik, herhangi bir bileşenin membran boyunca difüz etme oranıdır. Seçicilik, bir membranın belirli bir ayırmayı gerçekleştirme kabiliyetidir. Seçicilik, yüksek geri kazanımlarda yüksek ürün saflığı elde etmek için önemli bir kriterdir. Daha seçici membranlar mevcut hale gelirse membran esaslı gaz ayırma büyük bir büyüme potansiyeli gösterecektir [28].

Bir membran, iki faz arasında seçici bariyer görevi görmektedir [4]. Membran; basınç, sıcaklık, konsantrasyon farkı gibi bir itici güç yardımıyla permeat olarak adlandırılan bazı bileşenlerin geçmesine izin verirken retentat olarak adlandırılan diğer bileşenlerin geçmesine izin vermez. Bileşenin, membranın besleme ve permeat tarafı arasında kısmi basınç farkı ne kadar yüksek olursa, difuz etme için itici güç o kadar yüksek olur [35]. Bir absorpsiyon prosesi ile kıyaslandığında bir membran prosesinin enerji isteği azdır, çünkü bir faz değişimine veya bir çözücünün yenilenmesine gerek yoktur. Membran teknolojisinin geliştirilmesiyle, alternatif bir ayırma işlemi önem kazanmıştır.

Yeterince ince ve kararlı yapı oluşturan tüm malzemeler membran olarak kullanılabilmektedir. Bu malzemeler; metalleri, camları, seramikleri, polimerleri ve moleküler tek tabakalı sıvıları içermektedir [35]. Bir membran homojen veya heterojen, simetrik veya asimetrik, yüklü veya yüksüz, yoğun veya gözenekli, katı veya sıvı olabilir. Membranlar, genellikle gözenek boyutuna veya ayırdıkları malzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılmaktadır [27].

Membranlar seçicilik özelliklerine göre genel olarak üç sınıfa ayrılırlar; a) gözenekli membranlar, b) yoğun membranlar, c) asimetrik membranlar.

Gözenekli membranlar; gözeneklerin birbirine bağlı olduğu, rijit, oldukça boşluklu bir yapıdadırlar. Gözenekli membranlarda ayırma prosesi esas olarak membranın geçirgenlik özelliği ve molekül boyutuna bağlıdır. Gözenekli bir membran yapı ve işlev olarak geleneksel bir filtreye benzerdir. Farklı boyutlara sahip moleküller gözenekli membranlarla etkili bir şekilde ayrılmaktadır. Ancak gaz ayırma için gözenekli membranlar düşük seçicilik göstermektedirler. Gözenekli membranlar; ortalama gözenek çapı, membran gözenekliliği ile karakterize edilmektedirler [27].

Yoğun membranlar; yüksek oranda seçicilik gösterirler, ancak gazların taşınma oranları genellikle düşüktür. Gözeneksiz yoğun membranların önemli bir özelliği, membrandaki çözünürlükleri önemli ölçüde farklı olan benzer boyuttaki bileşenleri bile ayırabilir olmasıdır. Yoğun membranlarda karışımı oluşturan bileşenlerin ayrılması membran içindeki difüzivite ve çözünürlük ile belirlenen geçirgenlik değerine bağlıdır. Bileşenlerin geçirgenliğini; membranın kimyasal doğası, membranın tipi ve kalınlığı faktörleri etkilemektedir [27].

Asimetrik membranlar yapısal olarak iki farklı tabakadan oluşmaktadır. Bunlardan biri ince, yoğun bir seçici yüzey tabakası ve diğeri ise fiziksel bir destek sağlamak için kalın, gözenekli bir matris katmanıdır. Ayırma işlemi ince yüzey tabakasında gerçekleşirken kalın alt tabaka ise mekanik destek işlevi görmektedir [27].

2.2. MEMBRAN ESASLI AYIRMADA GAZ TAŞINIM MEKANİZMASI

Gaz ayırma proseslerinde üst akım ve alt akım olmak üzere iki akım vardır. Bu iki akım arasındaki basınç farkı gaz ayırmada sürücü kuvvet olarak kullanılmaktadır. Gaz ayırma derecesi; membranın alanı, sıcaklık, basınç ve akış hızı olmak üzere ayırma koşullarındaki seçicilik ile belirlenmektedir [36].

Gaz taşınımı için altı tane ayırma mekanizması vardır:

1) Moleküler Difüzyon,

2) Knudsen Difüzyonu,

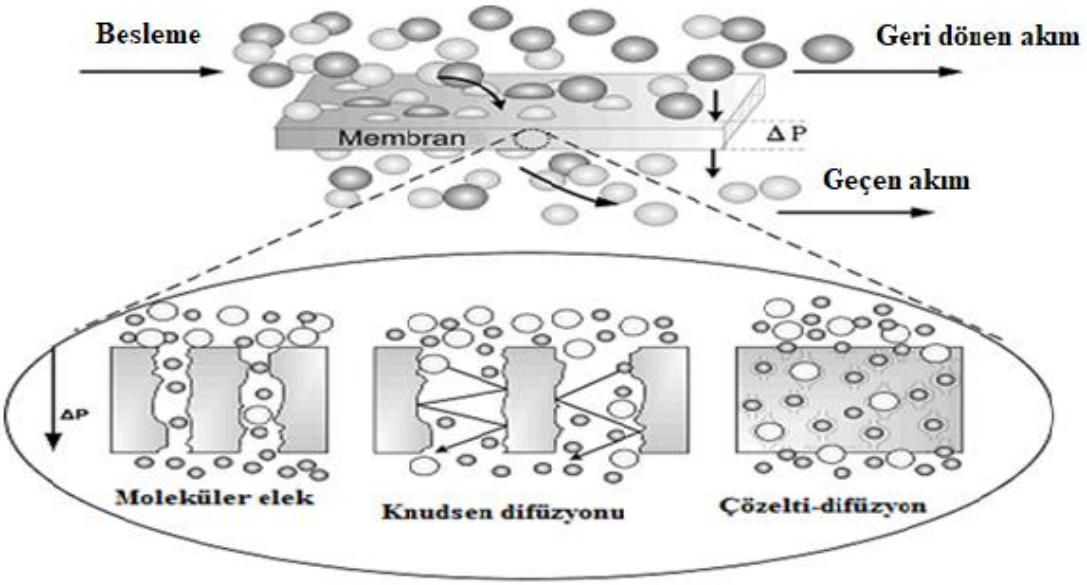
3) Yüzey Difüzyonu,

4) Kapiler Kondensasyon,

5) Moleküler Elek,

6) Çözelti-Difüzyon Mekanizması.

Genellikle membran esaslı gaz ayırmada Şekil 2.2'de gösterilen moleküler elek, knudsen difüzyonu ve çözelti-difüzyon taşınım mekanizmaları kullanılmaktadır.



Şekil 2.2: Moleküler elek, knudsen difüzyonu ve çözelti-difüzyon taşınım mekanizmaları [37].

1) Moleküler Difüzyon: Moleküler difüzyonda, membranın gözenek boyutuna kıyasla gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu daha küçüktür ve gaz moleküllerinin difüzyonu molekül-molekül çarpışması aracılığıyla gerçekleşmektedir. Moleküler difüzyondaki itici güç bileşim farkıdır. Bu gözenek düzenine bir basınç farkı uygulanırsa, Poiseuille denkleminde verildiği gibi laminer akış meydana gelmektedir. Bu gaz taşınım mekanizmasına genellikle Poiseuille akışı veya viskoz akış denilmektedir [4].

2) Knudsen Difüzyonu: Knudsen difüzyonu, gaz moleküllerinin ortalama serbest yolu membranın gözenek boyutundan daha büyük olduğunda gerçekleşmektedir. Ayrıca knudsen difüzyonu, gazların farklı moleküler ağırlığına sahip olması esasına dayanmakta ve tercihen daha hafif gaz moleküllerinin difüzyonuna izin vermektedir. Bu ayırma mekanizmasında gaz moleküllerinin gözenek duvarı ile çarpışmaları, moleküller arasındaki çarpışmalardan daha sık olmaktadır. Genellikle makro gözenekli ve mezo gözenekli membranlarda knudsen difüzyonu kullanılmaktadır [38, 39].

3) Yüzey Difüzyonu: Difüze olan gaz molekülleri membran yüzeyi için güçlü bir afinite sergilediğinde ve gözenek duvarları boyunca adsorbe olduğunda yüzey difüzyonu gerçekleşmektedir. Bu mekanizmada ayırma, difüze olan gaz moleküllerinin adsorpsiyon miktarlarındaki farklılıklardan dolayı meydana gelmektedir. Yüzey difüzyonu genellikle knudsen difüzyonu gibi diğer taşınım mekanizmalarıyla paralel olarak gerçekleşmektedir [40].

4) Kapiler Kondensasyon: Kapiler kondensasyon, gaz karışımındaki gazlardan birinin yoğunlaşabilir bir gaz olduğu yüzey akışının gerçekleştiği bir taşınım mekanizmasıdır. Mezo gözenekli ve küçük makro gözenekli membranlarda kritik bağıl basınçlarda membran gözenekleri yoğunlaştırılmış gaz ile tamamen doldurulmaktadır. Gözeneklerin her iki ucu arasındaki kapiler basınç farkıyla oluşan hidrodinamik akış vasıtasıyla gaz taşınımı gerçekleşmektedir. Teorik olarak yoğunlaşabilir gazın sıvı tabakasının oluşumu yoğunlaşmayan gazın akışını engelleyeceğinden kapiler kondensasyon, çok yüksek seçicilik elde etmek için kullanılmaktadır [4, 40].

5) Moleküler Elek Mekanizması: Moleküler elek mekanizması; gaz moleküllerinin gözenek boyutu ve şekli, gözenek duvarı ile gaz molekülleri arasındaki etkileşim gibi faktörlere son derece bağlıdır. Membranın gözeneklerinin boyutu ayrılacak gaz çiftlerinin molekül boyutları arasında olmalıdır. Küçük gaz moleküllerinin difüzyonu hızlı bir şekilde gerçekleşirken daha büyük gaz moleküllerinin difüzyonu engellenmektedir. Bu ayırma mekanizması, mikro gözenekli zeolit membranlarda ve karbon moleküler eleklerde kullanılmaktadır. Ayrıca uygun mekanik özelliklerinin olmaması, geniş membran yüzeyindeki zorluklar ve gaz akımında gözenekleri tıkayan yoğunlaşabilir yabancı maddeler ile kirlenme bu mekanizmadaki önemli sorunlardır [13, 41].

6) Çözelti-Difüzyon Mekanizması: Şu anda piyasada bulunan ve laboratuvarlarda incelenen polimerik membranların büyük çoğunluğu, çözelti-difüzyon mekanizmasına göre gaz ayırma yapmaktadırlar. Hız belirleme parametresi olarak görülen geçirgenlik katsayısı, bir çözünürlük katsayısının ve bir difüzyon katsayısının çarpımı ile ifade edilmektedir [41].

Çözelti-difüzyon mekanizması üç aşamadan oluşmaktadır:

1) Membran yüzeyinin sınırında absorpsiyon veya adsorpsiyon,

2) Membran boyunca gerçekleşen difüzyon,

3) Membranın diğer yüzeyinde desorpsiyon veya buharlaşma [27, 42].

2.3. POLİMERİK GAZ AYIRMA MEMBRANLARI

Polimerik membranlar, çeşitli endüstriyel gaz ayırma uygulamaları için yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Gaz ayırma uygulamalarında polimerik membran; yüksek enerji

verimliliği, iyi mekanik kararlılık, düşük üretim maliyeti, yüksek basınçlarda kararlılık, işlenebilme kolaylığı gibi avantajlara sahip olması nedeniyle hızla büyümektedir [15, 19, 43]. Polimerik gaz ayırma membranları, yüksek geçirgenliğe ve yüksek seçiciliğe sahip olmalıdır. Genellikle yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip polimerik malzeme tercih edilmektedir [44].

Polimerik membranlar, çeşitli gaz karışımlarının ayrılması için kullanılabilmesine rağmen büyük endüstriyel uygulamalarda sadece aşağıdaki ayırma prosesleri için kullanılmaktadır:

- Hava ayırma (azot veya oksijen bakımından zenginleştirilmiş hava elde edilmesi),
- Hidrojen ayırma (rafinerilerde ve petrokimya endüstrisinde H_2/N_2, H_2/CH_4 ve H_2/CO karışımlarının ayrılması),
- CO_2/CH_4 karışımlarının ayrılması (doğal gaz saflaştırılması) ve CO_2/N_2 karışımlarının ayrılması (baca gazı vb.),
- Buhar/gaz ayırma,
- Havadan azot elde etme (O_2/N_2),
- CO_2 yakalama [45, 46].

Gaz ayırma uygulamalarında kullanılan polimerik membranlar amorf yapıdadırlar. Amorf polimerler bulundukları sıcaklığa göre kauçuksu veya camsı haldedirler. Polimerlerin camsı halden kauçuksu hale geçtiği ve malzemenin zincir özelliklerinin değiştiği bir camsı geçiş sıcaklığı vardır. T_g'nin altında polimer zincirleri düşük hareket kabiliyetine sahiptirler, sadece sınırlı segmental hareketler gerçekleştirebilirler. T_g'nin üstünde polimer zincirleri daha hareketlidir. T_g'nin altındaki polimerler camsı polimerler olarak adlandırılır, katı ve rijit yapıdadırlar. T_g'nin üstündeki polimerler ise kauçuksu polimerler olarak adlandırılır, yumuşak ve esnek yapıdadırlar [36].

Camsı polimerler gaz ayırma proseslerinde yüksek seçicilik sergilemekle birlikte düşük geçirgenlik göstermektedirler. Kauçuksu polimerler ise yüksek geçirgenlik özelliğine sahip olmasının yanı sıra düşük seçicilik sergilemektedirler [3]. Gaz ayırma membranları için yüksek seçicilik kapasitesine sahip camsı polimerler en yaygın şekilde kullanılmaktadır [47]. Tablo 2.1'de membran esaslı gaz ayırma uygulamalarında endüstriyel olarak kullanılan önemli kauçuksu ve camsı polimerler belirtilmektedir.

Tablo 2.1: Endüstriyel olarak membran esaslı gaz ayırmada kullanılan önemli kauçuksu ve camsı polimerler [28].

Kauçuksu Polimerler	**Camsı Polimerler**
Poli(dimetilsiloksan)	Selüloz asetat
Etilen oksit/propilen oksit - amid kopolimerleri	Polikarbonat
	Poliimid
	Polisülfon
	Poli(fenilen oksit)
	Poli(perfloro dioksoller)

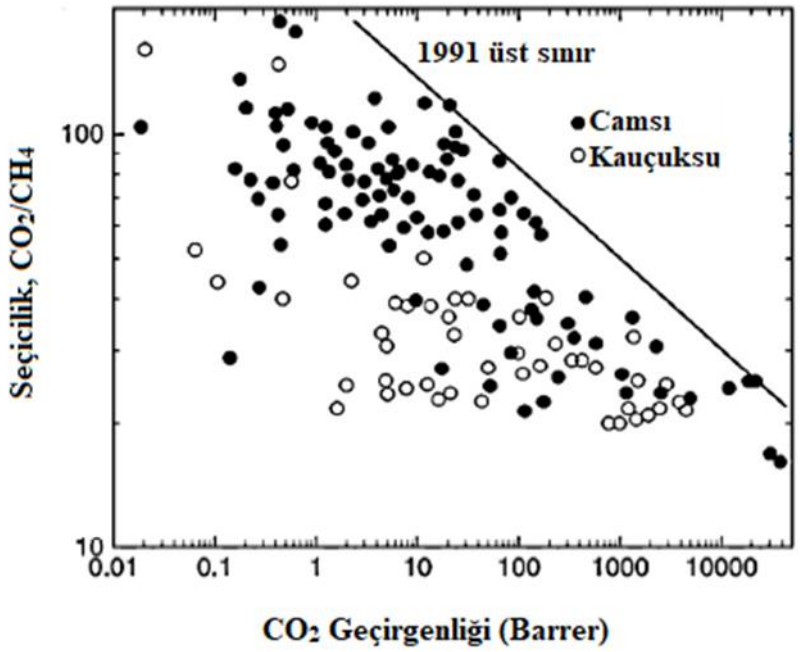
Polimerik membranların gaz geçirgenlik özelliklerini etkileyen en önemli iki özelliği, zincir hareketliliği ve serbest hacmidir. Camsı polimerlerde düşük zincir hareketliliği, kısıtlı segmental hareketler gaz moleküllerinin membran boyunca geçirgenliğini azaltırken seçiciliğini artırmaktadır. Camsı polimerler içerisinde gaz moleküllerinin taşınması serbest hacim aracılığıyla, yani polimer zincirleri arasındaki boşluklar boyunca gerçekleşmektedir. Polimer zincirine rijit ve hacimli grupların eklenmesi zincir sertliğini artırmaktadır. Artan zincir sertliği, zincir paketleme yoğunluğunu azaltarak yüksek serbest hacmin oluşmasını sağlamaktadır. Yüksek serbest hacim de daha yüksek geçirgenliğe sebep olmaktadır. Amaç polimerik membranın seçicilik ve geçirgenlik değerlerini artırmaktır [41, 48].

Gaz ayırma polimerlerinde serbest hacim, polimer zincirlerinin segmentleri arasında moleküler taşınmaya yardımcı olan boşluk alanıdır. Serbest hacim, katı haldeki polimerlerde zincir paketlemedeki verimsizlikler ve polimer zincir segmentlerinin moleküler hareketi ile elde edilmektedir. Gaz geçirgenlik katsayıları, polimerin serbest hacmine bağlıdır [26].

Yüksek geçirgenliğe ve düşük seçiciliğe sahip kauçuksu polimerik membranlar için geçirgenlik ve seçicilik arasında genel bir çelişki vardır, ayrıca bu durum camsı polimerik membranlar için de geçerlidir. Robeson 1991'de üst sınır çizgisini önermiş, geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ilişkiyi grafikte göstermiştir [29, 36].

Şekil 2.3'de verilen Robeson eğrisi, membran malzemelerinin CO_2 geçirgenliğine karşı çizilen saf gaz geçirgenlik oranından elde edilen CO_2/CH_4 seçiciliğini göstermektedir. Belli bir CO_2 geçirgenliğinde en seçici polimerleri birbirine bağlayan çizgiye üst sınır denilmektedir.

Robeson eğrisine bakıldığında camsı polimerik membranların yüksek seçicilik ve düşük geçirgenlik gösterirken kauçuksu polimerik membranların yüksek geçirgenlik ve düşük seçicilik özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Genellikle camsı polimerik membranlar, CO_2'nin uzaklaştırılması için tercih edilmektedir. Çünkü camsı polimerik membranlarda nüfuz eden bileşenlerin molekül boyutlarındaki farklılık gaz karışımının ayrılmasına yardımcı olur ve CO_2/CH_4 ile karşılaştırıldığında düşük moleküler boyuta sahiptir [36].



Şekil 2.3: Camsı ve kauçuksu polimerlerin CO_2/CH_4 ayırma için 1991 yılındaki Robeson üst sınırı [7].

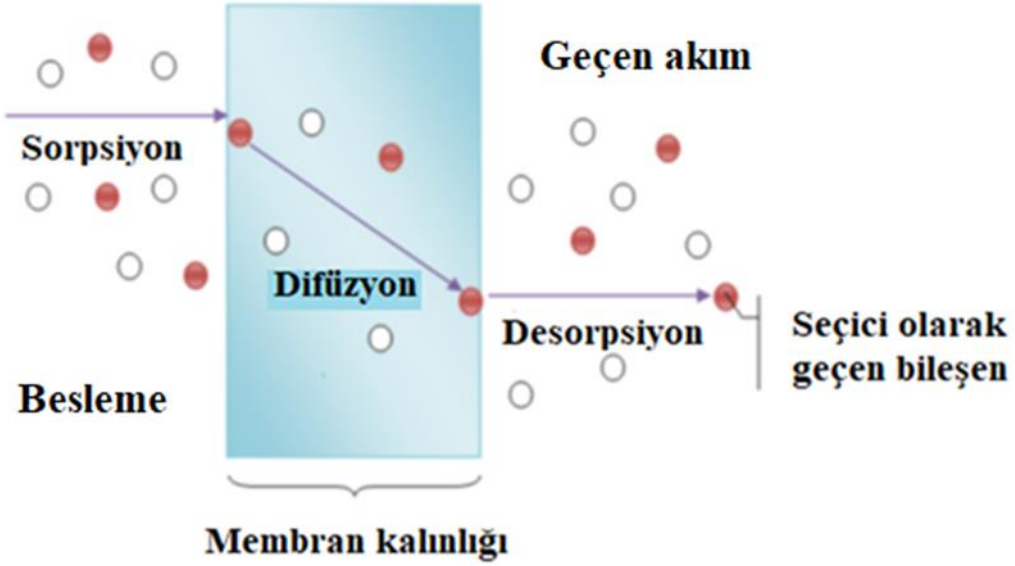
Gazların polimerik membrandan taşınması genellikle bir çözelti-difüzyon mekanizması ile gerçekleşmektedir [5, 10, 49]. Şu anda piyasada bulunan polimerik membranlar, çözelti-difüzyon mekanizmasına göre çalışmaktadırlar. Gaz ayırma uygulamalarında kullanılan membranların önemli özelliği, farklı bileşenlerin geçirgenliğini kontrol etme kabiliyetidir [27]. Çözelti-difüzyon mekanizmasının şeması Şekil 2.4'de verilmektedir.

Çözelti-difüzyon mekanizması;

1) Gaz moleküllerinin bir ara yüzeyde membran tarafından absorplandığı,

2) Membrandan serbest hacim ile difüzyon yoluyla taşındığı ve

3) Diğer ara yüzeyde desorbe edildiği aşamalardan oluşmaktadır.



Şekil 2.4: Çözelti-difüzyon mekanizmasının şeması [32].

Çözelti-difüzyon modeline göre gaz moleküllerinin polimerik membran içerisinde geçirgenliği, difüzyon ve çözünürlük katsayısı ile kontrol edilmektedir. Difüzyon, polimerin serbest hacmi boyunca geçen gaz moleküllerinin hareketliliğinin bir ölçümüdür. Çözünürlük ise, sorpsiyon tutma oranına eşittir. Genellikle gazın moleküler boyutundaki artışla difüzyon katsayısı azalmakta ve çözünürlük katsayısı artmaktadır [44, 50].

Membran performansı çoğunlukla gaz verimi ve ayırma verimliliği ile karakterize edilirken bu özellikler geçirgenlik katsayısı ve seçicilik ile ifade edilmektedir [26].

Bir membrandan geçen saf bir gaz için gaz geçirgenliği P_A, membrandaki basınç farkı ρ_2-ρ_1 ve kalınlıkla normalize edilmiş kararlı hal gaz akısı N_A ile tanımlanmaktadır:

$$P_A = \frac{N_A\, l}{\rho_2 - \rho_1} \tag{2.1}$$

denklemde l membran kalınlığıdır, ρ_2 yukarı akış basıncı ve ρ_1 aşağı akış basıncıdır. l ve $\Delta\rho$'ye bağlı olan akıdan farklı olarak P_A, membran kalınlığı ve $\Delta\rho$ üzerindeki akıya çok daha az bağlıdır. Membran içinden nüfuz eden gaz karışımları için $\Delta\rho$ ilgili bileşenin kısmi basınç farkıdır.

Gaz geçirgenlik katsayısı, bir gazın difüzyon katsayısı D_A ile çözünürlük katsayısı S_A'nın çarpımı şeklinde yazılmaktadır:

$$P_A = D_A S_A \tag{2.2}$$

Difüzyon katsayısı genel olarak cm^2/sn cinsinden ifade edilmekte ve çözünürlük katsayısı ise genellikle $cm^3(STP)/(cm^3$ polimer atm) veya $cm^3(STP)/(cm^3$ polimer cmHg) cinsinden ifade edilmektedir.

Geçirgenlik katsayısı, Barrer ile belirtilmektedir:

$$1\ Barrer = \frac{10^{-10}\ cm^3\ (STP)cm}{cm^2\ s\ cmHg} \tag{2.3}$$

Denklemdeki çözünürlük katsayısı (S_A), bir polimerdeki gaz konsantrasyonunun (C) ve polimerle bitişik olan gazın basıncına (ρ) oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$S_A = \frac{C}{\rho} \tag{2.4}$$

Polimerik membranın, bir gaz çiftini (örneğin A ve B) ayırma yeteneğini karakterize eden $\alpha_{A/B}$, ideal seçiciliğidir:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \tag{2.5}$$

Geçirgenlik gibi, ideal seçicilik de çoğu zaman bir polimerin malzeme özelliği olarak ele alınmaktadır.

Eşitlikler (2.2) ve (2.5) birleştirilerek geçirgenlik seçiciliği, çözünürlük ve difüzivite seçiciliğinin bir ürünü olarak yazılabilmektedir:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}\frac{S_A}{S_B} \tag{2.6}$$

Bir membranın belirli bir gaz karışımını ayırma kabiliyetinin diğer bir ölçüsü ayırma faktörü α*'dır. x_i beslemedeki *i* gazının konsantrasyonu ve y_i difüze olan *i* gazının konsantrasyonudur.

$$\alpha^*_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \tag{2.7}$$

$\alpha^*_{A/B}$ değeri, membran malzemeleri literatüründe daha az bildirilmektedir. Çünkü $\alpha_{A/B}$'den daha fazla çalışma koşullarına (yukarı akış basıncı, aşağı akış basıncı, besleme gazı bileşimi

gibi) bağlıdır. Bu nedenle ayırma faktörü, membran olarak kullanılan polimerin malzeme özelliği değildir. Bunun yanı sıra, yukarı akış basıncı aşağı akış basıncından çok daha büyük olduğunda ayırma faktörü ideal seçiciliğe eşit olur. Difüze olan A bileşeninin mol fraksiyonu y_A, A ve B bileşenlerinin akısı ile ilişkili olduğunu aşağıdaki gibi tanımlanarak gösterilmektedir:

$$y_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \tag{2.8}$$

Bileşen B için de benzer bir ilişki yazılmaktadır.

Eşitlik (2.7) ve geçirgenlik tanımı (2.1) kullanarak eşitlik (2.8)'de yazıldığında aşağıdaki ifade elde edilmektedir:

$$\alpha^*_{A/B} = \alpha_{A/B} \frac{\rho_2 - \rho_1 \left(\frac{y_A}{x_A}\right)}{\rho_2 - \rho_1 \left(\frac{y_B}{x_B}\right)} \tag{2.9}$$

Yukarı akış basıncı (ρ_2) aşağı akış basıncından (ρ_1) çok daha büyük olduğunda ayırma faktörü ideal seçiciliğe eşit olmaktadır:

$$\alpha^*_{A/B} = \alpha_{A/B} \tag{2.10}$$

Polimerik membranlarda verimli ayırma performansı için yüksek geçirgenlik ve yüksek seçicilik arzu edilmektedir. Yüksek geçirgenlik, ayırma işleminin gerçekleştiği gerekli membran alanı miktarının azalmasına neden olmakta ve böylece sermaye maliyetini düşürmektedir. Yüksek seçicilik, daha yüksek saflıktaki ürün oluşmasını sağlamaktadır [51].

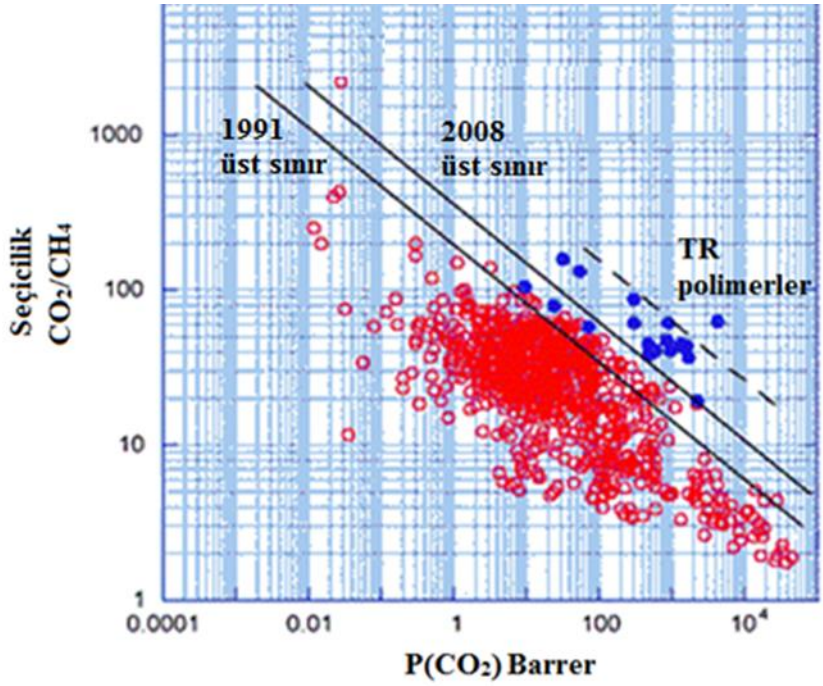
Difüzyon katsayısı üzerinde molekül boyutu belirgin bir etkiye sahiptir. Molekül boyutu büyük olan gazlar düşük difüzyon katsayılarına sahiptirler. Çünkü büyük moleküller, küçük moleküllere göre polimer zincirlerinin segmentleriyle daha fazla etkileşime girmektedirler. Dolayısıyla polimerik membranlarda küçük moleküllerin büyük moleküllere göre geçişi her zaman tercih edilmektedir. Difüzyon katsayıları aynı zamanda polimer zinciri esnekliğine ve polimer zincirleri arasındaki boşluklara bağlıdır. Polimerik membran camsı geçiş sıcaklığının altında rijit ve katıdır, polimer zincirleri sınırlı segmental hareket etmektedirler. Camsı polimerler, sert polimer omurgalarına sahiptir ve bu nedenle H_2 ve He gibi küçük moleküllerinin hızlı geçmesine izin verirken hidrokarbonlar gibi daha büyük moleküllerin membrandan geçişi yavaş gerçekleşmektedir. Camsı polimerlerde gaz moleküllerinin

difüzyonu, zincirler arası boşluklar aracılığıyla gerçekleştiği için geçirgenlik düşüktür ve bu da düşük difüzyon katsayısına neden olmaktadır. Polimerik membran camsı geçiş sıcaklığının üstünde ise polimer zincirlerinin segmentleri, zincir omurgası çevresinde hareket etmektedir, ayrıca polimerik malzeme yumuşak ve esnek yapıdadır. Bu esnek yapı gaz moleküllerinin difüzyonunu kolaylaştırarak geçirgenliğin yüksek olmasını sağlayarak difüzyon katsayısını artırmaktadır [49].

Gazların sorpsiyon katsayısı, moleküllerin yoğuşabilirlik özelliğine bağlıdır ve yoğuşabilirlik özelliğinin artmasıyla birlikte artmaktadır. Büyük molekül boyutu, sorpsiyon katsayısını artırmaktadır. Çünkü büyük moleküller genellikle küçük moleküllere göre daha iyi yoğuşabilmektedirler. Bununla birlikte, kauçuksu ve camsı polimerlerdeki sorpsiyon katsayıları arasındaki fark, difüzyon katsayıları arasındaki farka kıyasla çok daha azdır [49].

Polimerik membranlarda genellikle geçirgenlik ve seçicilik arasında bir çelişki var olup daha geçirgen polimerler daha az seçicidir ve bunun tersi de geçerlidir [51, 52]. Yüzlerce farklı polimerin deneysel verilerini karşılaştırarak Robeson 1991 yılında polimerik membranların geçirgenliğe karşı seçicilik grafiklerini çizmiş ve her gaz çifti (O_2/N_2, H_2/CH_4, CO_2/CH_4, H_2/N_2, He/CH_4, He/N_2, He/H_2, He/O_2, H_2/O_2) için bir üst sınır olduğunu göstermiştir [25]. Gaz çiftleri için elde edilen geçirgenlik ve seçicilik değerleri log P'ye karşı log α çizildiğinde üst sınır kavramı ortaya çıkmıştır. Bu üst sınırın eğimi, gaz çiftinin bileşenleri arasındaki moleküler çap farkıyla ilgilidir [29]. Ayırma özelliklerini iyileştirmek ve üst sınırı aşmak için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda 2008'de üst sınır yeniden çizilmiştir.

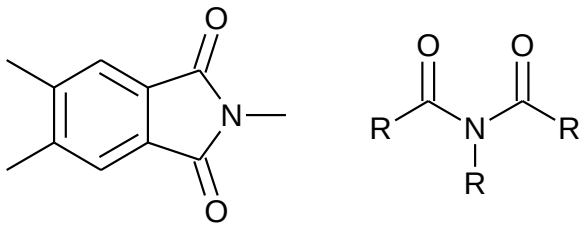
Şekil 2.5'de polimerik membranların CO_2 geçirgenliğine karşı CO_2/CH_4 seçiciliği ve geçirgenlik ile seçicilik ilişkisine bağlı olan üst sınır verilmektedir. Robeson, 1991'de çizilen CO_2 geçirgenliği ve CO_2/CH_4 seçiciliği arasındaki üst sınırı yeniden gözden geçirmiş ve 2008'de üst sınırı güncelleyerek ılımlı bir değişim gösterdiğini bildirmiştir. En dikkat çekici yeni çalışma ise ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerlerdir [53]. Ana zincirde benzoksazol-fenilen veya benzotiazol-fenilen yapıları içeren bu TR polimerlerin, istisnai CO_2/CH_4 ayırma yeteneğine sahip olduğu grafikte görülmektedir. Isıl işlem ile elde edilen TR polimerler, moleküler elek özelliği sergilemektedirler. Bu polimerler benzersiz gaz ayırma özelliği göstermektedirler [25].



Şekil 2.5: Polimerik membranların CO_2/CH_4 ayırma için Robeson üst sınırı (1991 ve 2008) [25].

2.4. POLİİMİDLER

Polimerik malzemelerin önemli sınıflarından olan poliimidler (PI), imid olarak adlandırılan $CO\text{-}NR_2$ fonksiyonel grubunu içermektedirler. Poliimidler, Şekil 2.6'da görüldüğü gibi imid grubunun yapısına bağlı olarak genellikle iki farklı yapıda bulunmaktadır. Bu yapıların birincisi, imid grubunun polimer zincirindeki bir siklik biriminin parçası olduğu bir heterosiklik yapıdır. İkincisi ise imid grubunun doğrusal zincirin bir parçası olduğu doğrusal bir yapıdır.



a) b)

Şekil 2.6: a) Siklik imid ve b) doğrusal imid fonksiyonel grubu.

Yüksek performanslı polimerlerden olan poliimidler; elektronik sanayi, uçak sanayi, uzay araştırması ve polimerik ayırma teknolojileri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Membran

teknolojisinde poliimid kullanımı, gaz ayırmada yüksek seçicilik, kimyasal ve ısıl kararlılık, mekanik direnç göstermesi nedeniyle umut vericidir [54].

Poliimidlerin endüstriyel açıdan önemli hale gelmesini sağlayan birçok olağanüstü özellikleri vardır. Poliimidler; mükemmel kimyasal, ısıl, mekanik ve dielektrik özellikleri sergilemektedirler [26, 55]. Üstün ısıl ve kimyasal kararlılık, yüksek mekanik mukavemet, düşük dielektrik sabiti ve ısıl genleşme katsayısı, uzun dayanıklılık, asimetrik yapılarda hazırlanma kolaylığı önemli özelliklerinden olarak poliimidi cazip hale getirmektedir [56]. Poliimidlerin yapısındaki azot atomunun çift olmayan elektronları ile karbonil grubunun π elektronları arasındaki n-π konjugasyonunun varlığı poliimidleri kimyasal maddelere ve neme karşı dirençli hale getirmektedir [57]. Ayrıca yüksek seçicilik özelliği ile poliimidler çok iyi gaz ayırma performansına sahiptirler [58].

Poliimidlerin yüksek düzenlilik ve yüksek rijitlik özellikleri; güçlü zincir-zincir etkileşimine, yüksek kristaliniteye, yüksek erime noktasına ve düşük çözünürlük gibi sonuçlara neden olmaktadır. Bu da poliimidlerin işlenmesini zor hale getirmektedir [59].

Günümüzde piyasada bulunan polimerik gaz ayırma membranlarından olan poliimidler camsı polimerlerdir. Camsı poliimidler, çok çeşitli diamin ve dianhidritten sentezlenebilen katı ve ısıl olarak kararlı polimerlerdir [60]. Poliimidler, yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g > 200 °C) sahiptir ve nispeten hidrofobik malzemelerdir [61].

2.4.1. Aromatik Poliimidler

İlk aromatik poliimid üretimi Marston Bogert tarafından 1908 yılında gerçekleştirilmiştir [62]. 1955 yılında yüksek molekül ağırlıklı aromatik poliimidler, piromellitik dianhidritin diaminler ile iki-adımlı polikondensasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Aromatik poliimidler; yüksek ısıl kararlılık, mekanik dayanım, kimyasal direnç göstermektedirler [63, 64]. Termo-oksidatif kararlılığa, yüksek radyasyon ve çözücü direncine, benzersiz elektrik özelliklerine sahip olması nedeniyle aromatik poliimidler önemli bir büyüme göstermiştir. Bunun yanı sıra, aromatik poliimidlerin ortak çözücülerde çözünürlüğü düşüktür ve yüksek erime sıcaklığına sahiptirler, dolayısıyla bu polimerlerin ticari olarak işlenmesi zor ve pahalıdır [65].

Aromatik poliimidler camsı yapıdadırlar. Camsı aromatik poliimidler; seçkin gaz seçicilikleri, mükemmel ısıl kararlılığı, iyi mekanik özellikleri ve üstün kimyasal direnç göstermeleri

nedeniyle en cazip ve umut verici gaz ayırma malzemeleri arasındadır. Gaz ayırma özellikleri, dianhidritler ve diaminler arasında çok sayıda kombinasyon yapılarak kolayca ayarlanabilmektedir. Ancak aromatik poliimid membranları düşük gaz geçirgenliğine sahiptirler, çünkü yüksek zincir paketleme ve düşük moleküler zincir hareketliliği moleküllerin difüzyonunu sınırlamaktadır [66].

Aromatik poliimidler; rijit zincirlere ve kuvvetli zincir-içi etkileşimlere sahiptirler, bu da zayıf çözünürlük ve yüksek erime sıcaklığına sahip polimerlere neden olmaktadır. Bu özellikler, oldukça simetrik ve polar grupların bir sonucudur. Güçlü etkileşimler, zincir-içi ve zincirler-arası yük transfer kompleksi (CTC) oluşumundan ve elektronik polarizasyondan kaynaklanmaktadır. CTC oluşumu ve elektronik polarizasyon, imidlerin güçlü elektron alıcı özellikleri ve amin segmentlerinin elektron verici özellikleri tarafından desteklenmektedir [65].

Son yıllarda poliimidlerin termo-oksidatif kararlılığını korurken, eriyik işleme veya çözelti dökme gibi geleneksel tekniklerle işlenmesini sağlamak için moleküler etkileşimlerini değiştirmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar üç önemli yapısal değişiklik içermektedir; omurgaya ısıl olarak kararlı fakat simetrik olmayan veya esnek bağlantıların dahil edilmesi, polimer zincirine büyük polar veya polar olmayan sarkık sübstitüentlerin sokulması, kopolimerizasyon yoluyla simetri ve yinelenmenin bozulması. Omurgaya -O-, -CH_2-, -SO_2- ve –C(CF_3)- gibi grupların dahil edilmesi, zincirlerin paketlenmesini engelleyen kıvrımları ortaya koymaktadır. Bu kıvrımlar, zincirler arası etkileşimleri azaltır ve çözünürlüğün artmasına yol açar [65].

Özellikle omurgasında simetrik olmayan gruplar içeren poliimidler için hacimli sübstitüentler, hem T_g hem de termo-oksidatif kararlılıkta belirgin bir artışa neden olurken poliimidin çözünürlüğünü de artırmaktadır. Hacimli ve asimetrik sübstitüentler, omurga simetrisini bozarak ve segmental hareketliliği kısıtlayarak poliimidin kristalinitesini ve zincir paketleme verimliliğini azaltmaktadırlar [67]. Bu etkilerin derecesi; sübstitüentlerin sayısına, boyutuna ve polaritesine bağlıdır [65].

Hekzafloroizopropiliden diftalik anhidrit (6FDA) bazlı poliimidler son yıllarda gaz ayırma membranları olarak araştırılmaktadır. Yüksek ortak çözücü çözünürlüğüne, iyi mekanik özelliklere ve aynı zamanda mükemmel CO_2/CH_4 seçiciliğine sahiplerdir [58, 61]. Yapıya C(CF_3) grubunun girmesi; polimer matrisindeki fraksiyonel serbest hacmi (FFV) artırma

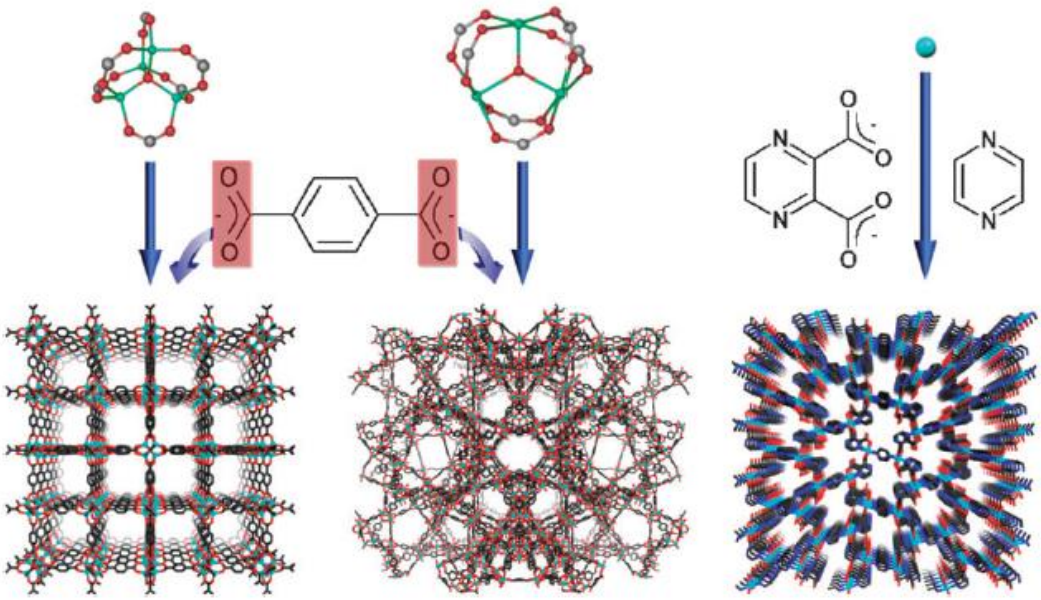
eğilimi göstererek yüksek verimlilik sağlar ve komşu fenil halkalarının burulma hareketini kısıtlar, böylelikle CO_2/CH_4 gaz çifti için yüksek seçicilik elde edilir [60, 68, 69]. Heksafloroizopropiliden (6F) grubu içeren monomer ile sentezlenerek elde edilen polimerlerin; aseton, tetrahidrofuran, amid ve fenolik çözücüler gibi ortak organik çözücüler içinde önemli oranda çözünürlüğü artmaktadır [70].

Polimerde $C(CF_3)$ grubunun bulunması, polimerin moleküllerini ayırmasını sağlayan zincir sertliğine neden olur. $C(CF_3)$ grubu, segmental hareketliliği azaltmakta ve zincir paketlemeyi sınırlamaktadır, dolayısıyla FFV'yi artırmaktadır [66, 71]. $C(CF_3)$ grubu, zincir paketlemenin engellenmesine bağlı olarak geçirgenliğin artmasına neden olur [67]. Sonuç olarak, $C(CF_3)$ grubu (6FDA) esaslı poliimidler yüksek seçicilik ve geçirgenlik sergilemektedirler [28, 64, 72, 73].

Poliimidler, özellikle $C(CF_3)$ esaslı poliimid membranlar, mükemmel CO_2/CH_4 ayırma özellikleri, ısıl, kimyasal ve mekanik kararlılık, ticari imalat prosesleri kullanılarak işlenebilirlik özelliklerine sahiptir. Bu avantajlarına rağmen, çapraz bağlama ile stabilize edilmedikçe yüksek basınç, yüksek CO_2 içeriği besleme koşullarında meydana gelebilecek plastizasyon, ayırma verimliliğini düşürür ve dolayısıyla seçicilik kaybına neden olur [47, 74].

2.5. METAL ORGANİK YAPI

Metal organik yapı (MOF), metal iyonları ve organik ligandlardan oluşan yeni bir inorganik-organik hibrid malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Şekil 2.7'de MOF yapısının şematik gösterimi verilmektedir. Metal iyonları ve organik ligandlar arasında güçlü kimyasal bağlar bulunmakta, kimyasal bağların sayesinde bir, iki veya üç boyutlu gözenekli yapılar oluşmaktadır. Bu kimyasal bağlar koordinasyon bağlarıdır ve koordinasyon bağlarının gücü nedeniyle MOF'lar geometrik ve kristalografik olarak iyi tanımlanmış kafes yapılardır. Birçok durumda bu yapılar dahil edilen misafir grupların uzaklaştırılmasına izin verecek kadar sağlamdır ve sonuçta daima gözenekli yapı elde edilmektedir [75].



Şekil 2.7: MOF yapısının şematik gösterimi [75].

MOF'lar ilgi çekici topolojileri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüşlerdir. Çeşitli metal iyonları ve organik bağlayıcıların bir araya gelerek bağ oluşturması şeklinde sentezlenen MOF'lar, yüksek porozite özelliği ile elde edilmektedir [75]. Gözenek boyutu, omurga boyutları farklı olan organik bağlayıcılar seçilerek ayarlanabilmektedir [76]. Yapısı ve gözenek boyutlarındaki çeşitliliğinin yanı sıra yüksek yüzey alanları ve adsorpsiyon yetenekleri MOF'ları cazip kılmaktadır [77].

Metal organik yapılar, yüksek yüzey alanına sahiptirler. Ayrıca kristal yapıları ve kimyasal bileşimleri ile oldukça esnek bir yapıya sahiptirler. MOF'ların bu özellikleri, seçilen organik bağlayıcılara fonksiyonel grupların bağlanmasını mümkün kılmakta ve bu sayede MOF'ların hem gözenek boyutunu hem de kimyasal özelliklerini değiştirilebilmektedir. MOF'lar, belirli gaz moleküllerini adsorbe edebilen ve depolayabilen tam boyutlu boşluklara sahiptirler. MOF'lar; ilaç taşıma, katalizör, CO_2 ve H_2 gibi gazların depolanması ve özellikle temiz enerji uygulamaları için gaz ayırma gibi birçok uygulama alanında ileri sürülmüştür [78, 79]. Ayrıca hidrojenli otomobiller için uygun hidrojen depoları oluşturmak amacıyla umut verici malzemelerdir.

Yüksek geçirgenlik ve seçiciliklerinden dolayı MOF ince filmleri, önemli imalat zorluklarına rağmen membran bazlı ayırmalarda oldukça ilgi görmektedir ve bu konudaki araştırmalara devam edilmektedir. MOF ince filmleri, H_2 saflaştırması için umut vaat eden adsorbanlardır.

H_2'nin diğer gazlardan ayrılması için küçük mikro gözenekli bir MOF, ideal bir membran materyali olarak kabul edilmektedir [80].

Sonuç olarak geniş yüzey alanları, ayarlanabilir gözenek boyutları ve kontrol edilebilir özellikleri, modifiye edilebilir olması ile MOF'lar, gaz ayırmada adsorban olarak umut verici adaylardandır. MOF'lar, adsorban olarak gaz ayırma ve saflaştırma gibi araştırma uygulamaları için idealdir [75].

2.6. ZEOLİTİK İMİDAZOLAT YAPI

En önemli ürünlerden biri olan alüminosilikat bazlı zeolitler, küresel ekonominin büyük bir bölümünü temsil etmektedir. Petrol arıtımında katalizör olarak kullanılan zeolitlerin ve deterjanlarda su yumuşatıcısı olarak kullanılan zeolitlerin değeri yılda 350 milyar dolar olarak tahmin edilmektedir. Zeolit kimyasında güncel hedef metal iyonları ve organik birimleri kafes yapısının ayrılmaz bir parçası haline getirebilmektir. Metal iyonlarının ve organik birimlerinin değişken olmasının verdiği esneklik ile zeolit, özelliklerini daha da geliştirerek yeni uygulamalar için anahtar olarak görülmektedir [81].

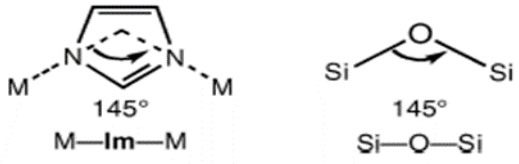
Zeolitler; üç boyutlu, alümino-silikat kafes yapılardan oluşmuş, kanal ve boşluklara sahip kristal yapılardır. Alüminyum atomu üç değerlikli olduğu için, tetrahedral yapısında silisyumun alüminyum ile değiştirilmesi durumunda negatif yük fazlalığı meydana gelir. Bu yük fazlalığı, negatif yüklerin yakınında bulunan katyonlarla telafi edilir, en yaygın olanlar Na^+ , K^+ , Ca^+ katyonlarıdır. Katyon sayısı, yapıdaki alüminyum atomlarının sayısıyla belirlenmektedir. Katyonların varlığı nedeniyle bu zeolitler polar adsorbanlardır. Su, amonyak, karbondioksit, azot ve aromatik hidrokarbonlar gibi moleküller, benzer moleküler ağırlıktaki kutupsuz türlerden daha kuvvetli adsorbe edilmektedir. Si/Al oranının yüksek olduğu zeolitler, hidrofobiktir ve adsorpsiyon esas olarak Van der Waals kuvvetleri tarafından yapılmaktadır [78]. Zeolitlerin gözenek sistemi birbirine bağlı boşluklar serisi halindedir. Zeolitin gözenek açıklığının büyüklüğü, gözeneği oluşturmak için gerekli tetrahedral sayısına ve gözenekte bulunan katyonların doğasına bağlıdır. Gözenek açıklığı, 3 ila 10 Å aralığında moleküler boyuttadır. Zeolit gözenekleri seçicilik özelliğine sahiptir [82].

Zeolitlerin özellikleri genel olarak aşağıda ifade edilmiştir:

- Yüksek yüzey alanı,

- Yüksek adsorpsiyon kapasitesi,
- Gözeneklerin moleküler boyutları (moleküler elek etkisi),
- Yüksek iyon değişim kapasitesi,
- Ayarlanabilir hidrofilite / hidrofobiklik,
- Yüksek termal ve hidrotermal kararlılık,
- Asitlik esaslılığı,
- Aktif bölgelerin elektronik özelliklerinin modülasyonu,
- Gözenek ağında çeşitli misafir moleküllerine ev sahipliği yapabilme [83].

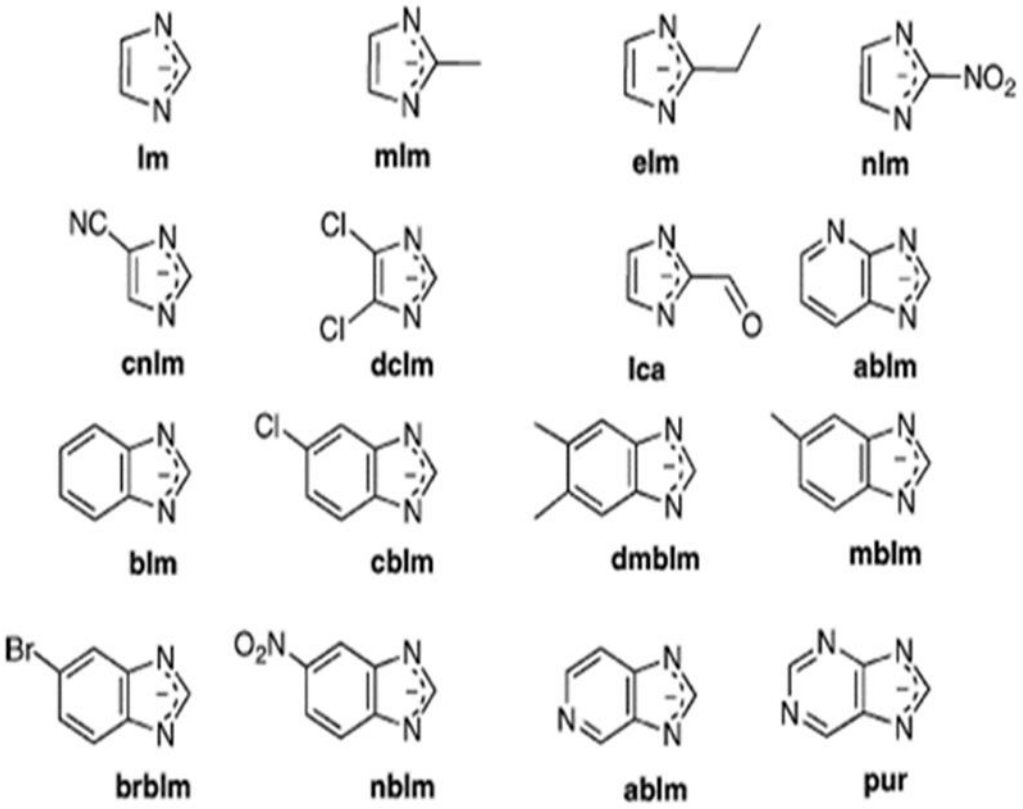
Zeolitik imidazolat yapılar, zeolit benzeri topolojiye sahip gözenekli üç boyutlu kafes yapılardır. ZIF'ler, bağlayıcı olarak görev yapan imidazol (Im) moleküllerinin tetrahedral Zn^{2+} ve Co^{2+} metal katyonları ile köprü oluşturmasıyla elde edilen yapılardır [84]. Nötr yapılar ve ayarlanabilir gözenekli yapılar oluşturmak için metal iyonları, imidazolata azot atomları vasıtasıyla bağlanmaktadırlar [85, 86]. M-Im-M açısının, zeolitlerde tercih edilen ve yaygın olarak bulunan Si-O-Si açısının 145°'ye yakın olması zeolit-tipi topolojilere sahip ZIF sentezine yol açmıştır. Şekil 2.8'de ZIF'lerdeki imidazolat bağları ve zeolitler içerisindeki silika bağlarının açıları kıyaslanmıştır. ZIF'leri gaz ayırma ve depolama gibi birçok uygulama alanında cazip adaylar haline getiren ZIF'lerin gözenekli yapısı, yüksek yüzey alanı, yüksek ısıl ve kimyasal kararlılık sergilemesidir [13, 81].



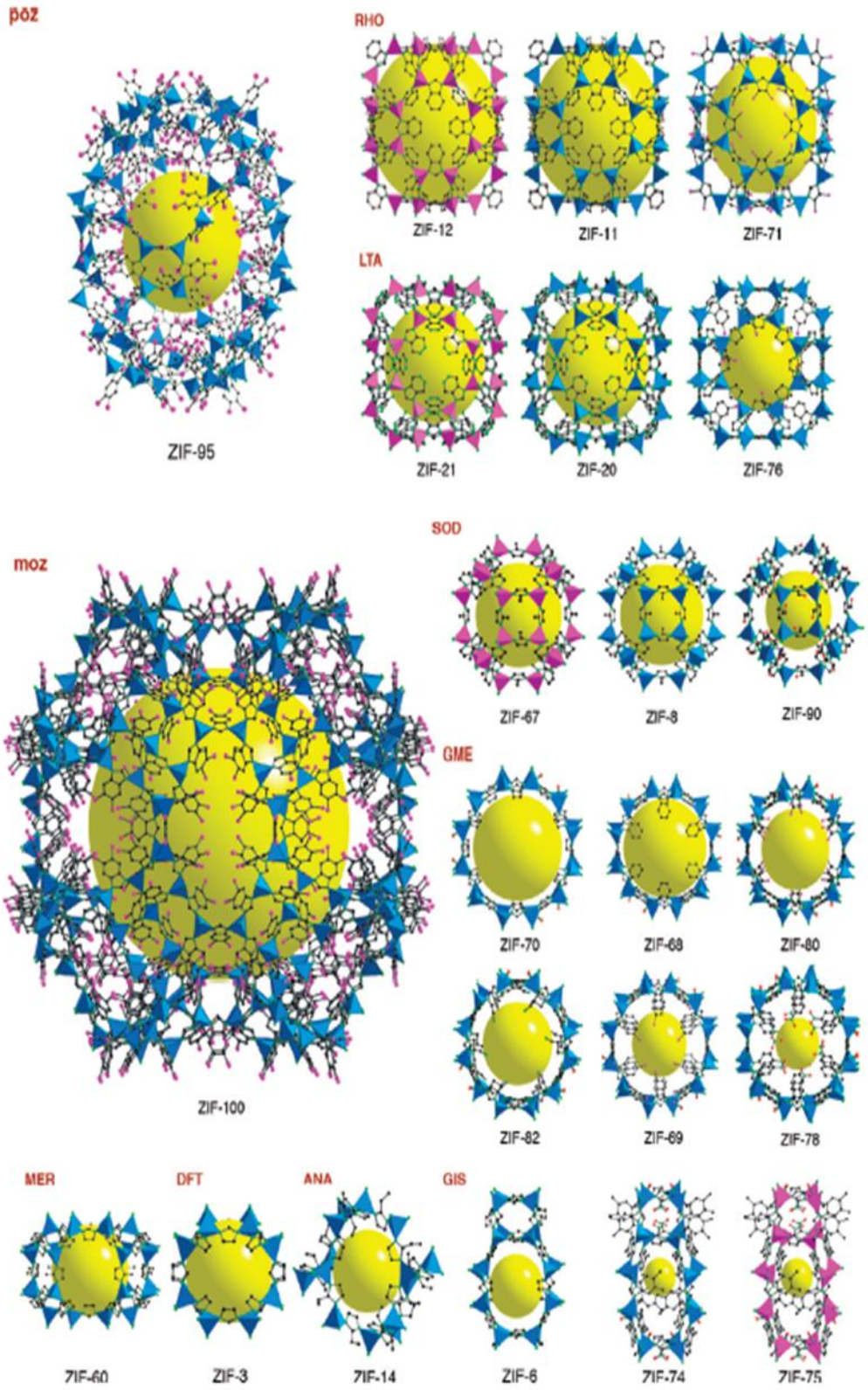
Şekil 2.8: İmidazolat ve silika bağlarının açıları (M = metal iyonu, Im = imidazolat) [87].

ZIF'ler çeşitli metal iyonları, fonksiyonelleştirilmiş imidazolat bağlayıcıları ve çeşitli topolojiler ile sentezlenebilmektedir. Bu önemli tasarım özelliği, sentetik malzemelerin yeni sınıfı olan gözenekli kristallerin önemli oranda büyümesine neden olmuştur. Farklı imidazolat bağlayıcıları kullanılarak çeşitli zeolitik topolojilere sahip kafes yapılar elde edilebilmektedir [81]. İmidazolatlar; 1,3 konumunda iki azot atomuna sahip olan 5 üyeli halka bileşikleridir [88]. Şekil 2.9'da ZIF yapısındaki çeşitli tipte olan imidazolat bağlayıcılar gösterilmiştir. İmidazol moleküllerinin, $-CH_3$, -OH, -Cl, -CN, -CHO ve $-NH_2$ gibi işlevsel gruplarındaki değişiklikler

farklı ZIF tiplerinin oluşumunu sağlamaktadır [89]. Öte yandan, aynı metal iyonlarına ve organik bağlayıcılara sahip ZIF'ler farklı topolojilere sahip olabilirler; çinko esaslı ZIF-7 (sodalit tipi zeolit) ile ZIF-11 (rombik dodekahedron yapı) ve kobalt bazlı ZIF-9 (sodalit tipi zeolit) ile ZIF-12 (rombik dodekahedron yapı) gibi [85, 90]. Şekil 2.10'da topolojisine göre gruplandırılmış ZIF'lerin kristal yapıları verilmiştir.



Şekil 2.9: ZIF yapılarındaki farklı imidazolat-tipi bağlayıcılar [81].



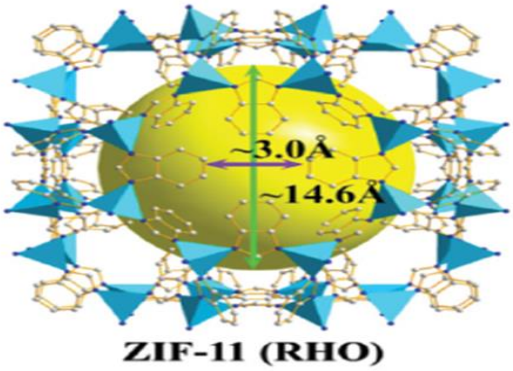
Şekil 2.10: Topolojisine göre gruplandırılmış ZIF moleküllerinin kristal yapıları [81].

ZIF'ler, önemli özelliklere sahip oluşuyla gaz ayırma uygulamalarında dikkat çekmektedirler. MOF'ların aksine ZIF'ler, metal katyonları ve imidazolat anyonları arasındaki kuvvetli bağ sayesinde yüksek ısıl ve kimyasal kararlılık sergilemektedirler [7, 91]. ZIF'ler; yapısal çeşitliliği, ayarlanabilir gözenek boyutları ve kimyasal işlevsellik gibi özellikleriyle önemli avantajlara sahiptirler [92-94]. Organik çözücülere, suya ve alkalin çözeltisine karşı ZIF'ler yüksek direnç göstermektedirler. Ayrıca ZIF'ler, CO_2 plastizasyonu gerçekleşmediği takdirde yüksek basınç altında gaz ayırma uygulamalarında dayanıklılık özellikleri sergilemektedirler [87, 95].

ZIF'ler, CO_2 gazı için yüksek afiniteye sahiplerdir. Önemli ölçüde CO_2 tutma kapasiteleri vardır ve CO_2 gazını endüstriyel olarak ilgili gaz karışımlarından seçerek ayırmaktadırlar. Bu karışımlar ise doğal gaz arıtma/yanma, depolama gazı ayrımı ve buhar metan reformasyonu içeren proseslerle ilişkilendirilmektedir. CO_2 gazının eksiksiz bir şekilde tutulması ve eşzamanlı olarak CH_4, CO ve N_2 gazlarının ZIF'in gözenekleri boyunca sınırsız geçişi ZIF'lerin CO_2 gazına olan ilgisini desteklemektedir. Karbondioksit emisyonlarının azaltılması gerektiğine inanıldığından ZIF'lerin pratik CO_2 tutma materyalleri olarak potansiyel kullanımına yönelik araştırmalar yoğunlaşmıştır [81].

2.6.1. Zeolitik İmidazolat Yapı-11 (ZIF-11)

ZIF-11, tetrahedral Zn^{2+} iyonu ile benzimidazol organik bağlayıcıdan oluşmaktadır. ZIF-11 yapısı rombik dodekahedron (RHO) topolojisine sahiptir [96]. Şekil 2.11'de ZIF-11'in RHO kafes yapısının gösterimi verilmektedir. ZIF-11, RHO topolojisinde bulunan 3 boyutlu kanallara sahiptir ve en büyük gözenek boyutu 14,64 Å'dur [88]. ZIF-11'in gözenek açıklığı 3 Å'dur [87].



Şekil 2.11: ZIF-11 RHO kafes yapısının gösterimi [85].

ZIF-11 birim hücresinde 48 adet Zn^{2+} iyonu içermekte ve her Zn^{2+} iyonuna benzimidazolün dört azot atomu ile bağlanmasıyla 3 boyutlu rombik dodekahedron yapısı oluşmaktadır. ZIF-11 yapısı 8, 6 ve 4 üyeli halka pencereli kafeslerden oluşmaktadır [$4^{12}x6^{8}x8^{6}$]. RHO topolojisine sahip ZIF-11, küçük açıklıklar ile birbirlerine bağlı büyük kafes yapılarına sahiptir. Ayrıca suya ve organik çözücülere karşı olağanüstü ısıl ve kimyasal direnç göstermektedir [85].

ZIF-11 esnek kafes yapısına sahiptir. Yapıdaki bu esneklik, gözenek açıklık boyutundan daha büyük kinetik çapa sahip gaz moleküllerinin ZIF gözeneklerine girmesine ve yayılmasına izin vermektedir [96]. ZIF-11 kristalleri yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa, H_2 ve CO_2 adsorpsiyon özelliklerine sahiptir. Küçük gözenek boyutlarından dolayı ZIF-11, gaz ayırma için en umut verici ZIF'lerden biridir [86].

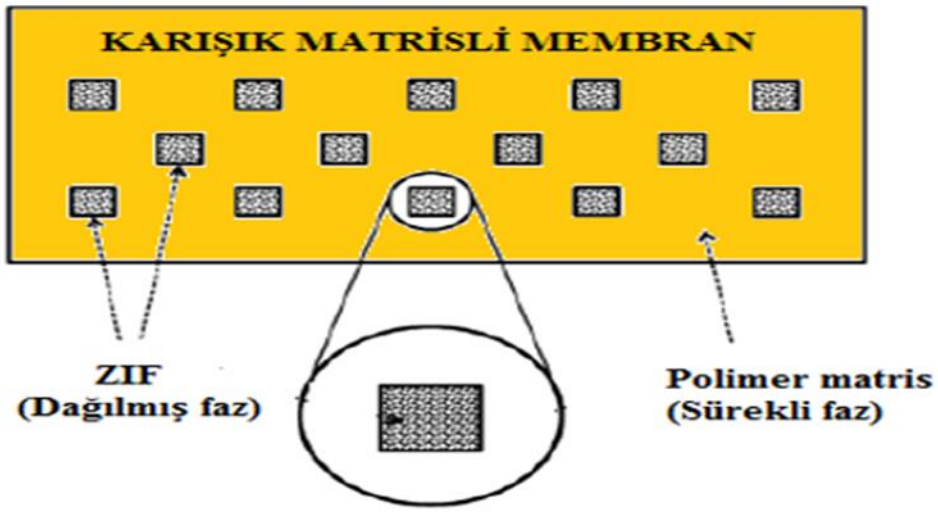
Yüksek ısıl kararlılığa (~ 400 °C) ve önemli gaz moleküllerinin kinetik çapları aralığında gözenek açıklığına sahip olması nedeniyle ZIF-11, gaz ayırma için mükemmel bir aday olarak görülmektedir. ZIF-11'in büyük potansiyeline rağmen çeşitli sentez koşullarının etkisi hakkında sadece birkaç çalışma yapılmıştır [97].

RHO yapılı zeolitler gözeneksiz malzemeler olarak bilinmesine rağmen ZIF-11, H_2 gazı için gözenekli yapı sergilemektedir. Çünkü ZIF-11 kafes yapısında bulunan 8-üyeli halkalarının genişliği 15,46 Å'dur ve gaz moleküllerinin kafes yapısına girmesine izin verecek kadar büyüktür. Ayrıca ZIF-11'in kafes uzunluğu 22,75 Å'dur ve RHO yapısının kafes uzunluğundan (11,85 Å) çok daha büyüktür. Bununla birlikte sadece H_2 gazı gözeneklere dağılabilir, çünkü açıklık benzimidazoldaki aromatik halkalarla daraltılmıştır [88].

2.7. KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLAR

Araştırmacılar gaz ayırma uygulamaları için polimerik membranları detaylı bir şekilde incelemişlerdir. 1991 yılında Robeson, polimerik membranlarda belirli bir gaz çifti için geçirgenliğe karşı seçicilik verilerini inceleyerek üst sınırı tanımlamıştır [29]. Polimerik membranlar, Robeson eğrisinde üst sınıra yaklaşmış olması ile gaz ayırma prosesleri için cazip hale gelmiştir. Fakat araştırmacılar, Robeson eğrisinin üst sınırını geçmek amacıyla inorganik membranları gaz ayırma uygulamaları için araştırmaya başlamışlardır. Koros ve diğ. [98], 1996'da inorganik membranların Robeson eğrisinin üst sınırını geçtiğini ve inorganik membranların gaz ayırmada iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir. İnorganik membranlar; iyi ısıl ve kimyasal kararlılık, yüksek geçirgenlik ve seçicilik özelliklerine sahiptirler. Ancak inorganik membranların işlenmesi zor ve imalatı pahalıdır. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için membran teknolojisinde yeni bir alternatif yaklaşım olarak karışık matrisli membranlar ortaya çıkmaya başlamıştır [99]. Karışık matrisli membranlar, saf polimerik membranlara kıyasla yüksek geçirgenlik ve seçicilik göstermişlerdir [35].

KMM'ler, sürekli bir faz ve dağınık bir faz içermektedir. Şekil 2.12'de sürekli faz olarak polimerik bir matrisin ve dağılmış faz olarak zeolitik imidazolat yapıların oluşturduğu karışık matrisli membranların şematik gösterimi verilmektedir [99, 100]. KMM'ler olarak adlandırılan kompozit membranlar, zeolitik imidazolat yapıların üstün moleküler elek özelliğiyle polimerlerin işlenebilirlik özelliğini birleştirerek Robeson eğrisinde üst sınırı geçmeyi hedeflemektedirler [43, 101].



Şekil 2.12: Karışık matrisli membranların şematik diyagramı [100].

Karışık matrisli memranların özellikleri aşağıda belirtilmektedir:

- Polimerik membranlara kıyasla üstün ayırma performansı,
- Yüksek ısıl ve mekanik kararlılık,
- Düşük enerji ihtiyacı,
- Yüksek basınçta sıkıştırma,
- Yüksek plastizasyon direnci,
- Robeson eğrisinde üst sınırı geçme,
- Polimerik ve inorganik membranların kombine edilmesiyle ayırma,
- Polimerik matris içindeki dolgu maddelerinde gevreklik,
- Isıl ve kimyasal kararlılık polimerik matrise bağlıdır [15].

Seçilen dolgu malzemesi, polimer matrisi ile iyi uyumluluğa sahip olmalıdır, aksi takdirde istenmeyen sonuçlar oluşmaktadır. KMM'lerin ayırma tabakası kalınlığı birkaç mikrometre olduğu için dolgu maddesinin partikül boyutu mümkün olduğunca küçük olmalıdır [15].

KMM'de dolgu maddesi seçimi, kullanılan polimerin özelliklerinde iyileşme gerçekleşmesi açısından önemlidir. ZIF'ler; iyi tanımlanmış gözenek büyüklüğü, üniform gözenek dağılımı, yüksek yüzey alanı ve yüksek gözeneklilik, yüksek ısıl ve kimyasal kararlılık sergilemesi ile dolgu maddesi olarak tercih edilmektedir [7, 81]. ZIF'ler, yüksek geçirgenlik ve seçicilik özellikleri nedeniyle gaz ayırma uygulamalarında dikkat çekmektedirler. Ayrıca çok sayıda ZIF

çeşidinin olması ve özelliklerinin modifiye edilebilir olması ZIF'lerin önemli avantajlarındandır [15].

Zeolitik imidazolat yapılar, ayarlanabilir gözenek boyutları ile farklı boyut ve şekildeki molekülleri ayırabilme yetenekleri nedeniyle gaz ayırma uygulamalarında tercih edilmektedirler [95]. Boyut ve şekil seçici özellikleriyle ZIF'lerde küçük moleküllerin difüzyonu büyük moleküllere oranla çok daha kolay gerçekleştiğinden moleküler elek yöntemi ile ayırma yapmaktadırlar [4, 38]. Dolayısıyla ZIF'lerin dolgu maddesi olarak polimer matrisine ilave edilmesiyle oluşan KMM'lerin, katkısız polimerik membranlara göre ayırma performanslarında artış görülmektedir [35]. KMM'de gazların difüzlenmesi hem polimer matrisindeki serbest hacim hem de polimer matriste dağılmış ZIF partiküllerinin gözenekleri vasıtasıyla gerçekleşmektedir.

Karışık matrisli membranlarda polimer fazın ve inorganik dolgu maddesinin özelliklerinin farklılıklarından ve dolgu maddesinin aglomerasyon eğiliminden dolayı istenmeyen arayüzey kusurları oluşabilmektedir. Polimer-partikül arayüzeyinde herhangi bir kusur oluşması membranın mekanik/fiziksel özelliklerinde istenmeyen etkilere neden olmaktadır. Ayrıca doğrudan membran geçirgenliği ve seçiciliğini etkileyerek membran ayırma performansında önemli bir rol oynamaktadır [99, 102]. Polimer-inorganik dolgu maddesi arasındaki zayıf yapışma, dağılmış partiküllerin yakınında polimer paketlemesinin bozulması, iki faz arasındaki itme kuvveti, farklı termal genleşme katsayıları ve uzama gerilmesi gibi sebepler polimer matrisi ile dolgu maddesi arasındaki arayüzeyde seçici olmayan boşlukları oluşturmaktadır. Gaz molekülleri, taşınma sırasında bu seçici olmayan boşluklardan geçmekte ve bu nedenle geçirgenlik arttıkça seçicilik azalmaktadır. Polimer-inorganik dolgu maddesi arasındaki yapışma iyi olsa bile dolgu maddesinin yakınında bulunan polimerin sahip olduğu serbest hacim azalabilmektedir. Bu serbest hacim azalması, polimer sertleşmesi olarak tanımlanmaktadır. İnorganik dolgu maddeleri etrafındaki sertleşmiş polimer zincir tabakası yani partiküllerle doğrudan temas halindeki bu bölge daha düşük hareket yeteneğine sahiptir. Genellikle bu arayüzey kusuru geçirgenliği azaltırken seçiciliği artırmaktadır. Bu iki arayüzey kusurları hem gözenekli hem de gözeneksiz partiküllerin polimer matrisine dağıldığı durumlarda oluşabilmektedir. Bunun yanı sıra, diğer bir arayüzey kusuru ise gözenekli dolgu maddeleri kullanılan KMM'lerde, yüzey bölgesinde gözenek tıkanıklığı oluşmasıdır. Gözenek tıkanıklığı; dolgu maddesinin gözeneklerinin çözücü, kirletici veya küçük bileşen ile

tıkanmasından kaynaklanmaktadır. Gözenek tıkanması, geçirgenliğin azalmasına neden olurken seçicilik üzerindeki etkisi gözenek tıkanmasının derecesine ve gaz moleküllerinin çapına bağlıdır. Gözenek tıkanıklığı; gözenek tıkanıklığının derecesine ve gaz moleküllerinin çapına bağlı olarak toplam veya kısmi tıkanıklık diye sınıflandırılmaktadır. Gözenekler tamamen tıkanırsa gaz molekülleri dolgu maddesinin gözeneklerinden geçemez ve seçicilikte herhangi bir artış olmaz. Gözenekler kısmen tıkandığında ise gaz geçirgenliği genel olarak azalmaktadır. Tıkanmadan önce dolgu maddelerinin gözenek boyutu, gaz moleküllerinin çap boyutları aralığında ise seçicilik büyük ölçüde azalmaktadır. Aksi durumda gözenek boyutu, gaz moleküllerin çaplarından daha büyük ise seçicilik artmaktadır [100, 103, 104].

Zhang ve diğ. [105], 6FDA-DAM poliimidi ve zeolitik imidazolat yapı-8 kullanarak elde ettikleri karışık matrisli membranlarda propilen/propan (C_3H_6/C_3H_8) seçiciliğini incelemişlerdir. C_3H_6/C_3H_8 ayırma performansı için saf gaz geçirgenliği katkısız 6FDA-DAM membranına kıyasla 6FDA-DAM/ZIF-8 karışık matrisli membranında önemli ölçüde arttığı görülmüştür. C_3H_6 geçirgenliği 56,2 Barrer ve C_3H_6/C_3H_8 ideal seçiciliği 31,0 bulunmuştur, ağırlıkça % 48 ZIF-8 katkılı 6FDA-DAM/ZIF-8 karışık matrisli membranda gaz geçirgenliği katkısız 6FDA-DAM membranına göre % 258 ve seçicilik % 150 artmıştır. ZIF-8'deki C_3H_6 ve C_3H_8'in geçirgenlik özellikleri, saf gaz geçirgenlik verileri kullanılarak bileşik geçirgenlik için Maxwell modeli ile hesaplanmıştır, C_3H_6 geçirgenliği 277 Barrer ve C_3H_6/C_3H_8 seçiciliğinin 122 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Li ve diğ. [106], bu çalışmada nano boyutlu zeolitik imidazolat yapı-7 ve piyasada bulunan poli(amid-b-etilenoksit) (Pebax®1657, Arkema) ile hazırlanan karışık matrisli membranları araştırmışlardır. CO_2, N_2 ve CH_4 gazlarının saf gaz geçirgenliğini ölçmüşlerdir. Düşük ZIF katkısında CO_2 geçirgenliği 145 Barrer'e, CO_2/N_2 seçiciliği 97'ye ve CO_2/CH_4 seçiciliği 30'a artmıştır. Düşük geçirgenliğin sebebini, dolgu katkısının neden olduğu polimer zincir sertleşmesi olarak düşünülmüştür. Bu çalışmada hazırlanan kompozit membranlar, literatürde tanımlanan asimetrik karışık matrisli membranlarla kıyaslandığında geçirgenlik ve seçicilik açısından daha iyi performans göstermiştir. ZIF-7/Pebax karışık matrisli membranları, metan ve diğer gaz karışımlarından CO_2 ayrımı için yüksek bir performans sergilemiştir.

Japip ve diğ. [107], yüksek gaz ayırma performansı elde etmek için zeolitik imidazolat yapı-71 nanopartiküllerini inorganik dolgu maddesi olarak göstermişlerdir. 100 nm'den daha küçük parçacık boyutlu ZIF-71 nanopartikülleri, 6FDA-Duren poliimid membranına katılarak

KMM'ler elde edilmiştir. ZIF-71 nanopartikülleri ile 6FDA-Duren poliimidi arasında belirgin topaklaşma gözlenmemiştir. H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 ve C_3H_8 saf gazları için ZIF-71 katkısının gaz ayırma performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. ZIF-71 nanoparçacıkları hem gaz geçirgenlik özelliklerini hem de plastizasyona karşı membran direncini geliştirmiştir. Katkısız membrana göre ağırlıkça % 20 ZIF-71 katkılı KMM'lerin CO_2 geçirgenliği 3 kat artarken, ideal CO_2/CH_4 seçiciliği 16,4'den 12,8'e düşmüştür. Buna ek olarak, CO_2 plastizasyon basıncı 16 atm'den 30 atm'a yükselmiştir. Ağırlıkça % 20 ZIF-71 katkılı KMM'de, ideal C_3H_6/C_3H_8 seçiciliğinde önemli bir değişiklik olmaz iken C_3H_6 geçirgenliğinde 57,6 Barrer'den 371 Barrer'e artış görülmüştür.

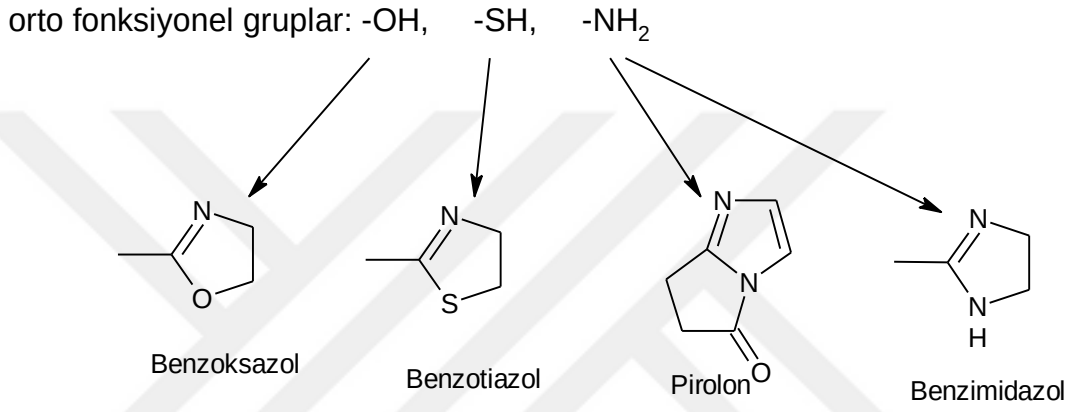
2.8. ISIL OLARAK YENİDEN DÜZENLENMİŞ POLİMERLER

Bir polimer içerisinde bulunan gözenekler ve kanallar gibi serbest hacim elemanlarının sahip olduğu geniş boyut aralığı, polimerin moleküler ayırma kabiliyetini etkilemektedir. Gaz molekülleri, polimer içerisindeki boşluklar veya serbest hacim elemanları olarak adlandırılan kısımlarına difüze olmaktadırlar. Gaz molekülleri ile polimer boşlukları arasındaki boyut farkı, membranın gaz moleküllerini ayırmasına imkân sağlamaktadır [22]. Geleneksel polimerlere kıyasla yoğun camsı polimerlerde üstün moleküler ve iyonik taşıma, yüksek ayırma performansı sağlayan serbest hacimli yapılar gözlenmektedir. Bu malzemelerdeki olağandışı mikroyapı, ısıl olarak yeniden düzenleme ile ayarlanabilmektedir. Moleküler ölçekli ayırmalarda serbest hacim elemanlarının ayarlanabilmesi yüksek performanslı polimerlerin hazırlanmasını sağlamaktadır [16].

Yüksek performanslı malzemelere alternatif bir yol, ısıl dönüştürme işlemi ile ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler hazırlamaktır. TR polimerler; yüksek serbest hacimli elemanlara, rijit ve mikro gözenekli yapıya, dar boşluk boyut dağılımlarına sahip yeni membran malzemelerine örnektir. TR polimerler, yüksek seçicilik ve olağanüstü gaz geçirgenliği ile üstün gaz ayırma performansına sahiptirler [16].

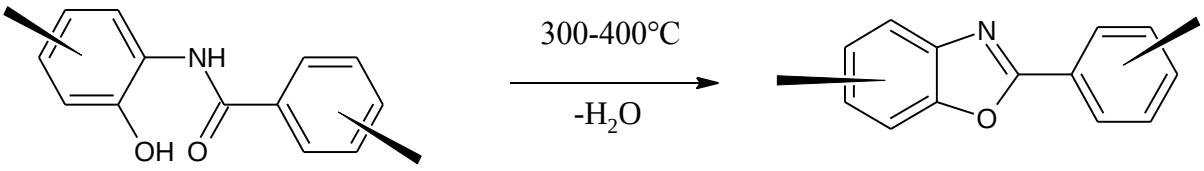
TR polimerlerin hazırlanmasında prekürsör polimer olarak aromatik orto fonksiyonel gruplu poliimid veya aromatik orto fonksiyonel gruplu poliamid kullanılmaktadır. Bu orto fonksiyonel gruplu prekürsörler 300 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta vakum veya azot atmosferi altında ısıl olarak siklize edilerek; çözünmez, ergimez ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler elde edilmektedir. Isıl yeniden düzenleme, iki komşu karbonil grubunun herhangi birinde

oluşabileceğinden hem meta hem de para ile bağlantılı TR polimerler hazırlanabilmektedir [33]. Isıl siklizasyon işlemi sırasında orto konumlu -OH, -SH veya $–NH_2$ fonksiyonel grup ile prekürsördeki karbonil grubunun karbonuyla (elektrofilik) reaksiyona girmekte ve daha rijit heterosiklik bir yapı oluşmaktadır. Şekil 2.13'de gösterildiği gibi prekürsörlerin orto konumundaki -OH, -SH veya $–NH_2$ fonksiyonel gruplara bağlı olarak ısıl işlem ile polibenzoksazol, polibenzotiazol, polibenzimidazol veya polipirolon elde edilmektedir [16, 17, 19, 20].



Şekil 2.13: Orto fonksiyonel gruplardan hazırlanan TR polimerler [22].

Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler orto konumlu fonksiyonel gruplu poliamidden (o-PA) veya orto konumlu fonksiyonel gruplu poliimidden (o-PI) elde edilmektedir. Orto konumlu fonksiyonel gruplu poliamid prekürsöre inert bir atmosferde ısıl işlem uygulandığında siklodehidrasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi ile yapısal değişiklikler meydana gelerek TR-β polimeri oluşmaktadır [22]. Şekil 2.14'de poli(hidroksiamid) prekürsörüne 300-400 °C aralığında ısıl işlem uygulanarak siklodehidrasyon reaksiyonları ile elde edilen polibenzoksazol yapısı verilmektedir.



Şekil 2.14: Poli(hidroksiamid)den PBO'ya ısıl yeniden düzenleme mekanizması (TR-β) [22].

TR-α polimeri olarak adlandırılan polimer, orto konumlu fonksiyonel gruplu poliimid prekürsörden ısıl işlem ile üretilen rijit, heterosiklik yapıdır. Prekürsör katı halde inert bir atmosfer altında ve prekürsörlerin kimyasal yapısına (zincir sertliğine) bağlı olarak 350-450

°C'lik bir sıcaklık aralığında siklodekarboksilasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi ile yapısal değişiklikler meydana gelerek aromatik heterosiklik yapı olan TR-α polimeri elde edilmektedir. TR-α polimeri; orto konumlu fonksiyonel gruplara bağlı olarak oluşan polibenzoksazol, polibenzotiazol, polipirolon veya polibenzimidazol aromatik polimeridir [22].

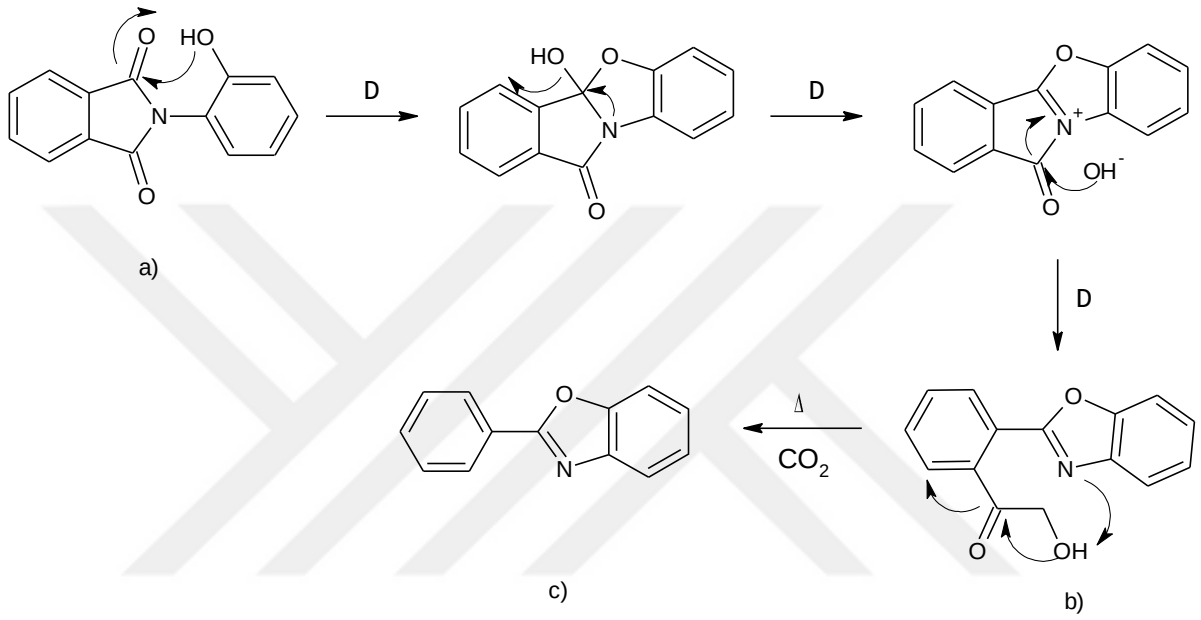
Şekil 2.15'de hidroksil içeren poliimidden polibenzoksazola (TR-α-PBO) ısıl siklizasyon mekanizması gösterilmektedir. Mekanizma, karboksil-benzoksazol ara maddesi içermektedir. Hidroksil-imid halkası, ısıl işlem ile karboksil-benzoksazol ara maddesine dönüşmekte ve ardından 350-450 °C aralığında dekarboksilasyon ile tamamen aromatik bir benzoksazol ürünü oluşturmaktadır. Ara madde; sterik engel ve zincir paketlemenin bozulmasına yol açan büyük hacimli karboksilik asit gruplarına sahiptir, böylece meta ve para bağlantılı türlerin siklodekarboksilasyonundan daha karışık zincir yapılarına neden olacak mikro boşluklar meydana gelmektedir. Isıl olarak yeniden düzenlenmiş zincirler yani benzoksazol zincirleri oldukça rijit yapıya sahip oldukları için ısıl dönüştürmeden sonra herhangi bir fiziki değişikliği (segmentel yeniden düzenlenme ve zincir bozulmasına bağlı olarak mikro boşlukların oluşumu) geri döndürülemez [17].

TR polimerler, rijit yapıları sayesinde olağanüstü kimyasal ve ısıl direnç göstermektedirler [16, 17]. TR işleminin yüksek sıcaklıkta molekül içi reaksiyonlarından dolayı çapraz bağlanmış bir yapı üretilmektedir. Dolayısıyla oluşan TR polimerleri esas itibarıyla doğrusal ve çapraz bağlanmış yapıların bir karışımı olmaktadır. Bu da kısmen çözünmezliği ve TR polimerlerin mükemmel kimyasal direncini açıklamaya yardımcı olmaktadır [33].

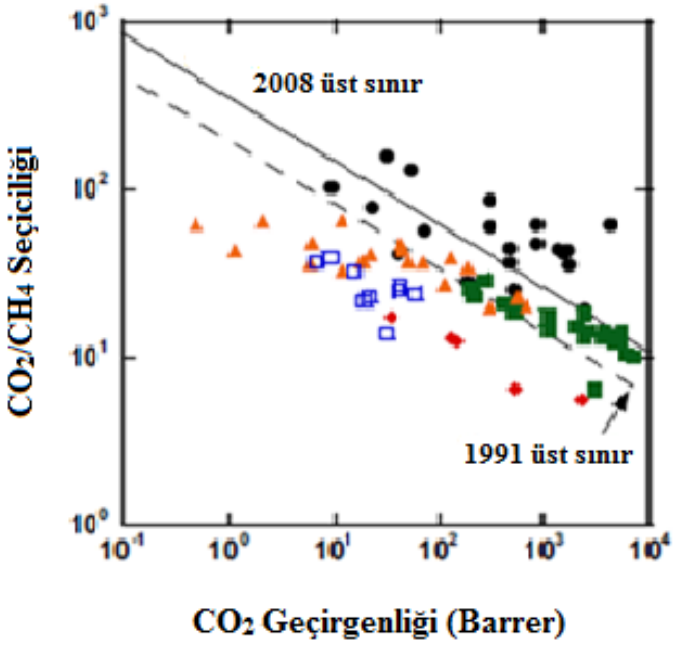
TR polimerler, mikro gözenekliliğe sahip polimer malzemesi olarak oldukça dikkat çekmektedirler [16, 17]. TR polimerler, boşluk boyutları ve boyut dağılımları ısıl işlemle ayarlanabilen olağandışı bir mikroyapıya sahip olarak yüksek seçicilik ve geçirgenlik ile CO_2/CH_4 karışımları için mükemmel ayırma performansı sergilemektedirler. Ayrıca TR polimerler, 20 atm gibi yüksek CO_2 kısmi basınçları için 35 °C'de plastizasyona karşı yüksek direnç göstermektedirler ve böylece doğal gazdan CO_2 uzaklaştırılması için cazip hale gelmektedirler [16, 108].

Şekil 2.16'da verildiği gibi TR polimerleri, CO_2/CH_4 ayırması için 2008 Robeson eğrisinin üst sınırının çok üzerinde geçirgenlik/seçicilik kombinasyonlarına sahiptirler. CO_2/CH_4 ayırması için yüksek seçicilik ve üstün gaz geçirgenlik ile istisnai gaz ayırma performansı göstermekte

ve ayrıca bu polimerler doğal gaz prosesi için bilinen en iyi malzemeler arasında bulunmaktadırlar. Geçirgenlik ve seçiciliğin, üst sınıra göre konumu polimer omurgasının doğasına bağlı olarak önemli ölçüde değişebilmekte ve bu polimerlerin ayırma özellikleri spesifik uygulamalar için ayarlanabilmektedir [16, 17, 25].



Şekil 2.15: Poli(hidroksiimid)den PBO'ya ısıl yeniden düzenleme mekanizması (TR-α) [a) imid halkalı orto konumlu hidroksil grup, b) karboksil-benzaksazol halkası, c) benzoksazol halkası] [17].



Şekil 2.16: Literatürdeki çeşitli polimerik malzemelerin CO_2/CH_4 ayırma özellikleri [(●) TR polimerler, (■) PIM'lar, (♦) Perfloropolimerler, (▲) Poliimidler, (▭) Poli(RTIL)lar] [26].

Katı halde molekül içi ısıl dönüşüm reaksiyonları ile birbirlerine bağlı mikro gözenekler oluşarak serbest hacim elemanlarında bir artış meydana gelmekte ve boyut-elek ayırması ile gaz taşıma özelliklerini iyileştirmektedir. Boşluk boyutlarını ayarlayarak ve ısıl reaksiyonlardan kaynaklanan dağılımları boyutlandırarak belirli gaz uygulamaları için ayırma performansını artırmaktadır [18, 109].

TR polimerlerin olağandışı membran performansına ilaveten göze çarpan bir diğer avantajı ise çözünür prekürsörlerden yola çıkarak polibenzoksazol ve polibenzotiazollerin elde edilmesiyle tipik çözünmezlik probleminin ortadan kalkmasıdır. Polibenzoksazol ve polibenzotiazol gibi heterosiklik halkalarla birbirine bağlanmış aromatik polimerler, iki ayrı fenilen-heterosiklik halkalar arasında dönme için yüksek burulma enerji bariyerlerine sahip düz rijit-çubuk yapısındadır [110]. Gaz ayırma membranları açısından bu özellik oldukça ilginçtir, çünkü bileşenlerin boyutlarına göre hareketliliklerinde büyük farklılıklara ve dolayısıyla yüksek seçiciliklere neden olabilmektedirler. Ayrıca bu polimerler yüksek ısıl kararlılığa ve ortak çözücülerde çözünmedikleri için yüksek kimyasal dirence sahiptirler [108]. Organik çözücülerde çözünmemelerinden dolayı geleneksel bir çözelti döküm yöntemi kullanılarak pratik bir şekilde membran hazırlanamamaktadır. Bu nedenle bu polimerlerin çözünürlük ve işlenebilirliğine yönelik yeni sentez yolları aranmıştır. Orto konumlu fonksiyonel gruplar (-OH

ve -SH) içeren çözünür aromatik poliimidlerin ısıl düzenlenmesi ile PBO ve PBT membranları elde edilerek bu sorun aşılmıştır [16].

Isıl dönüştürme işleminin keşfinden önce, PBO gibi heterosiklik polimerler genellikle bir karboksilik asidin veya bir o-aminofenol yapısının türevinin çözelti kondensasyonuyla elde edilmektedir. Bununla birlikte, reaksiyon sadece polifosforik asit gibi asidik çözücüler içerisinde yüksek bir sıcaklıkta (200 °C) gerçekleştiğinden, benzoksazol esaslı malzemelerin sentezi ve işlemi çok sınırlıydı [111, 112].

1960'lı yıllarda ilk olarak Braz ve diğ. dimetilasetamid içerisinde dikarboksilik asitler $R(COCl)_2$'in asit diklorürleri ile 3,3'-dioksibenzidin düşük sıcaklıkta kondensasyon yoluyla polioksamidleri hazırlamışlardır. Daha sonra da ısıl siklodehidrasyon reaksiyonu yoluyla polioksamidin polibenzoksazole dönüştüğünü bildirmişlerdir. 1996 yılında Likhatchev ve diğ. 2,2-bis(3-amino-4-hidroksifenil) hekzafloropropan (6F-OH diamin) ve farklı aromatik dianhidritlerden poli(amik asit) elde ederek ısıl veya kimyasal imidizasyon yöntemi ile iki-aşamalı aromatik poliimid sentezlemişlerdir. Sentezlenen çözünür aromatik hidroksil veya asetat grubu içeren poliimidin (PI-6F-OH veya PI-6F-Ac) 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta yeniden düzenlenerek polibenzoksazol yapısına dönüştüğünü bildirmişler [70]. Tullos ve diğ. 3,3',4,4'-bifenil-tetrakarboksilik dianhidrit (BPDA) ve 3,3'-dihidroksi-4,4'-diaminobifenil (HAB) bazlı bir hidroksil grup içeren poliimid hazırlayarak azot altında 500 °C'de ısıl işlem ile aromatik polibenzoksazole dönüştürmüşlerdir. Orto konumlu hidroksil grupları içeren aromatik poliimidlerin inert bir atmosfer veya vakum altında 350 °C'nin üzerine ısıtıldığında polibenzoksazollere ısıl olarak dönüştüğünü söylemişlerdir. Hidroksi poliimidin ısıl dönüşümü sırasında karbondioksit kaybı gerçekleştiğinin ve bunun da molekül içi bir reaksiyondan kaynaklandığını bildirmişlerdir [111, 113].

Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimer membranlar 1990'lı yıllardan beri gaz ayırma uygulamaları için çalışılmıştır [114]. Park ve diğ. orto konumlu -OH veya -SH grupları içeren çözünür aromatik poliimidleri, inert atmosfer altında 350-450 °C sıcaklıklarda gerçekleşen dekarboksilasyon reaksiyonları ile çözünmez, ergimez polibenzoksazollere veya polibenzotiazollere geri döndürülemez biçimde yeniden düzenlemişlerdir. Bu ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler, CO_2/CH_4 gaz çifti için Robeson'un üst sınırının çok üstünde ayırma performansı sergilemişler ve CO_2 kaynaklı plastizasyona karşı mükemmel direnç göstermişlerdir. Bu özellikler, heterosiklik halkalardaki bazik azot atomları ile etkileşime giren

asidik katkı maddeleri ekleyerek ayarlanabilmektedir. Florlu bir diamin ve dianhidrit temelinde yaygın olarak incelenen TR-1 polimerinin CO_2 geçirgenliğinin kabaca 2000 Barrer ve CO_2/CH_4 seçiciliğinin kabaca 40 ve ayrıca 15,2 Bar'a kadar plastizasyon gerçekleşmediğini bildirmişlerdir [16].

Serbest hacim elemanları olarak adlandırılan polimerlerin birbirlerine bağlı mikro boşlukları, zincir hareketliliğinden ve kovalent bağlı polimer zincirlerinin önemli paketleme bozukluğundan kaynaklanmaktadır [20]. Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerlerdeki eşsiz serbest hacimli mikroyapı, ısıl işlem ile polimer zincirlerinin konformasyonu ve rijit parçaların mekansal konumları değişerek oluşmaktadır [16, 17, 19].

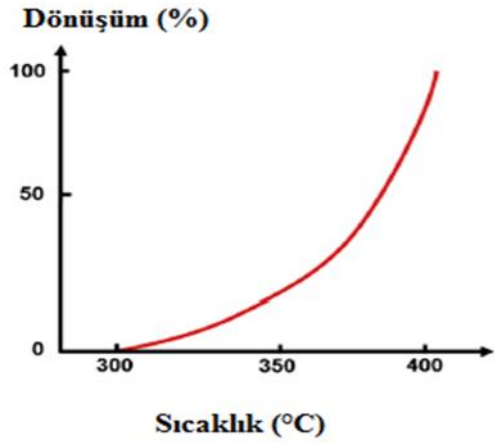
Isıl işlem ile serbest hacim elemanlarının boyutlarındaki artış ve aynı zamanda bu elemanların dar geçit şeklindeki boyut dağılımı, TR polimerlerde olağanüstü geçirgenlik ve seçicilik kombinasyonları sağlamaktadır. Fraksiyonel serbest hacim artışı, hem çözünürlükte hem de difüzyonda artışa neden olmaktadır. Difüzyondaki artış, çözünürlüğe oranla çok daha büyüktür ve gaz geçirgenliğini çok daha fazla etkilemektedir. Böylece TR polimerin rijit doğası ve yeniden düzenleme sonrasında fraksiyonel serbest hacimde büyük artış, gaz geçirgenliğinin önemli oranda artmasını sağlamaktadır [16].

Polimerlerin katı halde yapısal olarak yeniden düzenlenmesi sırasında, poliimid zincirinin rijit-çubuk polimer haline getirilmesi ile elde edilen TR polimerinde 3 ila 4 Å ve 7 ila 9 Å aralığında çaplara sahip iki farklı mikro boşluklar oluşmaktadır. Küçük boyutlu mikro boşluklar farklı moleküllerin seçici taşınmasını sağlarken büyük boyutlu gözenekler de difüzyon için fayda sağlamaktadır. Böylece TR polimerleri, küçük gaz çiftleri ve iyon molekülleri için olağanüstü seçici ayırma davranışları sergilemektedirler. TR polimerlerin mikro gözenekliliği (serbest hacim elemanlarının boyutu ve dağılımı), yaygın olarak kullanılan mikro gözenekli malzemelerin aksine işlem süresi ve sıcaklık gibi üretim koşulları tarafından kontrol edilmektedir. Sonuç olarak TR polimerleri, birbirlerine bağlı serbest hacim elemanları içerisinde yüksek geçirgenlikleri muhafaza ederken makul seçiciliğe sahip olmaktadırlar ve böylece O_2/N_2 ve CO_2/CH_4 için üst sınırın aşılmasını sağlamaktadırlar [20, 115].

Katı halde imid halkasının yeniden düzenleme ile polibenzoksazole dönüşümü için polimer zincirinin yeterli hareketliliğe sahip olması gerekmektedir. Bu hareketlilik gereksinimi, TR işleminin gerçekleşmesinde yüksek sıcaklıklara olan ihtiyacın sebebini açıklamaktadır. Polimer

zincir hareketliliği büyük ölçüde polimerin kimyasal yapısı, esnek ya da rijit bağlantısı, büzülmüş yapısı, hacimli yapısı gibi faktörlerden de etkilenmektedir [33]. Prekürsörlerin ısıl dönüşüm sıcaklığı (T_{TR}), prekürsör polimerlerin zincir hareketliliği ile ilişkili olan camsı geçiş sıcaklığına bağlıdır [22].

Isıl yeniden düzenleme, prekürsör polimerin katı halde diğer rijit yapılara dönüştüğü bir ısıl reaksiyondur. TR polimerlerin tam dönüşümüne yönelik sıcaklık ve zaman gibi ısıl yeniden düzenleme koşulları, prekürsör poliimidin kimyasal yapısına ve imidizasyon yöntemine bağlı olarak değişmektedir. Isıl düzenleme veya dönüşüm sıcaklığı, genellikle TGA ile deneysel ağırlık kaybının teorik ağırlık kaybıyla kıyaslanmasıyla belirlenmekte ve daha sonra FTIR analizi ile doğrulanmaktadır. Genellikle yüksek T_g'ye sahip prekürsör polimerler yüksek dönüşüm sıcaklığı göstermektedir. Çapraz bağlanma, ısıl dönüşüm sırasında yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Ayrıca ısıl yeniden düzenleme işleminde ısıl dönüşüm oranı ile T_{TR} doğrusal bir ilişki içinde değildir [22]. Şekil 2.17'de gösterildiği gibi ısıl yeniden düzenlenme işlemi yüksek sıcaklıkta hızlandırılmıştır.



Şekil 2.17: Dönüşüm oranının fonksiyonu olarak işlem sıcaklığı ile grafiği [22].

Isıl dönüşüm sıcaklığının düşürülmesi, TR işlemi için gerekli olan enerji miktarını önemli ölçüde azaltarak membran prosesini ekonomik hale getirmektedir. Dönüşüm sıcaklığının düşürülmesinin üretim avantajlarına ek olarak, mekanik olarak da faydası olmaktadır. Yüksek ısıl dönüşüm sıcaklıklarında istenmeyen yan reaksiyonlar ve hatta ısıl bozunma gerçekleşebilmektedir [33].

TR polimerlerin hazırlanmasında yüksek sıcaklık gerekli olduğundan uzun ısıl işlem sürelerinden sonra TR işlemi ile ısıl bozunma çakışabilir ve bu da TR polimerlerin zayıf

mekanik özellikleriyle sonuçlanabilir. Bu yüzden yüksek proses sıcaklıkları, TR polimerlerin mekanik özelliklerini azaltabilir [26, 116].

Kabul edilebilir derecede dayanıklı TR-PBO membran geliştirmek için çeşitli stratejiler kullanılmaktadır. Poli(eter imid) prekürsörünün omurgasında eter yapıları mevcut olduğundan geliştirilmiş zincir esnekliği nedeniyle nispeten düşük sıcaklıklarda (~ 400 °C) TR-PBO'ya tam dönüşümü gerçekleşmiştir. Eter yapısının TR-PBO omurgasında olması, aynı koşullar altında muamele edilmiş olan geleneksel TR-PBO'ya kıyasla yüksek kopma uzamasına (% 12'ye kadar) neden olmuştur [117]. Ayrıca omurganın içine spirobisindan parçalar ekleyerek (en yüksek kopma uzaması % 20) mekanik tokluğun TR polimer membranlarda önemli ölçüde iyileştiği görülmüştür [118]. TR-PBO membranlar için zayıf mekanik özelliklerin üstesinden gelmek için bir diğer çözüm, ticari bir dianhidrit ve ticari bir o-hidroksi diamin ile ticari bir o-hidroksi olmayan diaminden bir kopolimer poli(benzoksazol-ko-imid) (TR-PBOI) hazırlamaktır. Bu strateji için, omurgadaki TR-PBO ve TR olmayan poliimid kısımları, yüksek sıcaklık altında sırasıyla o-hidroksi diamin kısımları ile dianhidrit birimlerinden ve o-hidroksi diamin olmayan kısımlar ile dianhidrit birimlerinden oluşmuştur. Elde edilen TR-PBOI membranları için, TR-PBO kısmı mükemmel geçirgenlik özellikleri gösterirken PI kısmı aynı zamanda yüksek seçicilik özellikleri ile yüksek membran tokluğu sergilemiştir [46, 119].

Prekürsörlerin fonksiyonel grupları, prekürsörlerin imidizasyon yöntemleri, membran kalınlığı, harman, kopolimerizasyon, ısıl işlem sıcaklığı ve süresi hazırlanan TR membranların gaz ayırma performansını etkilemektedir [46].

Wang ve diğ. [120], ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimer filmlerin gaz ayırma özelliklerinin film kalınlığından etkilenip etkilenmediğini incelemişlerdir. Bu çalışmada, TR polimerlerin fiziksel yaşlanma ve plastizasyon davranışı, 2,2'-bis-(3,4-dikarboksifenil) hekzafloropropan dianhidrit (6FDA) ve HAB elde edilen orto fonksiyonlu bir poliimidden türetilen ince (~ 1-2 μm) ve kalın (~ 15-20 μm) filmler kullanılarak yüzlerce saat boyunca izlenmiştir. Gaz geçirgenliğinin hızlı düşüşü ve ideal seçiciliğin kademeli olarak artışı, ince filmlerin kalın filmlerden çok daha fazla fiziksel yaşlanma oranına sahip olduğunu belirtmiştir. TR filmlerin 32 atm'de yaklaşık 500 saat boyunca CO_2'ye maruz kalması ile kalın TR filmlerinin CO_2 geçirgenliği zaman içinde belirgin bir düşüş göstermemiştir. İnce TR filmlerin CO_2 geçirgenliği ilk birkaç saat içinde artmış ve daha sonra maruz kalma süresi boyunca hızlı bir şekilde azalmıştır.

Do ve diğ. [121], bu çalışmada poli(benzoksazol-ko-amid) (TR-PBOA) kopolimer membranı elde etmek için izofitaloil klorür (IPCl), HAB ve 4,4'- oksidianilin (ODA) kullanmışlardır. Yüksek sıcaklıkta H_2 ayırma için ısıl olarak yeniden düzenlenen poli(benzoksazol-ko-amid) kopolimer membranı, poli(o-hidroksiamid-ko-amid) (PHAA) prekürsörden ısıl siklizasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Kopolimer membrandaki rijit bifenil kısmı gaz seçiciliğini artırırken, esnek eter kısmı membranın işlenebilirliğini ve gaz geçirgenliğini artırmıştır. Ayrıca ısıl yeniden düzenlenme işlemi ile kopolimer membranının gaz ayırma özellikleri etkilenmiştir. TR-PBOA kopolimer membranının H_2/CO_2 seçiciliği gelişmiştir. Hem H_2 geçirgenliği hem de seçiciliği, yüksek aktivasyon enerjisinden dolayı artmıştır. En yüksek performans 210 °C'de ölçülen 26,8 Barrer H_2 geçirgenliği ve 8,0 olan H_2/CO_2 seçiciliğidir.

Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerler, gaz ayırma uygulamaları için yüksek performanslı mikro gözenekli membran malzemeleri olarak umut vadeden adaylardır. Verimli enerji açısından ısıl dönüşüm sıcaklığı daha alt seviyeye düşürülebilirse, yetersiz mekanik özellikler iyileştirilebilirse ve ticari olarak temin edilebilen monomerler kullanılabilirse TR polimerlerin pratik uygulamaları önemli ölçüde artabilir [26].

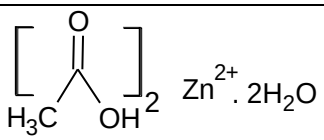
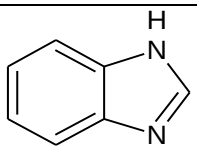
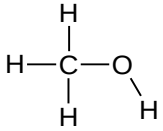
3. MALZEME VE YÖNTEM

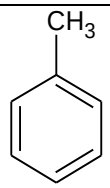
3.1. MALZEMELER

Hazırlanan karışık matrisli membranlarda, sürekli faz olarak polimer matrisi (organik kısım) ve dağılmış faz olarak zeolitik imidazolat yapı (inorganik kısım) kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi olarak RHO yapısındaki zeolitik imidazolat yapı-11 partikülleri seçilmiştir. Dolgu maddesi olarak kullanılan ZIF-11'in sentezindeki kimyasalların bazı özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

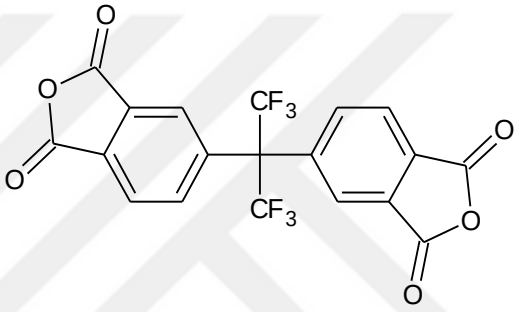
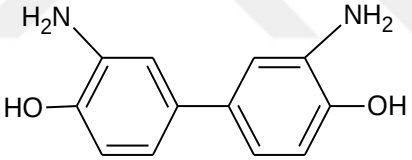
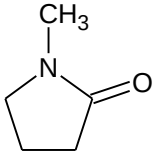
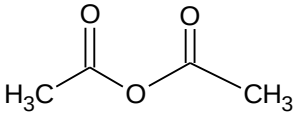
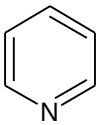
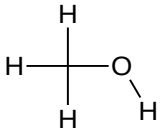
Polimerin N-metil-2-pirolidon çözücüsü ile hazırlanan çözeltisine farklı dolgu oranlarında ZIF-11 eklenmesiyle karışık matrisli membranlar elde edilerek çeşitli sıcaklık ve sürelerde ısıl işlem uygulanmıştır. Polimer sentezindeki kimyasalların bazı özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: ZIF-11 sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

KİMYASAL	**MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)**	**KİMYASAL YAPI**	**TEMİN EDİLEN FİRMA**
Çinko asetat dihidrat ($Zn(OOCCH_3)_2.2H_2O$)	219,5		Sigma Aldrich
Benzimidazol ($C_7H_6N_2$) (BIm)	118,14		Sigma Aldrich
% 25'lik amonyak sulu çözeltisi ($NH_{3(aq)}$)	17,00	$NH_{3(aq)}$	Lachema
Metanol (CH_3OH)	32,04		Sigma Aldrich

Tolüen ($C_6H_5CH_3$)	92,14		Merck

Tablo 3.2: Polimer sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.

KİMYASAL	**MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)**	**KİMYASAL YAPI**	**TEMİN EDİLEN FİRMA**
4,4'-hekzafloroisopropiliden diftalik anhidrit ($C_{19}H_6F_6O_6$) (6FDA)	444,25		Alfa Aesar
3,3'-dihidroksibenzidin ($C_{12}H_{12}N_2O_2$) (HAB)	216,24		Tokyo Chemical Industry
N-metil-2-pirolidon (C_5H_9NO) (NMP)	99,13		Merck
Asetik anhidrit	102,08		Merck
Piridin	79,1		Riedel-de Haen
Metanol	32,04		Sigma Aldrich

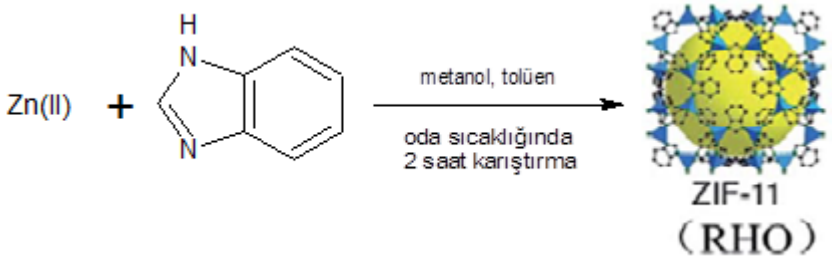
3.2. ZIF-11 SENTEZİ

ZIF-11 partiküllerinin sentezinde kullanılan kimyasalların mol oranları Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3: ZIF-11 sentezinde kullanılan kimyasalların mol oranları.

Çinko asetat dihidrat ($Zn(OOCCH_3)_2.2H_2O$)	Benzimidazol (BIm)	% 25'lik Amonyak sulu çözeltisi ($NH_{3(aq)}$)	Metanol (CH_3OH)	Tolüen ($C_6H_5CH_3$)
1	2	2	300	100

Tablo 3.3'te verilen mol oranlarına uygun olarak hesaplanan miktarlarda benzimidazol metanolde çözdürülür ve çözünme işleminden sonra sırasıyla tolüen ve % 25'lik amonyak sulu çözeltisi eklenerek karıştırılmaya devam edilir. Çözelti yaklaşık 5 dakika karıştıktan sonra çinko asetat dihidrat ilave edilerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırılır. 2 saatlik karıştırma sonunda çözeltiye 12000 rpm'de 20 dakika santrifüj işlemi uygulanır. Safsızlıkları uzaklaştırmak için elde edilen ZIF-11 partikülleri metanol ile 2 defa yıkanarak oda sıcaklığında kurutulur [85, 122]. ZIF-11 sentezinin reaksiyon şeması Şekil 3.1'de verilmektedir.

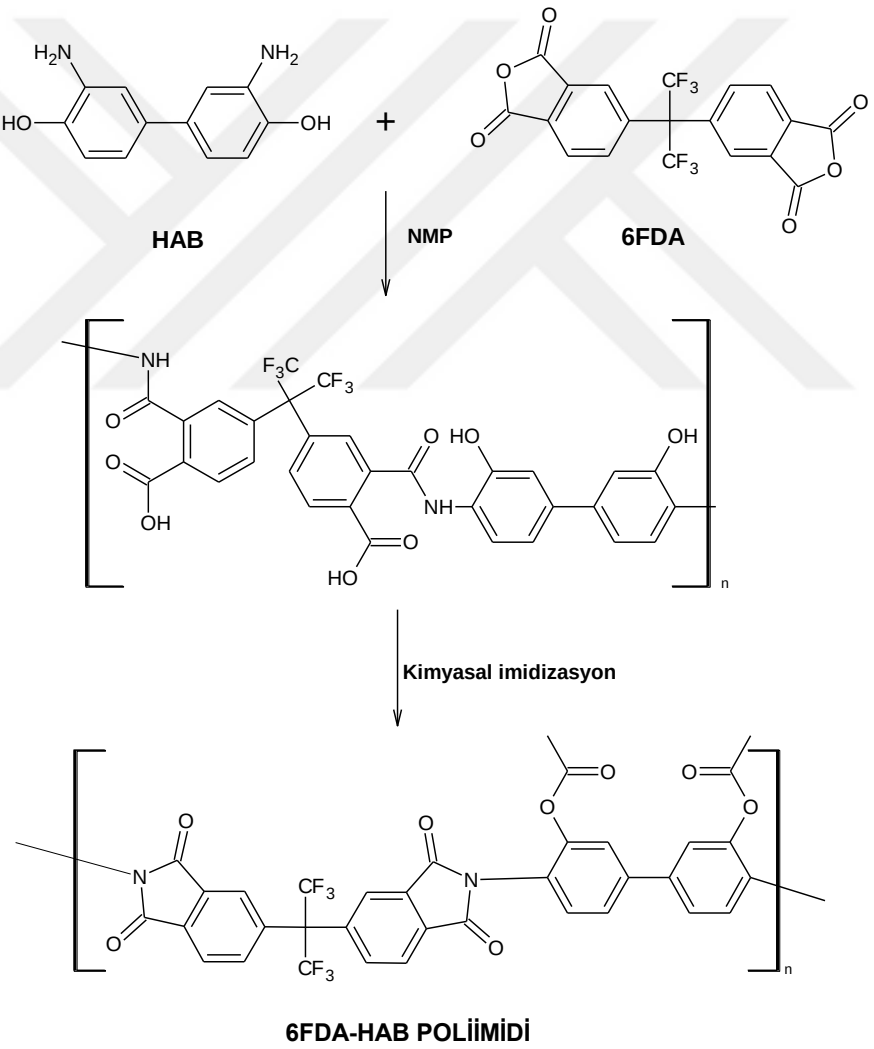


Şekil 3.1: ZIF-11 sentezinin reaksiyon şeması [123].

3.3. 6FDA-HAB POLİİMİD SENTEZİ

Şekil 3.2'de HAB ve 4,4'-hekzafloroisopropiliden diftalik anhidrit (6FDA) monomerlerinin kimyasal imidizasyonu ile elde edilen poliimidin reaksiyon şeması verilmiştir. HAB monomeri havaya karşı duyarlı olduğu için 50 °C'de 12 saat kurutulur. 6FDA monomerinden suyu uzaklaştırmak için 10 mmHg vakum altında 120 °C'de 12 saat kurutulur. Sentez üç boyunlu reaktörde azot gazı altında manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleşir. 20 mmol HAB diamini 44 ml NMP çözücüsü ile manyetik karıştırıcı üzerindeki reaktöre ilave edilir ve 45 dakika boyunca karıştırılarak çözdürülür. Çözünme işleminden sonra reaktör buz banyosuna yerleştirilir.

Yaklaşık 1 saat sonunda 20 mmol 6FDA dianhidriti ilave edilerek karıştırmaya 12 saat devam edilir ve poli(amik asit) oluşumu gözlenir [124]. Asetik anhidrit ve piridinin (HAB diaminin her molü için 8 mol asetik anhidrit ve 8 mol piridin) aşırısı kullanılarak poli(amik asit) kimyasal olarak imidize edilir. Asetik anhidrit ilavesi, HAB monomerindeki hidroksil gruplarını asetat gruplarına dönüştürür. Karışım azot gazı altında oda sıcaklığında 12 saat karıştırılmaya devam edilir ve daha sonra 1 saat boyunca 60 °C'de ısıtılır. Poli(amik asit) sentezinden elde edilen viskoz çözelti, metanol içerisinde çöktürülerek açık pembe renkli fiber yapı elde edilir. Fiber polimer vakum altında 100 °C'de 1 gün, 120 °C'de 1 gün ve 200 °C'de 2 gün kurutulur ve 6FDA-HAB poliimidi elde edilir [125, 126].



Şekil 3.2: 6FDA-HAB poliimidi reaksiyon şeması [127].

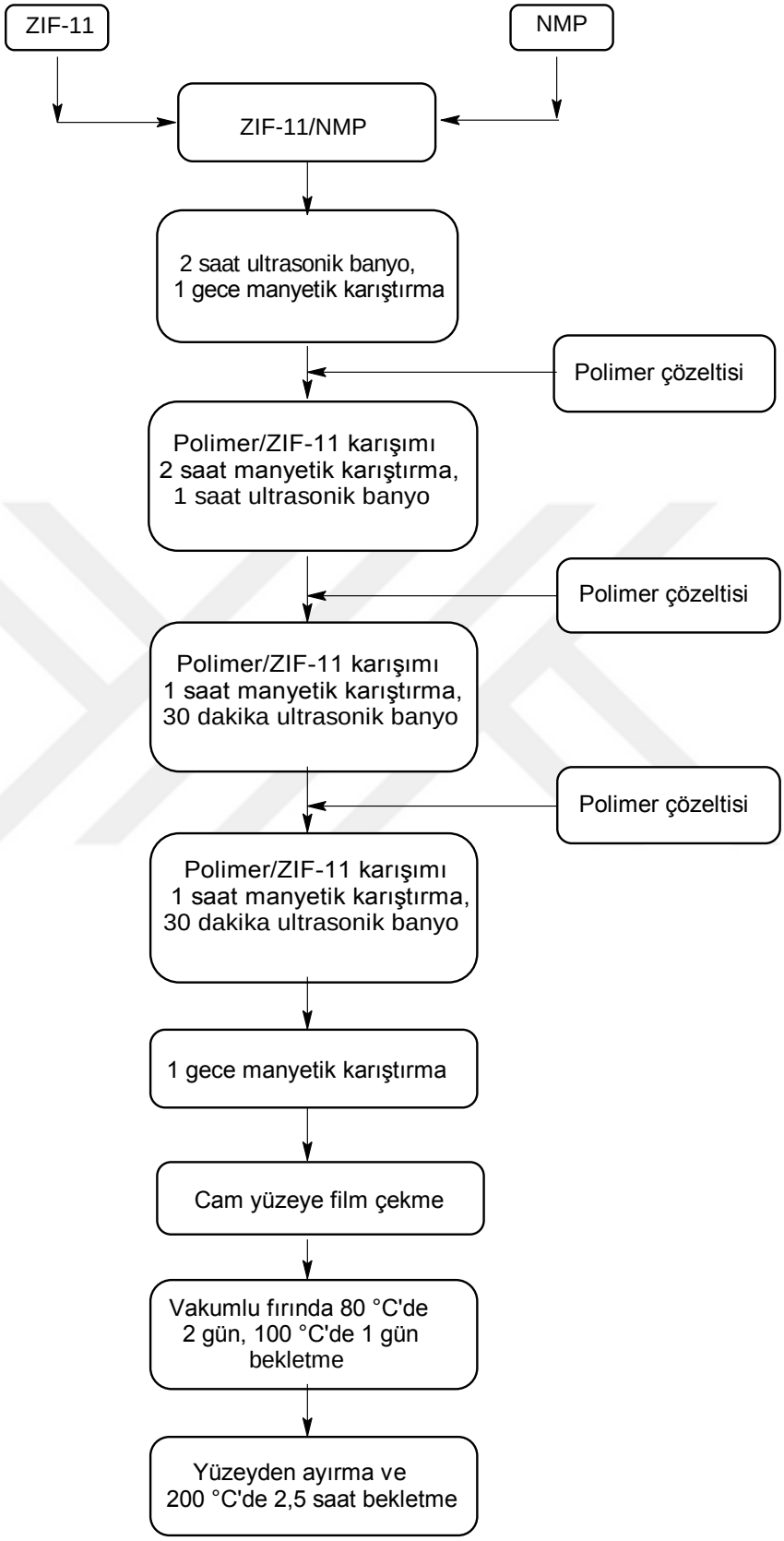
3.4. 6FDA-HAB/ZIF-11 KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranlar, sürekli faz olarak 6FDA-HAB poliimidi ve dağınık faz olarak farklı dolgu oranlarında zeolitik imidazolat yapı-11 kullanılarak çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Sürekli faz olan 6FDA-HAB polimeri ağırlıkça % 22,5'luk olacak şekilde NMP çözücüsü ile çözelti haline getirilir. Polimerin tamamen homojen şekilde çözünmesi için çözelti üç gün oda sıcaklığında karışmaya bırakılır.

Karışık matrisli membranlar, Şekil 3.3'de verilen prosedüre göre hazırlanmıştır. Dolgu oranı ağırlıkça % 0-10-20-30 olarak hesaplanan miktarlarda ZIF-11 partikülleri NMP çözücüsü içerisinde dağıtılır ve 2 saat ultrasonik banyoda tutulan ZIF-11 partikülleri 1 gece mekanik karıştırıcıda karışmaya bırakılır. 6FDA-HAB çözeltisi, ince polimer-dolgu maddesinin birleşmesine ve partiküllerin aglomerasyonunu önlemeye yardımcı olmak için karışıma üç veya dört parça şeklinde eklenir. 6FDA-HAB polimer çözeltisinin belirli bir miktarı karışıma ilave edilir ve 2 saat manyetik karıştırma sonrası 1 saat ultrasonik banyoda bekletme işlemi uygulanır. Sonraki aşamalarda sırasıyla 1 saat manyetik karıştırma, 30 dakika ultrasonik banyoda bekletme işlemleri olacak şekilde geri kalan polimer miktarı 3-4 adımda ilave edilir. Dispersiyon işlemini kolaylaştırmak ve aglomerasyonu önlemek için polimer-dolgu çözeltisi 1 gece oda sıcaklığında manyetik karışmaya bırakılır.

$$\%\ ZIF-11\ içeriği\ = \left(\frac{Ağırlıkça\ ZIF-11}{Ağırlıkça\ ZIF-11+Ağırlıkça\ Polimer}\right) \times 100 \qquad (3.1)$$

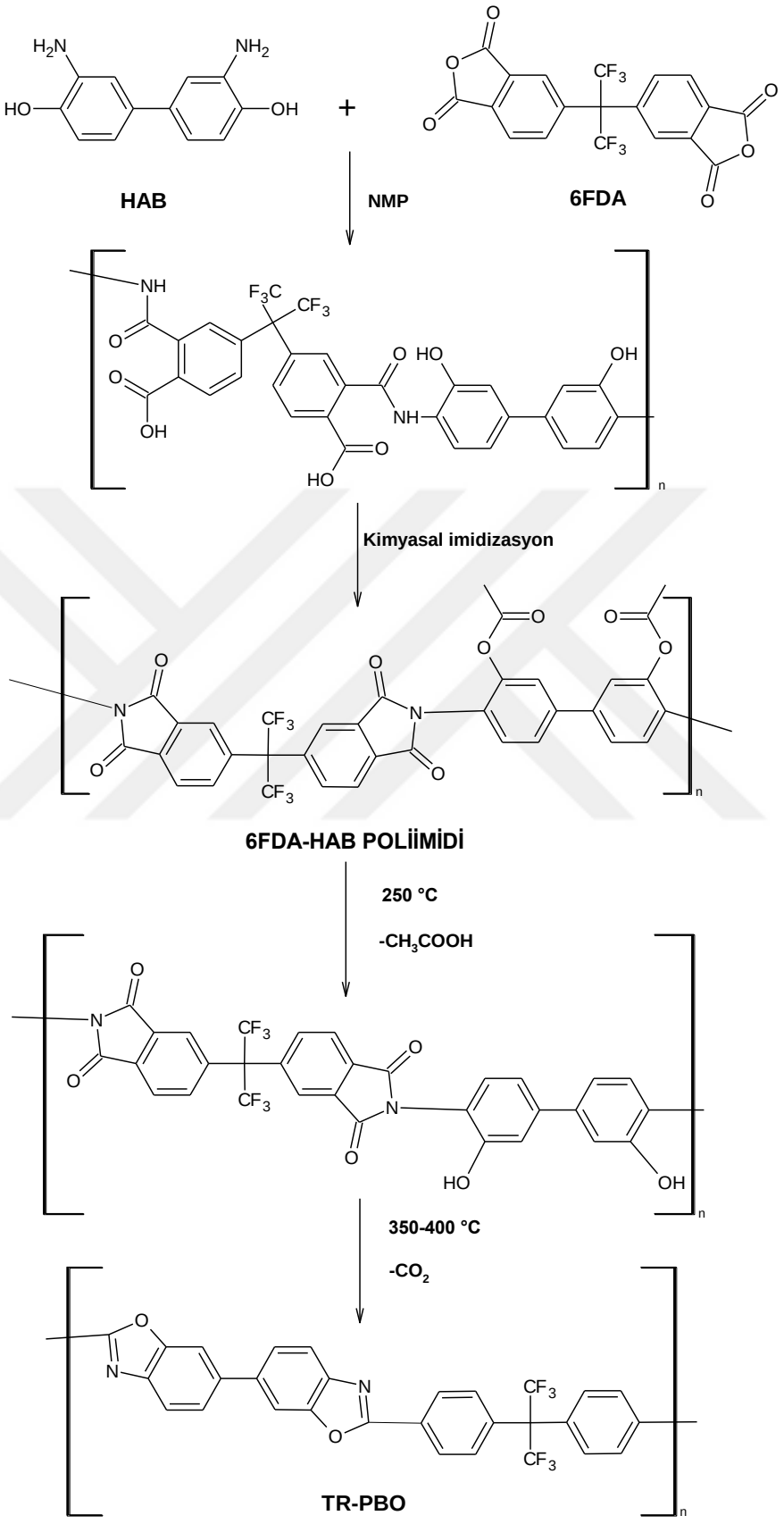
Karıştırma işleminden sonra membran çözeltileri cam yüzeye 400 μm'lik paslanmaz çelik aplikatör kullanılarak yayılır. Cam yüzeyine çekilmiş filmler önceden 80 °C'ye ısıtılmış olan vakum etüvüne yerleştirilerek 2 gün tutulur. 2 gün sonunda 100 °C'ye yükseltilerek 1 gün tutulur. Kurutma işleminden sonra filmler sıcak su banyosunda cam yüzeyden kaldırılır. Yüzeyden çıkarılan filmler fırında 100 °C ve 150 °C'de birer saat, 200 °C'de iki buçuk saat tutularak dört saatte oda sıcaklığına soğutularak kademeli kurutma işlemi tamamlanır.



Şekil 3.3: 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların hazırlanma prosedürü.

3.5. 6FDA-HAB/ZIF-11 KARIŞIK MATRİSLİ MEMBRANLARIN ISIL YENİDEN DÜZENLENME İŞLEMİ

Elde edilen katkısız ve ZIF-11 katkılı poliimid filmler, farklı sıcaklıklarda ısıl olarak yeniden düzenlenme işlemine tabi tutulur. Poliimid filmlerinin ısıl olarak yeniden düzenlenme ile polibenzoksazole dönüşüm şeması Şekil 3.4'de verilmektedir. Polibenzoksazol yapısı doğrusal bir polimer olarak çizilmesine rağmen, molekül içi reaksiyonları ile komşu polimer zincirleri arasında ısıl yeniden düzenlenme sırasında çapraz bağlı bir yapı meydana gelir [128]. Film numunelerinin ısıl olarak yeniden düzenlenmesi bir tüp fırında ortam basıncında gerçekleştirilir. Isıl olarak yeniden düzenlenme işlemi öncesinde bütün örnekler 200 ml/dk'lık inert azot gazı ortamında 5 °C/dk'lık bir artış hızı ile 300 °C'ye ısıtılır ve bu sıcaklıkta 1 saat tutularak örneklerin tamamen imidizasyonu sağlanır. Bu ısıl işlem sırasında asetat gruplarının parçalanması ile parçalanma ürünü olarak asetik asit oluşarak yapıdan uzaklaşır ve bu işlemin sonunda poli(hidroksiimid) yapısı oluşur [116, 124, 126]. Daha sonra ısıl olarak yeniden düzenlenme işlemi için poli(hidroksiimid) filmler 200 ml/dk'lık inert azot gazı ortamında 5 °C/dk'lık artış hızı ile 350 °C'de 1 saat ve 400 °C'de 20 dakika tutulur. Bu sıcaklıklarda tutulan filmler 10 °C/dk'dan fazla olmamak şartıyla oda sıcaklığına soğutulur.



Şekil 3.4: Isıl yeniden düzenleme ile elde edilen TR-PBO [124, 127].

3.6. ANALİZDE KULLANILAN CİHAZLAR VE YÖNTEMLER

3.6.1. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Nükleer manyetik rezonans, organik bileşiklerin yapıları ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi veren bir spektroskopik yöntemdir. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) analizi ile örneğin yapısı, bağlanma özellikleri ve molekül formülü hakkında yorum yapılabilir.

NMR spektroskopisinde örneğin analizi seyreltik ortamda yapılmaktadır. Örnek çözelti, 5 mm çapında 15 cm büyüklüğünde cam tüp içerisine (NMR tüpü) alınır ve güçlü manyetik alanın ortasına koyulur. Genelde NMR analizinde manyetik alan farklılıkları yerine frekans skalası kullanılır. Organik bileşiklerin proton rezonansları 0-12 ppm arasında görülür. Bu küçük aralığın dikkatle incelenmesi ve hidrojen farklılıklarının kolayca anlaşılabilmesi için oldukça duyarlı cihaz ve sistem gerekmektedir.

NMR analizinde spektrumu alınacak moleküllerin birbirlerinden oldukça uzak olması yani seyreltik olması tercih edilen durumdur. Çözücü olarak kullanılan maddelerde hidrojen atomlarının bulunması spektrumda şiddet probleminin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Karbon tetraklorür (CCl_4) gibi hidrojen içermeyen çözücülerin her madde için çözünürlükleri genellikle iyi olmamaktadır. Bu nedenle çözücü olarak manyetik alandan etkilenmeyen dötero yapıları kullanılmaktadır. Dötero kloroform, dötero su, etil alkol, dimetil sülfoksit gibi çözücüler yaygın olarak kullanılmaktadır.

NMR analizinde dötero çözücülerden dimetil sülfoksit kullanılarak Varian UNITY INOVA 500MHz cihazında ^{1}H-NMR ölçümleri yapılmıştır.

3.6.2. Elementel Analiz

Örneklerin elementel analizleri Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihazında yapılmıştır. Elementel analiz cihazı ile 950-1000 °C sıcaklıkta yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı veya sıvı organik bileşiğini yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri tayin edilmektedir. Analizde yakıcı gaz olarak oksijen gazı, taşıyıcı gaz olarak ise helyum gazı kullanılmaktadır. Elementel analiz cihazı; katı, sıvı veya gaz örneklerde anorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürtün (S) aynı anda tayin edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca yapıdaki oksijenin tayinine de imkân sağlamaktadır.

Cihazın çalışma prensibi üç aşamalı olarak tanımlanabilir. İlk aşamada örnek kalay kapsüle koyulur ve yakılarak yükseltgenir. Yanma sonucu oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz ile (He) kromatografi kolonuna gönderilir. Kolonda oksijen gazı ile yakılarak oluşan ve ayrılan karışım gazları termokondüktif dedektöre (TCD) yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilerek bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini verir.

3.6.3. X-Işını Kırınım Spektrometresi

Maddelerin atomik düzen yapılarını görüntülemek, birim kristal yapı özelliklerini tayin etmek için en çok kullanılan yöntemlerden biri X-ışını kırınımıdır. X-ışını kırınım yöntemi, her kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım diyagramları bir tür parmak izi gibi o kristalin tanımlayıcı karakteristiğidir.

XRD çalışma prensibi; örneğe X-ışını gönderilerek kırılma ve dağılma verilerinin toplanması şeklindedir. Örneğin kristal yapısına göre X-ışını farklı açılarda ve şiddette kırarak analizler hassas şekilde yapılmaktadır.

X-ışınları kristal yapı üzerine gönderildiğinde, ışınlar küçük geliş açılarıyla katı yüzeyinden tam yansımaya uğrarlar. Yansımaya uğrayan ışınlar, kristal yapıdaki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlara kırınım denilir ve kırınım çok sayıda atom içeren saçılmalardan meydana gelir. X-ışınlarının kristal yapıdaki kırınımı Bragg Kanunu ile ifade edilir. X-ışınlarının Bragg Eşitliği, gelen X-ışınının kırılma açısı ve uzunluğunun, kristal yapıyı oluşturan atom katmanları arasındaki uzaklığa bağlı olarak değişmesi mantığıyla oluşmuştur. Bu kırılan ışınların dedektörde kaydedilmesi ile kristalin yapı anlaşılabilmektedir. Bragg Denklemi (3.2) ile X-ışını spektrumu kullanılarak d-spacing (ortalama zincirler arası boşluk) değeri hesaplanır.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \tag{3.2}$$

Bu denklemde;

d = d-spacing,

θ = yansıma açısı (Bragg açısı),

λ = ışımanın dalga boyu, λ_{Cu} = 1,54056 Å,

n = kırınım mertebesi olarak tanımlanmaktadır, n=1.

XRD analizleri, 2° ile 40° açıları arasında 1°/dk. tarama hızı ile Cu/Kα radyasyonu üreten Rigaku Ultima+ markalı cihazda yapılmıştır. Analizi yapılan örneklerin kristalit boyutları, Debby-Scherrer denkleminden (3.3) yararlanılarak hesaplanır.

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \tag{3.3}$$

t = kristalit büyüklüğü,

K = kristal biçimine bağlı bir sabit, genellikle 0,89 olarak alınır.

λ = ışımanın dalga boyu, λ_{Cu} = 1,54056 Å alınır.

β = yarı yükseklikteki pik genişliği (FWHM, full width at half maximum), radyan,

θ = yansıma açısı.

3.6.4. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

FTIR, kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi, bir tür titreşim spektroskopisidir. FTIR, moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçerek moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Titreşim frekansı sayısal olarak ölçeklendirmeye uygun olmadığı için analizlerde dalga sayısı kullanılır.

FTIR temel olarak kızılötesi ışının örnek tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma işlemi; moleküldeki kimyasal bağların titreşimi için gerekli dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden geçirilmesiyle gerçekleşir. Özgün kimyasal bağlar, karakteristik titreşim frekanslarına sahiptirler. Moleküller yalnız kendi titreşim frekanslarında ışını soğururlar ve soğurma miktarı ölçülerek maddelerin içinde bulunan fonksiyonel gruplar (-OH, -NH-, C=O vb) ve yapılar tayin edilir.

Örneklerin FTIR analizleri ThermoNicolet 380 FTIR-ATR marka spektroskopi cihazında yapılmıştır. Cihazda 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılmıştır.

3.6.5. Termal Gravimetrik Analiz

Termogravimetrik analizde programlı olarak artırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Elde edilen sıcaklık-kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilmektedir. TGA ile bir maddenin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır. TGA maddenin kütle kaybına uğradığı sıcaklığı saptar ve bu kayıp maddenin bozunduğunu veya buharlaştığını gösterir. Ayrıca, kütle kaybının olmadığı sıcaklık aralığını (veya aralıklarını) da göstererek maddenin kararlı olduğu durumu ifade eder. Belli bir sıcaklığa ısıtılan maddenin, TGA ile belirlenen kütle kaybı bilgisi, bir bileşiğin bileşimini belirleme ve bozunma sırasındaki reaksiyonları izleme kolaylığı sağlar.

Örneklerin ısıl bozunma davranışları, Shimadzu DTG-60H cihazı ile incelenmiştir. Analizlerde örnek, oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızı ile inert atmosfer altında ısıtılarak termo-oksidatif bozunma davranışları incelenmiştir.

3.6.6. Dinamik Işık Saçılımı

Dinamik ışık saçılımı metodu, seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin zamanla ölçülmesi prensibine dayanır. Saçılan ışığın şiddetindeki değişim; parçacığın hareketine, parçacığın büyüklüğüne, ortamın viskozitesine ve sıcaklığa bağlıdır. DLS yöntemi ile hidrodinamik büyüklük, difüzyon katsayısı, dağılım indeksi ve parçacık büyüklüğü değerleri ölçülür. DLS yöntemi; mikron düzeyindeki parçacıklar, nano büyüklükteki parçacıklar ve makromoleküller için uygundur.

Dolgu maddesinin partikül boyutu, Brookhaven 90 Plus Nano Particle Size Analyzer cihazı ile ölçülmüştür. Numunenin ölçüm derişimi % 0,00001-1 olacak şekilde seyreltik çözeltisi hazırlanmıştır.

3.6.7. Yüzey Alanı Analizi

Mikro, mezo veya makro boyutta gözenekli yapılar içeren numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle gözenek boyutunun ve dağılımının belirlenmesinde kullanılır. Analizi yapılacak

numune yüzeyinin tek bir moleküler tabaka ile kaplanması için gerekli gaz miktarının hesaplanması prensibine dayanır. Bu hesaplamada Brunauer Emmett ve Teller teorisi kullanıldığından cihaza yaygın olarak BET denilmektedir.

Analiz öncesinde numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için vakumlu ısıtma yapan degas ünitesine yerleştirilir. Daha sonra numuneler sıvı azot ortamında adsorban olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulur. Bu analizler sonucunda numunenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren adsorpsiyon izotermi elde edilir. Adsorpsiyon izotermi ile numunenin aşağıdaki özelliklerini belirlemek mümkündür:

- Tek veya çok noktalı BET yüzey alanı,
- Mikro gözenek boyut dağılımı (0,5 nm – 2 nm),
- Mezo gözenek boyut dağılımı (2 nm – 50 nm),
- Toplam gözenek hacmi,
- Ortalama gözenek boyutu.

Sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin yüzey alanı analizi Quadrosorb SI model Quantachrome marka cihazda gerçekleştirilmiştir. 77 K'deki sıvı azot ortamında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak BET methodu ile ölçüm yapılmıştır.

3.6.8. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobunun temel prensibi; bir elektron kaynağından çıkan elektronlar ile numunenin etkileşmesi sonucu elde edilen verilerin algılayıcılar tarafından toplanması sonucu görüntü oluşumu esasına dayanır. Elektron mikroskobunda elektron kaynağı olarak elektron tabancaları kullanılır. SEM'de görüntü, elektron tabancalarıyla üretilen elektronların yüksek voltaj ile hızlandırılarak numune üzerine odaklanması, bu elektronların numune yüzeyini taratması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen verilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirilerek katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Elektron mikroskobunda bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Görüntü üzerinde 10X-20000X aralığında büyütme yapılabilir.

Örneklerin SEM analizleri JEOL-JSM 6335F cihazında farklı bölge ve büyütmelerde görüntü alınarak yapılmıştır.

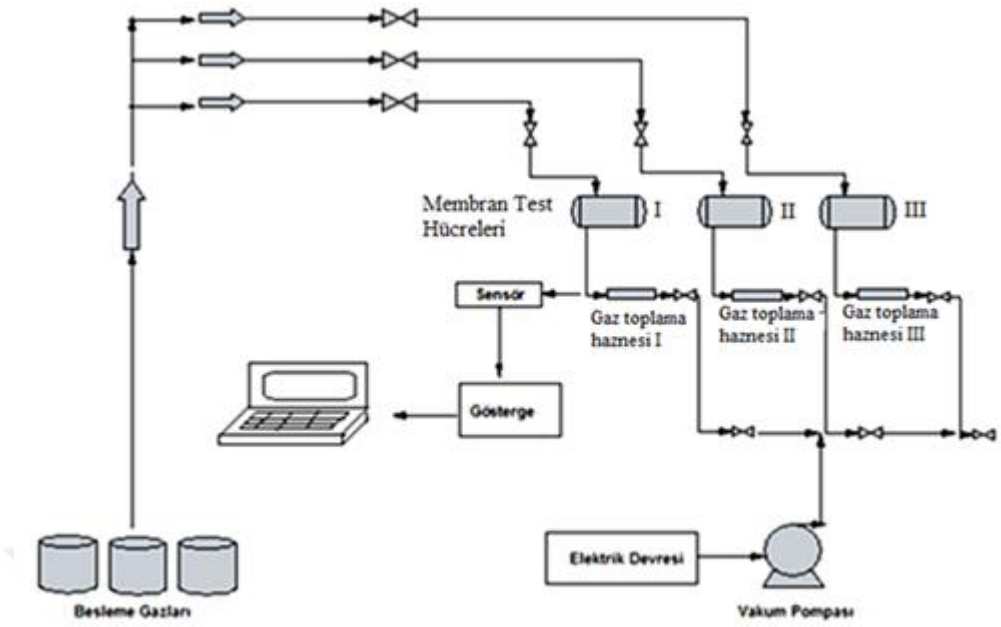
3.6.9. Gaz Ayırma Analizi

Hazırlanan membranların gaz geçirgenlik ölçümleri sabit hacim-değişken basınç yöntemi esasına göre yapılmıştır [129]. Sabit hacim-değişken basınç yöntemi, gaz geçirgenlik ölçümünde güvenilir ve kullanımı kolay olan ölçüm yöntemidir. Sabit hacim-değişken basınç yönteminde geçirgenlik katsayısı, yatışkın olmayan hal ve yatışkın hal olmak üzere iki farklı durumda hesaplanabilir. Bu çalışmada ise gaz geçirgenlik ölçümleri yatışkın halde gerçekleştirilmiştir. Yatışkın hal yönteminde önemli olan gazın yatışkın hale ulaşmasıdır. Beslenen gazın ürün tarafına akışı basınç farkı ile sağlanır. Membran hücresine yerleştirilmiş membranın iki tarafı arasında basınç farkı uygulanarak, sabit hacimli hazne içerisine gaz geçişi sağlanır. Kalibre edilmiş sabit hacimli haznede toplanan gaz, basınç artışına neden olur ve zamanla doğrusal olarak değiştiği zaman dilimindeki basınç-zaman ilişkisinden eğim hesaplanır. Hesaplanan bu eğim ile geçirgenlik katsayısı bulunur [130, 131].

Gaz geçirgenlik ölçümleri % 99,8 saflıkta H_2, % 99,8 saflıkta CH_4 ve % 99,8 saflıkta CO_2 gazları kullanılarak 35 °C'de gerçekleştirilmiştir. Ölçümü yapılacak membranların kalınlıkları örnek üzerindeki farklı bölgelerden alınan değerlerin ortalaması ile belirlenmiştir. Analizlerde kalınlık farkı ± % 5 sınırı içinde olan örnekler kullanılmıştır. Gaz geçirgenlik testleri öncesi membranlara alüminyum bant ile maskeleme yapılmıştır.

Membranların gaz geçirgenlik ölçümleri Şekil 3.5'de şematik olarak gösterilen düzenekte yapılmıştır. Gaz geçirgenlik sistemi, temel olarak aşağıdaki bileşenlerden oluşmuştur;

- Gaz geçirgenlik ölçümü yapılacak membranın yerleştirildiği gaz geçirgenlik hücresi,
- Sabit hacimli ürün haznesinde toplanan gazın basıncını ölçen transdüser,
- Basınç değerlerinin kaydedildiği veri toplama sistemi,
- Besleme gazı.



Şekil 3.5: Gaz ayırma sisteminin şematik gösterimi.

Gaz ayırma cihazının tasarımı ve imali sırasında sistemde gaz kaçağını önlemek amacıyla az bağlantı parçası kullanılmaya çalışılmış ve pek çok bağlantı kaynak yaptırılarak ve vana ile birleştirilerek yapılmıştır. Cihazda ¼ inç'lik paslanmaz çelik borular ile Leybold marka pompa kullanılmıştır. Cihazda kaçakların en az seviyeye indirilmesi için 68,9 bar basınca dayanımı olan ve He sızıntı testi $4x10^{-9}$ cc/sec olan Swagelok bellows vanalar ile Leybold marka 0-10 torr aralığında çalışan transdüser ve bilgisayara aktarmak için displayer kullanılmıştır. Membran hücresi, üzerinde çift o-ring (Viton, DuPont) olacak şekilde tasarlanmış ve yüzeyi pürüzsüz ayna parlaklığına getirilmiştir. Membran hücresinin alt kısmında ise sinterlenmiş metal kullanılarak membrana destek olması sağlanmıştır. Şekil 3.6'da membran hücresinin görüntüsü verilmektedir.



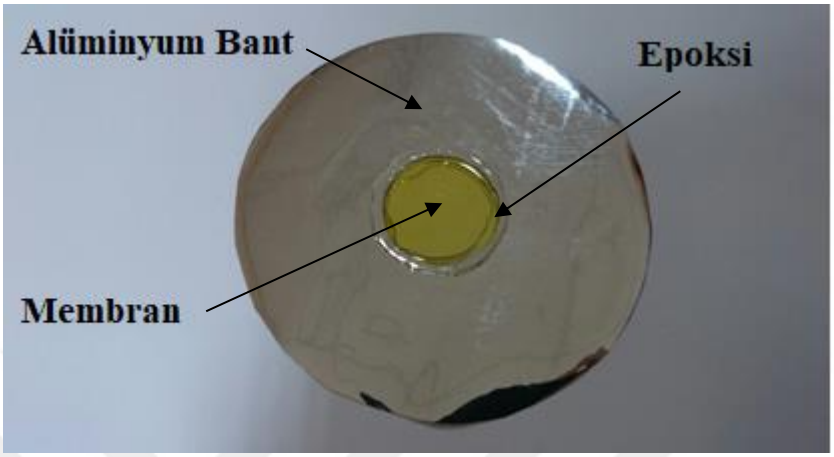
Şekil 3.6: Membran hücresinin görüntüsü.

Membranın sabit hacim tarafındaki basınç, sisteme bir gece vakum uygulanarak düşürülür ve sonrasında gaz geçirgenlik ölçümleri yapılır. Gaz tanklarına bağlı akış kontrol ediciler ile sisteme istenen oranlarda gaz yollanabilir. Gaz tanklarına beslenen gazlar, gaz toplama tankında toplanarak membran hücresine gönderilmek üzere burada tutulurlar ve geçirgenlik hücresine beslenirler. Beslenen gaz, membran üzerinden alt akıma geçer. Basınç ölçerler kullanılarak alt ve üst akım basınç değişimleri kaydedilir. Sistemde sıcaklığı sabit tutmak için bir ısıtıcı ve homojen bir sıcaklık için de bir fan bulunur. Membranın yerleştirildiği membran hücresi, alt ve üst olmak üzere iki parçadan oluşur. Membran, yapışkanlı bir alüminyum bant ile alttaki parçaya yapıştırılır. Meydana gelebilecek gaz kaçaklarının önlenmesi için alt ve üst parçalarda viton malzemeden yapılmış o-ringler kullanılır. Bu alt ve üst parçalar biraraya getirilerek vidalar yardımıyla kapatılır.

3.6.9.1. Maskeleme işlemi

Gaz geçirgenlik ölçümlerinin uygulanacağı membranın alanı küçük olduğundan ölçümlere uygun hale getirebilmek amacıyla maskeleme işlemi yapılır. Gaz geçirgenlik ölçümleri için membrandan daire şeklinde küçük bir parça kesilerek maskeleme işlemi yapılmıştır. Maskeleme malzemesi olarak kullanılan geçirimsiz ve bir tarafı yapışkanlı alüminyum bandın ortasından bir daire kesilerek açılır ve membran bandın yapışkanlı kısmına yapıştırılır. İkinci bir alüminyum bandın ortası membran malzemesi üzerinden gaz geçirmeye uygun olacak büyüklükte daire şeklinde çıkarılır. Bu iki folyo arasına membran malzemesi yapıştırılır, etkin

yapışmanın sağlanması için membranın üst kısmı epoksi yapıştırıcı ile sabitlenerek sızıntının oluşması engellenmiştir ve epoksinin kuruması için 1 gün bekletilerek maskeleme işlemi tamamlanmıştır. Şekil 3.7'de maskelenmiş membran görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.7: Maskelenmiş membran görüntüsü.

3.6.9.2. Tek Gaz Geçirgenlik Analizi

Gaz geçirgenliğini hesaplamak için membranın kalınlığının ve alanının bilinmesi gerekmektedir. Membranın kalınlığı, elektronik dijital mikrometre cihazı ile filmin farklı bölgelerinden kalınlık ölçülmüş ve ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Membran alanı ise milimetrik kâğıt yardımıyla ölçülmüştür. Bütün membranların gaz geçirgenlik ölçümleri 35 °C sıcaklıkta ve 4±0,1 bar sabit besleme basıncında gerçekleştirilmiştir. Sisteme bir gece vakum uygulanarak membranın sabit hacim tarafındaki basınç düşürülür ve veri kayıt programı ile bu basınç değişimi kaydedilerek kaçak hızı hesaplanır. Bulunan kaçak hızı, geçirgenlik ölçümü hesabında kullanılır. Membrandan gaz geçişinin yatışkın hale ulaştığından emin olmak için hücrenin ürün tarafı ölçüm yapılmadan önce vakuma alınır, daha sonra vakum kapatılıp tekrar gaz geçişi başlatılır ve birbirine yakın eğim değerleri elde edilinceye kadar bu işleme devam edilir. Tekrarlanan ölçümlerin ortalamaları alınarak gaz geçirgenlikleri belirlenir.

Sistem sabit hacim-değişken basınç yöntemiyle çalışmaktadır ve tüm ölçümler yatışkın halde gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 3.4 kullanılarak tek gaz geçirgenliği hesaplanmıştır:

$$P = \frac{(\alpha_s - \alpha_l)\, V\, l}{A\, R\, T\, (\Delta\rho)} \tag{3.4}$$

P: Geçirgenlik (Barrer),

α_s: Alt akım basıncının zamana göre değişimi doğrusunun eğimi (mbar/s),

α_l: Alt akımda zamanla meydana gelen sızıntının eğimi (mbar/s),

V: Alt akım hacmi (m^3),

l: Membranın kalınlığı (m),

A: Membranın alanı (m^2),

R: İdeal gaz sabiti ((m^3Pa)/(Kmol)),

T: Sıcaklık (K),

Δρ: Basınç farkı (mbar).

P: Barrer (1 Barrer =10^{-10} cm^3 (STP).cm/cm^2.s.cmHg)

cinsinden gazın geçirgenliğini göstermektedir. Eşitlik 3.4'deki basınç farkı alt ve üst akımlar arasındaki basınç farkıdır ve basınç-zaman grafiğinden ise eğim değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan tek gaz geçirgenliklerinin birbirine oranlanmasıyla ideal seçicilik değerleri belirlenmiştir:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \tag{3.5}$$

α: Seçicilik,

P_A ve P_B: A ve B gazlarının geçirgenlikleri.

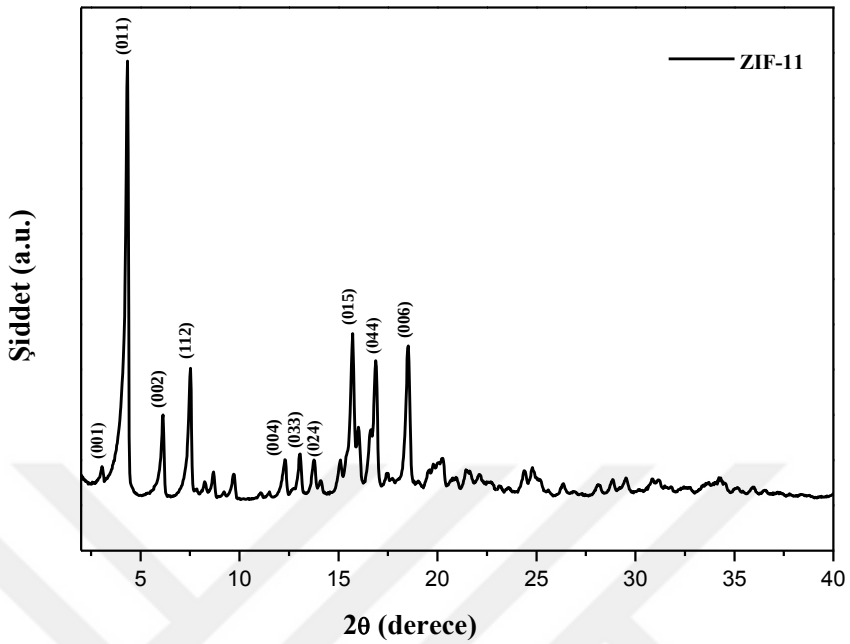
4. BULGULAR

4.1. ZIF-11 PARTİKÜLLERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. ZIF-11 Partiküllerinin XRD Analiz Sonuçları

ZIF-11 partiküllerinin kristal yapısının incelenmesi için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.1'de ZIF-11 partiküllerinin 2° ile 40° açıları arasındaki X-ışını kırınım diyagramı verilmektedir. XRD diyagramına bakıldığında ZIF-11 partiküllerine ait en keskin pik değeri 2θ: 4,33°'de görülmektedir. Yapıda görülen diğer pikler 2θ; 6,18°, 7,50°, 8,68°, 12,29°, 13,09°, 13,70°, 15,69°, 17,01°, 18,53° ise ZIF-11'in kristal yapısını karakterize eden piklerdir [85, 123, 132]. Sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin XRD pik değerleri Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)'den alınan XRD karakteristik pikleriyle karşılaştırılarak yapının elde edilip edilmediği incelenmiştir. Bu karşılaştırma sonucunda sentezlenen ZIF-11 partiküllerine ait XRD pik değerleri, literatürde belirtilen pik değerleri ile uyumlu olduğu ve ZIF-11 kristallerinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür. Sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin XRD pikleri ile CCDC-602545'den alınan XRD karakteristik piklerinin karşılaştırılması ayrıntılı olarak Tablo 4.1'de verilmiştir.

Denklem 3.3'de verilen Debby-Scherrer eşitliği kullanılarak ZIF-11 partiküllerinin kristalit boyutu 51,77 nm olarak hesaplanmıştır.



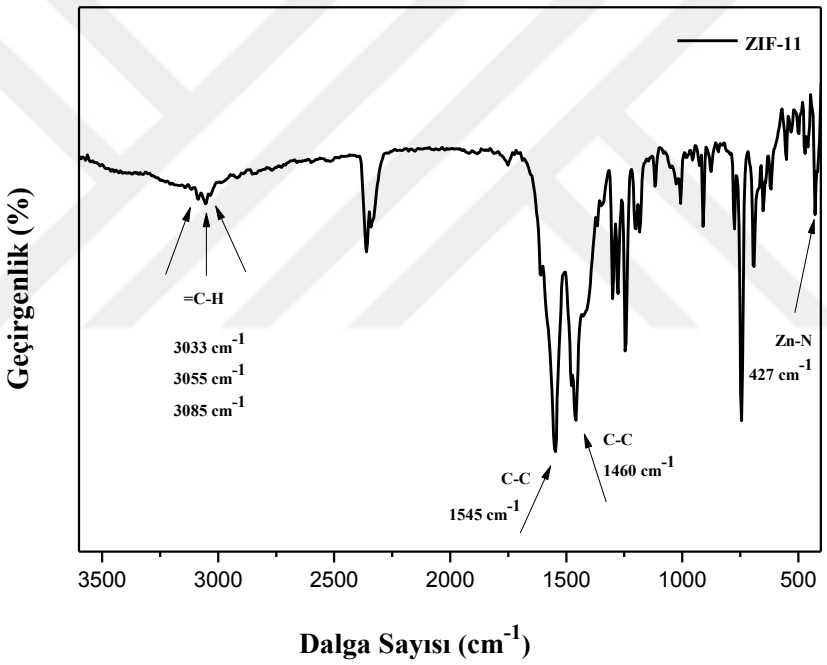
Şekil 4.1: ZIF-11 partiküllerinin XRD grafiği.

Tablo 4.1: CCDC-602545'den alınan karakteristik XRD pikleri ile sentezlenen ZIF-11 piklerinin karşılaştırılması.

Gözlenen XRD pikleri (2θ)	Simülasyon XRD pikleri (2θ)	hkl indeksleri
3,06	3,07	001
4,33	4,34	011
6,18	6,14	002
7,50	7,52	112
8,68	8,69	022
9,70	9,72	013
11,02	11,08	023
12,29	12,30	004
13,09	13,05	033
13,70	13,76	024
15,69	15,70	015
17,01	17,42	044
18,53	18,50	006

4.1.2. ZIF-11 Partiküllerinin FTIR Analiz Sonuçları

ZIF-11 partiküllerinin tablet haline getirilerek 4000 cm^{-1} ila 400 cm^{-1} aralığındaki FTIR spektrumu Şekil 4.2'de verilmektedir. ZIF-11 kristallerinin kimyasal bileşimleri, FTIR analizi ile doğrulanmıştır. 427 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı Zn-N gerilmesini belirtmektedir. 1500-600 cm^{-1} arasındaki bölge benzimidazol halkasının gerilmesi ve bükülmesini ifade etmektedir. 1545 ve 1460 cm^{-1}'deki dalga sayısına sahip pikler benzimidazol aromatik halkadaki C-C gerilme bandlarını göstermektedir [85, 132]. 3085, 3055 ve 3033 cm^{-1}'deki pikler aromatiklerdeki =C-H gerilmesini ifade eden bandlardır [123].

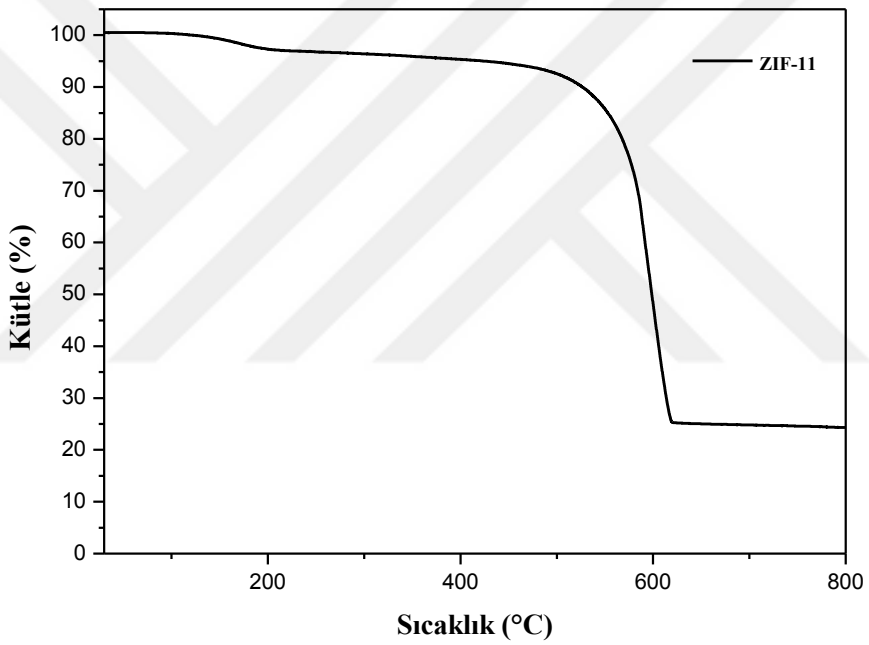


Şekil 4.2: ZIF-11 partiküllerinin FTIR spektrumu.

4.1.3. ZIF-11 Partiküllerinin TGA Sonuçları

ZIF-11 partikülleri alümina kroze içerisinde 5-10 mg arası tartılarak termogravimetrik analiz ile ısıl kararlılığı incelenmiştir. Kuru hava atmosferi altında sıcaklığa bağlı olarak kütle değişimlerini gösteren termogram Şekil 4.3'de verilmektedir. Termogram incelendiğinde 200 °C'ye kadar olan % 3,12'lik kütle kaybı, ZIF-11 partiküllerinin gözeneklerindeki nem ve çözücünün (toluen; KN.~110 °C) uzaklaştığı kısımdır. Termogramda yaklaşık 500 °C'ye kadar

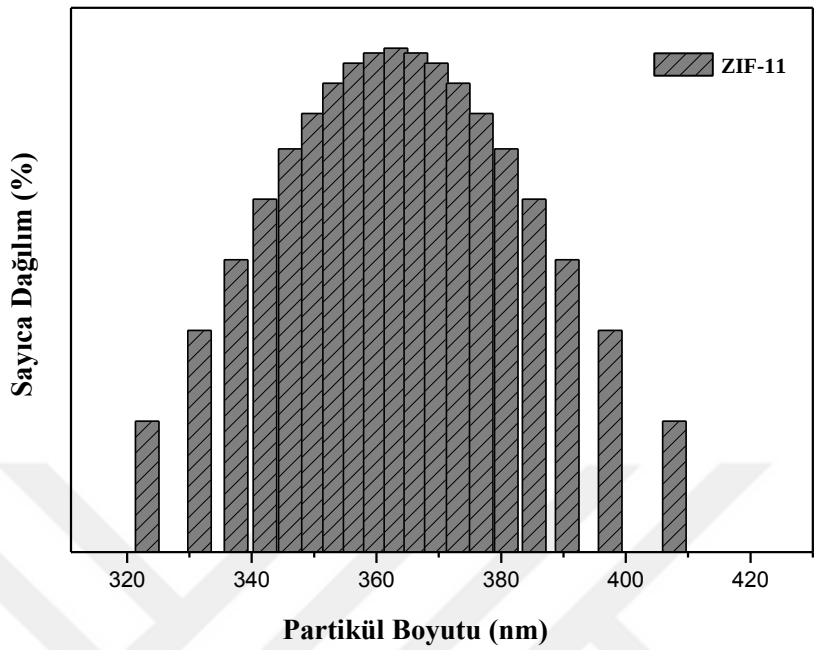
olan % 7,82'lik kütle kaybı, ZIF-11 partiküllerinin ısıl kararlılığını göstermektedir. 500-620 °C aralığındaki önemli kütle kaybının sebebi ZIF-11 partiküllerinin kafes yapısının ve organik grupların bozunmasından kaynaklanmaktadır [132]. 620 °C'den sonra ZIF-11 yapısının yok olduğu ve kalıntının tamamının ZnO olduğu kabul edilmiştir. Analizin sonunda kalıntı kütlesi, Zn metalinin ZnO'ya oksidasyonundan kaynaklanmaktadır [86]. Termograma bakıldığında ZnO kalıntı miktarının % 24,81 olduğu görülmektedir. ZIF-11 partiküllerinin moleküler formülünden $Zn(C_7H_5N_2)_2 \bullet 0{,}36C_7H_8$ (M_W = 1258,84) hesaplanan (ZnO, M_A = 81,39) teorik kalıntı miktarı % 25,20 değeri analiz sonucu ile elde edilen değerle uyuşmaktadır.



Şekil 4.3: ZIF-11 partiküllerinin TGA eğrisi.

4.1.4. ZIF-11 Partiküllerinin Partikül Boyut Analiz Sonuçları

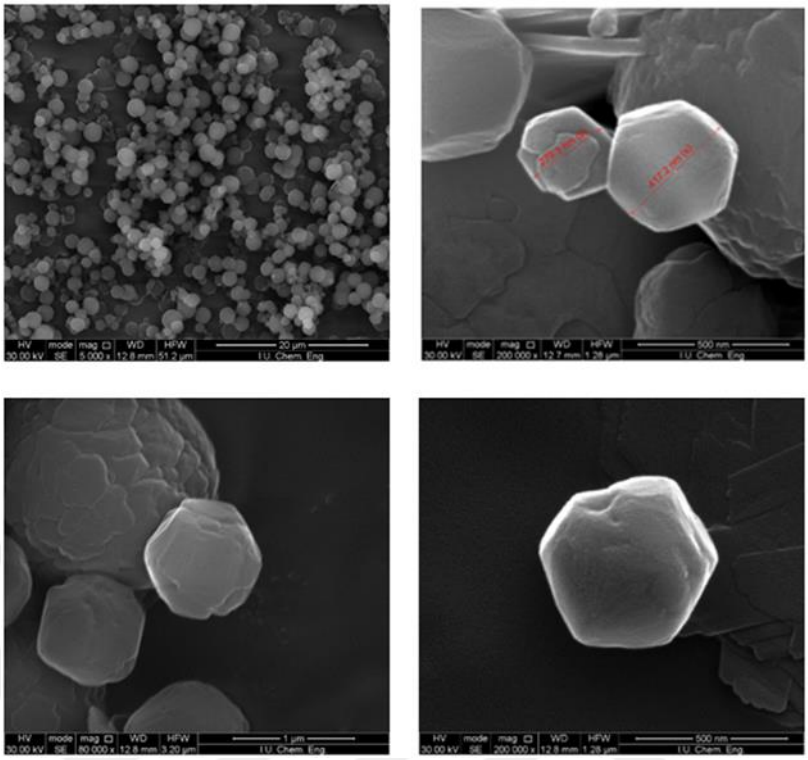
Partikül boyut analizi için sentezlenen ZIF-11'den 7 mg alınarak 20 ml metanol içerisinde dağıtılmış ve homojen dağılımı sağlamak için 2 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Hazırlanan seyreltik çözeltinin, dinamik ışık saçılımı yöntemi ile analizi yapılmıştır. Şekil 4.4'de sentezlenen RHO yapısındaki ZIF-11 partiküllerinin boyut dağılım grafiği verilmiştir. DLS analizine göre ZIF-11'in ortalama partikül boyutu 364 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4: ZIF-11 partiküllerinin boyut dağılım grafiği.

4.1.5. ZIF-11 Partiküllerinin SEM Analiz Sonuçları

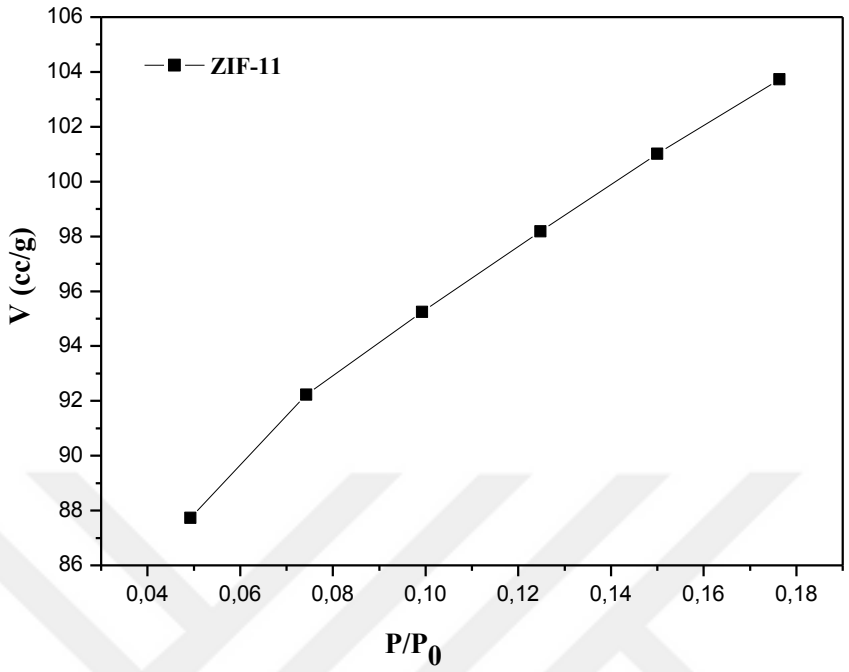
ZIF-11 partiküllerinin morfolojisini incelemek, oluşabilecek hataları görmek açısından SEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.5'de ZIF-11 kristallerinin farklı bölgelerinden ve farklı büyütme oranlarından alınmış SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntülerine bakıldığında sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin oldukça homojen dağıldığı ve aglomerasyonun oluşmadığı gözlenmiştir. Ayrıca ZIF-11 kristallerinin rombik dodekahedron yapıda olduğu ve başarıyla sentezlendiği görülmüştür [123, 132]. SEM görüntülerinde ZIF-11 partiküllerinin irili-ufaklı taneciklerden oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.5: ZIF-11 partiküllerinin SEM görüntüsü.

4.1.6. ZIF-11 Partiküllerinin BET Analiz Sonuçları

ZIF-11 partiküllerinin BET yüzey alanı, Quantachrome marka Quadrosorb SI model sorptometre cihazı ile ölçülen adsorpsiyon ve desorpsiyon değerlerinden elde edilmiştir. Saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için 180 ºC'de degas ünitesinde bir gece ön işleme tabi tutulan ZIF-11 partiküllerinin sıvı azot ortamında adsorban olarak kullanılan N_2 gazıyla analizi yapılmıştır. 77 K'de sıvı azot ortamında N_2 gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak Brunauer Emmett ve Teller methodu ile ZIF-11 partiküllerinin yüzey alanı ölçümü yapılmıştır. Bu analiz sonucunda ZIF-11 partiküllerinin adsorpsiyon izotermi elde edilmiş ve azot izoterm grafiği ise Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu analize göre ZIF-11 partikülünün yüzey alanı değeri de Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.6: ZIF-11 partiküllerinin 77 K'de azot izotermi.

Tablo 4.2: RHO yapısındaki ZIF-11 partiküllerinin yüzey alanı değeri.

BET yüzey alanı (m^2/g)
375,04

Literatürde ZIF-11'in N_2 adsorpsiyonu ile yüzey alanı analizi için kısıtlı sayıda çalışma mevcuttur. Bunun sebebi ise ZIF-11 partiküllerinin gözenek çapının (14,64 Å) N_2 gazının kinetik çapından (3,6 Å) büyük olmasına rağmen ZIF-11 partiküllerinin gözenek açıklığının (3,0 Å) N_2 gazının kinetik çapından küçük olması ile N_2 gazına karşı gözenekli yapı sergilememesidir. ZIF-11 partikülleri N_2 gazına karşı geçirimsizdir, fakat H_2 gazının kinetik çapı (2,89 Å) daha düşük olduğu için H_2 gazını adsorplayabilmektedir [87, 92].

Analiz sonucu ZIF-11 partiküllerinin BET yüzey alanı 375,04 m^2/g olarak bulunmuştur. BET analizinde hem dış yüzeye hem de iç yüzeye adsorplanan azot miktarı ölçülüp buradan yüzey alanı hesabı yapılmaktadır. ZIF-11 partiküllerinin gözenek açıklığı N_2 gazının kinetik çapından küçük olduğu için bu çalışmada N_2 gazı altında ölçülen yüzey alanı analizinden ZIF-11

partiküllerinin sadece dış yüzey alanına adsorplanan N_2 miktarı tayin edilebilmiştir. Analizde 375,04 m^2/g olarak ölçülen ZIF-11 partiküllerinin sadece dış yüzey alanını vermektedir. İç yüzey alanına adsorplanan N_2 miktarını ölçülemediği için ZIF-11 partiküllerinin BET yüzey alanının ölçülen değerden daha büyük olduğu düşünülmektedir.

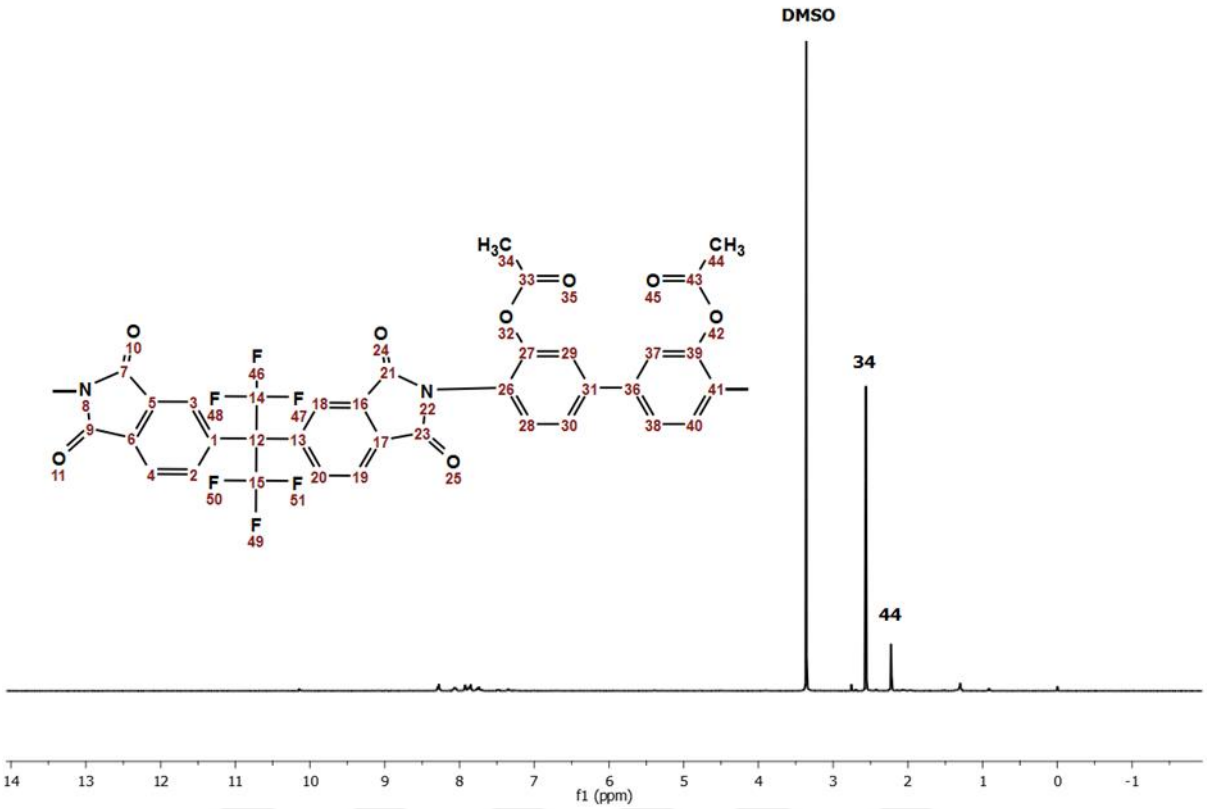
4.2. ZIF-11 KATKILI TR–6FDA-HAB POLİMER MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU

4.2.1. 6FDA-HAB Poliimidinin NMR Analiz Sonuçları

Şekil 4.7'de 6FDA-HAB poliimidinin ^{1}H-NMR spektrumu verilmektedir. Sentezlenen 6FDA-HAB poliimidinin kimyasal yapısı ^{1}H-NMR analizi ile doğrulanmıştır. Analiz için dimetil sülfoksit (DMSO) çözücüsü kullanılmış ve DMSO çözücüsünün piki 3,04 ppm'de görülmüştür.

^{1}H-NMR spektrumunda aromatik bölge 7,0 ppm ila 8,0 ppm arasındadır, dianhidrit hidrojen pikleri diamin hidrojen piklerinin ilerisinde yer almaktadır [126, 133]. Benzen halkasında karbon atomlarına bağlı hidrojenler 7,06 (41); 7,37 (40); 7,51 (28); 7,44 (37); 7,48 (38); 7,51 (28); 7,55 (2); 7,59 (29); 7,62 (30); 7,84 (4); 7,88 (18); 7,89 (19); 8,05 (3) ppm'de görülmüştür.

^{1}H-NMR spektrumunda alifatik bölgede asetat grubundaki metil protonları yer almıştır. Metil (CH_3) grubundaki hidrojenler; 2,22 (44); 2,55 (34) ppm'de görülmüştür [133, 134]. 10,06 ppm'de bir fenolik grup (-OH) piki bulunmaması, HAB monomerinde yer alan hidroksil grupların asetilasyon ile asetat gruplarına dönüştüğünün kanıtıdır [116].



Şekil 4.7: 6FDA-HAB poliimidinin ^{1}H-NMR spektrumu.

4.2.2. 6FDA-HAB Poliimidinin Elementel Analiz Sonuçları

200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB poliimidinin elementel analiz sonuçları için C, H ve N elementlerinin yüzdece kütle oranı moleküler formülden hesaplanarak teorik ve deneysel değerleri Tablo 4.3'de verilmektedir.

Elementel analiz sonucuna göre her bir örneğin C, H ve N elementleri için yüzdece kütle oranı, PBO moleküler formülünden hesaplanan değerler ile uyumludur. Bu uyum, 400 °C'de ısıl yeniden düzenleme işlemi ile siklodekarboksilasyon reaksiyonlarının meydana gelmesiyle PBO yapısının elde edildiğini göstermektedir [134, 135].

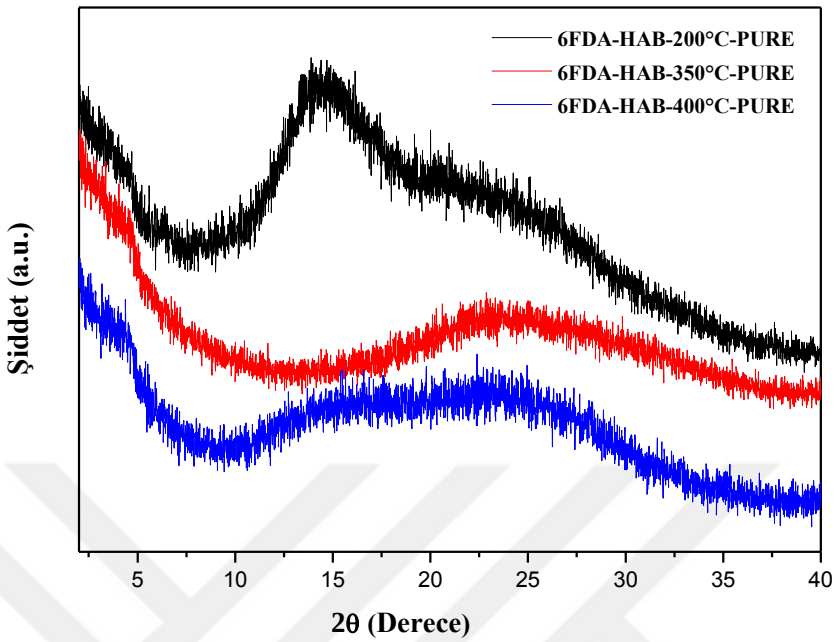
Tablo 4.3: 6FDA-HAB poliimidine ait elementel analiz sonuçları.

Membran	Deneysel Sonuç	Teorik Sonuç
6FDA-HAB-200 °C-PURE	% 59,60 C; % 2,82 H; % 4,06 N	% 59,32 C; % 2,54 H; % 3,95 N
6FDA-HAB-350 °C-PURE	% 61,27 C; % 2,30 H; % 4,34 N	% 59,62 C; % 2,24 H; % 4,49 N
6FDA-HAB-400 °C-PURE	% 65,72 C; % 2,14 H; % 4,49 N	% 64,93 C; % 2,61 H; % 5,22 N

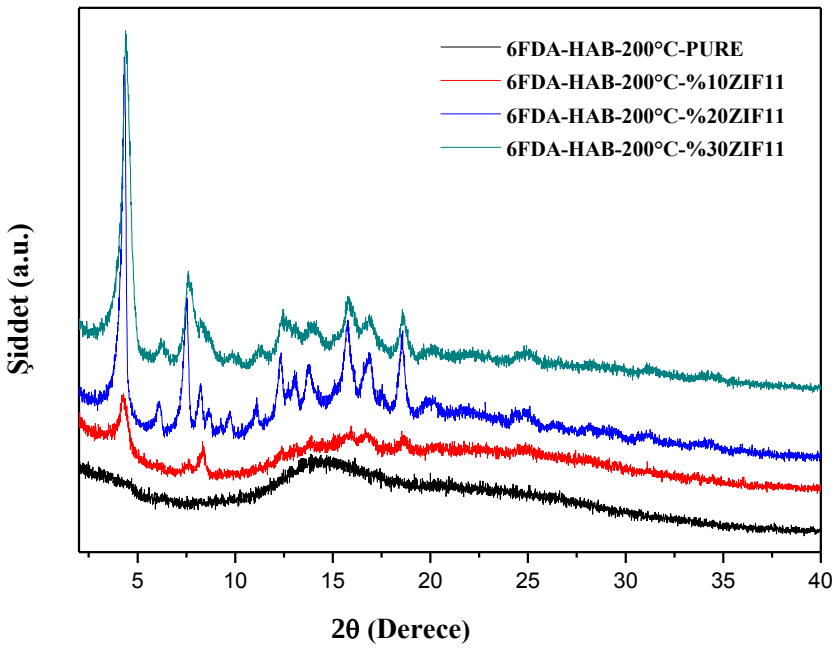
4.2.3. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların XRD Analiz Sonuçları

6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranlarda ZIF-11 dolgu maddesinin kristal yapısının kararlılığını incelemek ve 6FDA-HAB membranının, ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların yapısal karakterizasyonu için XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.8'de 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının XRD grafikleri verilmektedir. XRD grafiklerinde görülen geniş bandlar, polimerin amorf yapıda olduğunu belirtmektedir [24, 126]. 6FDA-HAB membranının 200 °C'deki XRD grafiği incelendiğinde, 10° ila 30° arasında geniş amorf yapıda bir pik verdiği görülmüştür. 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarda gerçekleşen ısıl işlemden sonra 6FDA-HAB membranının bu sıcaklıklardaki piklerinde bir değişiklik olmayıp amorf yapısını koruduğu gözlenmiştir.

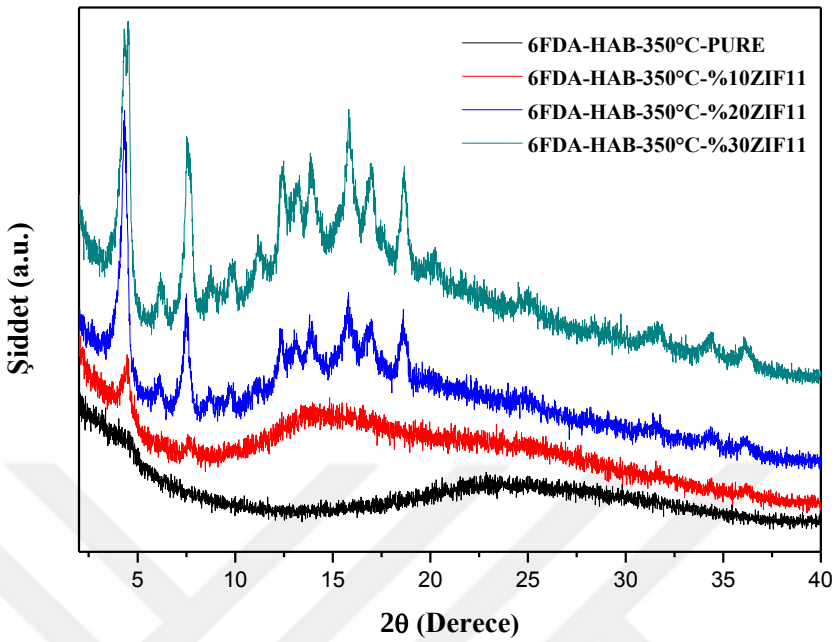
Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de sırasıyla 200 °C, 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarda ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve ağırlıkça % 10-20-30 ZIF-11 dolgu maddesi içeren 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların XRD grafikleri verilmektedir. ZIF-11 katkılı KMM'lerin XRD grafiklerine bakıldığında dolgu maddesi olarak ilave edilen ZIF-11'in kristal yapısına ait olan pikler görülmektedir. ZIF-11 partiküllerine ait en keskin pik değeri 2θ: 4,33°'de yer almaktadır [123]. Böylece ZIF-11 kristal yapısının, 6FDA-HAB poliimidine dahil edildikten sonra da değişmediği yapısını koruduğu görülmektedir. Ayrıca 6FDA-HAB poliimid yapısına ilave edilen ZIF-11 katkı miktarı arttıkça 6FDA-HAB membranına göre kristalinitede de artış gözlenmiştir. 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören % 30 ZIF-11 katkılı KMM'lerde ZIF-11 pikleri daha belirgin bir şekilde görülmektedir.



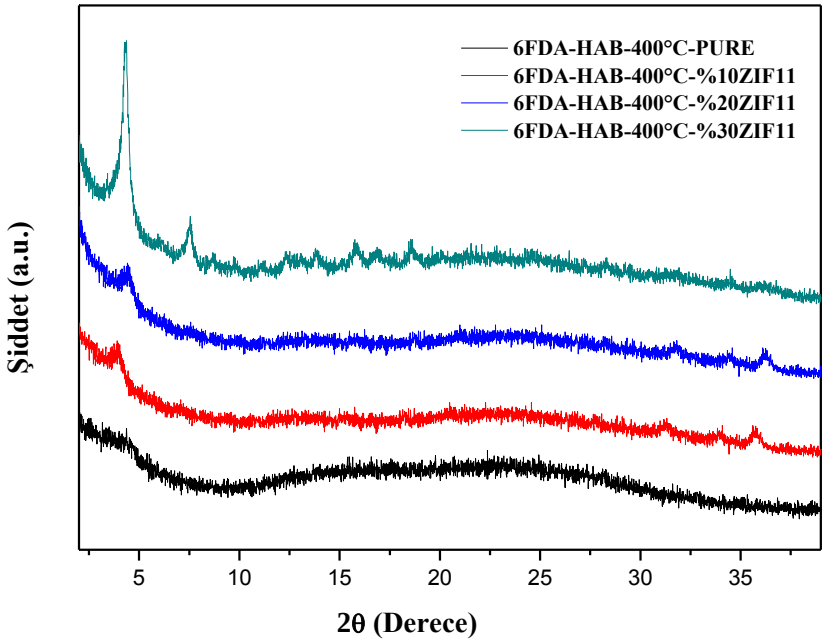
Şekil 4.8: 6FDA-HAB membranının 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerdeki XRD grafikleri.



Şekil 4.9: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların XRD grafikleri.



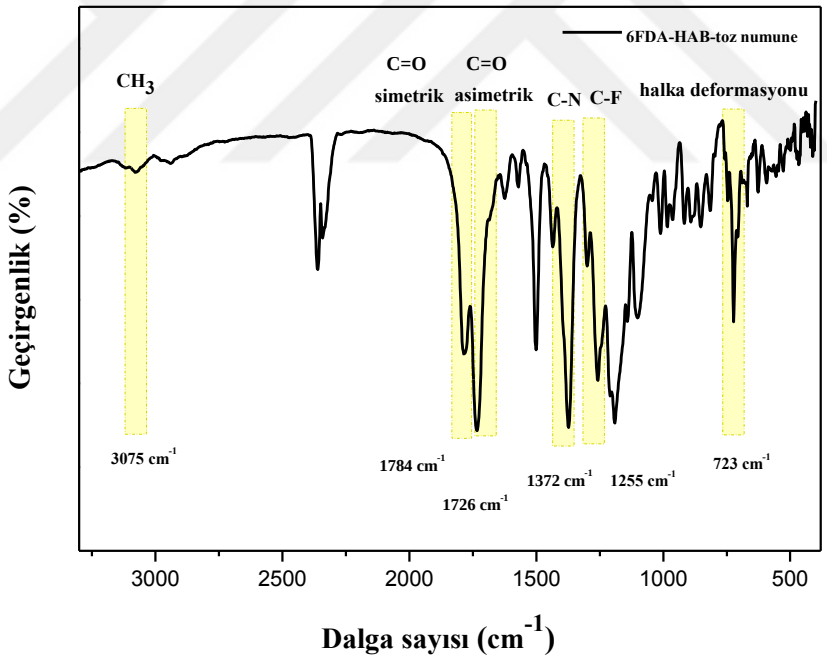
Şekil 4.10: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların XRD grafikleri.



Şekil 4.11: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların XRD grafikleri.

4.2.4. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların FTIR Analiz Sonuçları

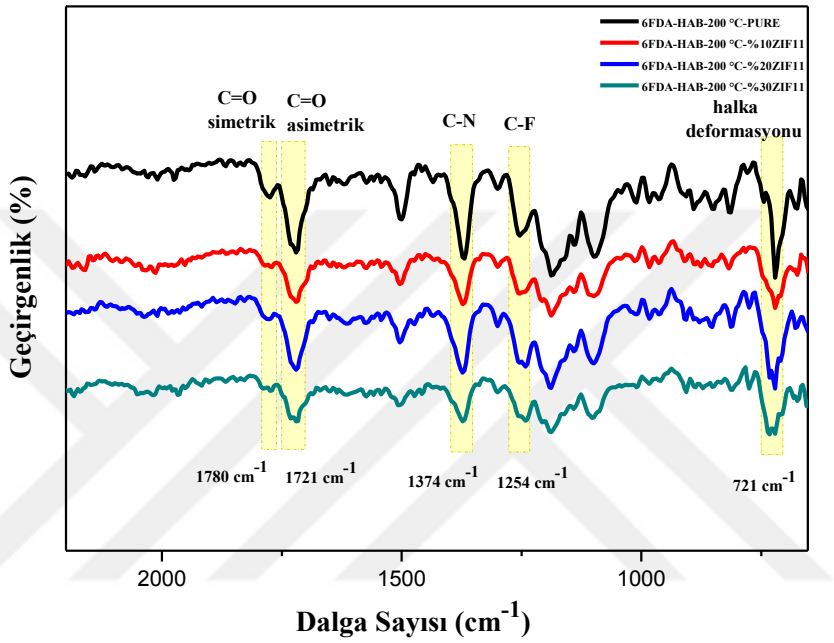
Kimyasal imidizasyon yöntemi ile sentezlenen 6FDA-HAB poliimidinin toz haline getirilip tablet hazırlanması ile elde edilen ATR-FTIR spektrumu Şekil 4.12'de verilmektedir. 6FDA-HAB polimerinin imidize edilmiş yapısı FTIR spektrumu tarafından onaylanmış ve sentezlenen poliimid, karakteristik imid halkası absorpsiyon bandlarını göstermiştir. 1784, 1726, 1372, 723 cm^{-1} dalga sayısına sahip bu pikler sırasıyla simetrik C=O, asimetrik C=O, C-N gerilmesi ve halka deformasyonu olarak belirtilmiştir [33, 136]. 6FDA-HAB polimerinde, 6FDA monomerinde yer alan CF_3 gruplarından kaynaklanan C-F karakteristik bandı 1255 cm^{-1}'de tanımlanmıştır [137]. 3400 cm^{-1}'de O-H gerilmesinin yokluğu, 3075 cm^{-1}'de metil grubuna ait bandın varlığı kimyasal imidizasyon sırasında OH grubunun asetilasyon ile asetat gruplarına dönüştüğünün kanıtıdır [116].



Şekil 4.12: 6FDA-HAB poliimidinin toz numunesinin ATR-FTIR spektrumu.

Şekil 4.13'de 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların ATR-FTIR spektrası verilmektedir. Hazırlanan 6FDA-HAB membranı, ftalik imid halkasıyla ilişkili dört karakteristik absorpsiyon bandını açıkça

göstermektedir. Bu karakteristik imid absorpsiyon bandları; 1780 cm^{-1}'de simetrik C=O gerilmesi, 1721 cm^{-1}'de asimetrik C=O gerilmesi, 1374 cm^{-1}'de C-N gerilmesi ve 721 cm^{-1}'de halka deformasyonu olarak tanımlanmıştır [134]. 6FDA dianhidritinin yapısında yer alan CF_3 gruplarından kaynaklanan C-F karakteristik bandı 1254 cm^{-1}'de belirtilmiştir [126, 137].



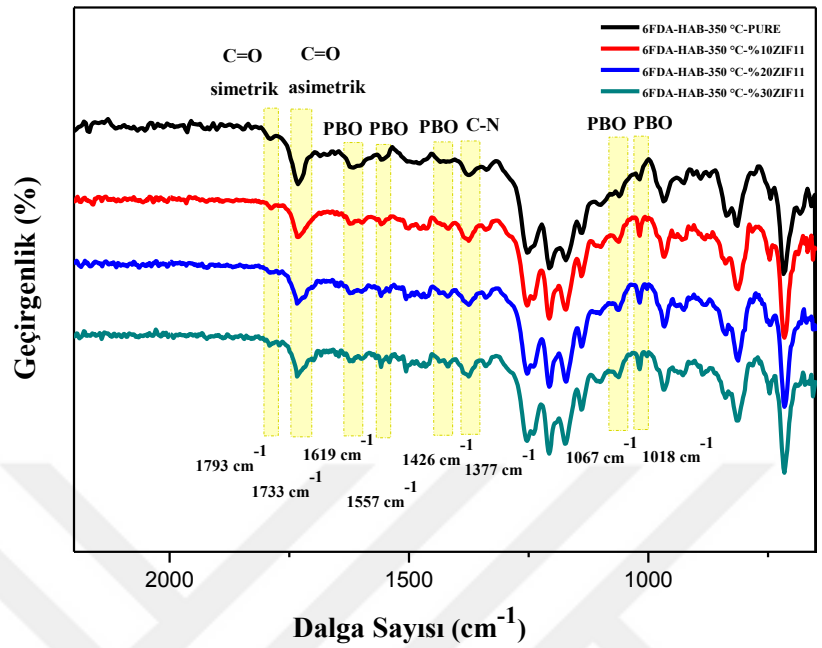
Şekil 4.13: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların ATR-FTIR spektrası.

Şekil 4.14, Şekil 4.15'de 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların ATR-FTIR spektrası verilmektedir. Orto fonksiyonel gruplu 6FDA-HAB poliimidi inert atmosferde 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem sırasında PBO yapısı oluşturmak üzere dekarboksilasyona uğrar. 1380, 1720 ve 1780 cm^{-1} dalga sayısına sahip bandlar karakteristik imid yapılarıdır [135]. Isıl yeniden düzenleme sırasında PBO yapısı oluşumu ile karakteristik imid bandlarının yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir [126].

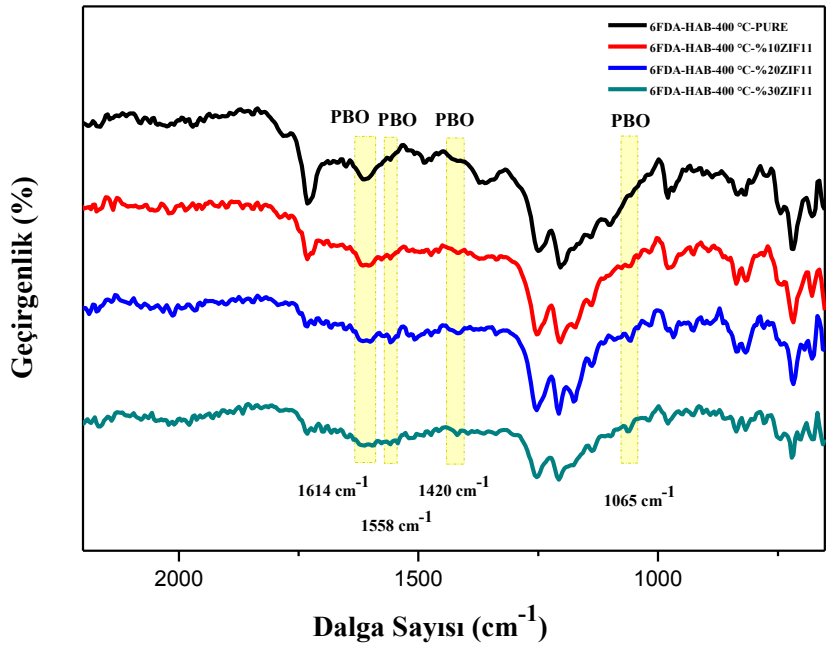
Şekil 4.14'de verilen 350 °C'de ısıl işlem ile elde edilen polibenzoksazol yapısını karakterize eden pikler 1018, 1067, 1426, 1557 ve 1619 cm^{-1} dalga sayısına sahip absorpsiyon bandlarıdır [135]. Bu pikler, benzoksazol halkalarının titreşimini karakterize eder ve imidin ısıl

siklizasyonu ile polibenzoksazol yapısının oluştuğunu gösterir. 1067 ve 1619 cm^{-1} dalga sayısına sahip pikler sırasıyla Ar–C-O gerilmesi, C=N gerilmesi ile tanımlanır [24, 138].

Şekil 4.15'de spektrada görülen 1065, 1420, 1558 ve 1614 cm^{-1} dalga sayısına sahip absorpsiyon bandları 400 °C'de ısıl işlem ile elde edilen PBO yapısını tanımlamaktadır [135]. 1065 ve 1614 cm^{-1} dalga sayısına sahip bandlar sırasıyla Ar-C-O gerilmesi, C=N gerilmesi ile ifade edilir [70, 136, 138].

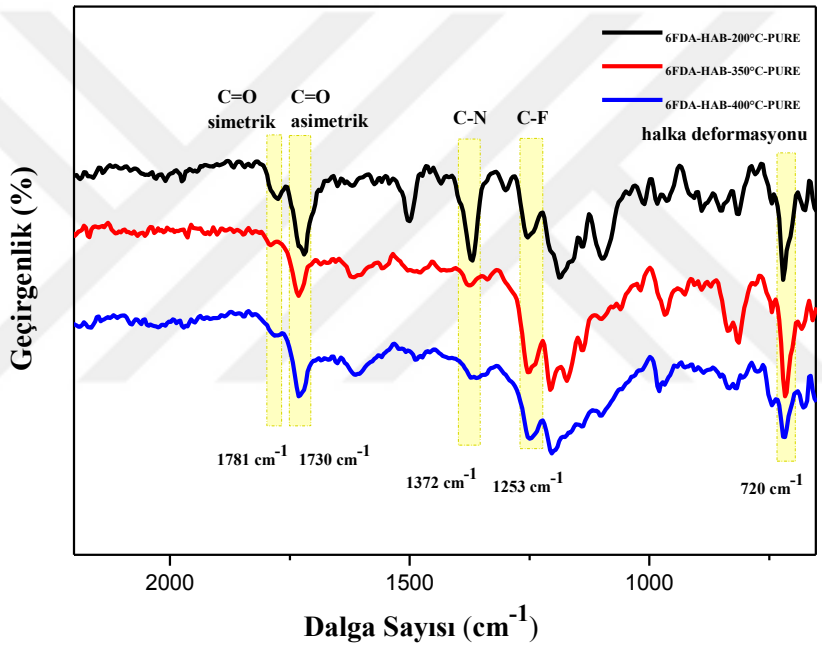


Şekil 4.14: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların ATR-FTIR spektrası.



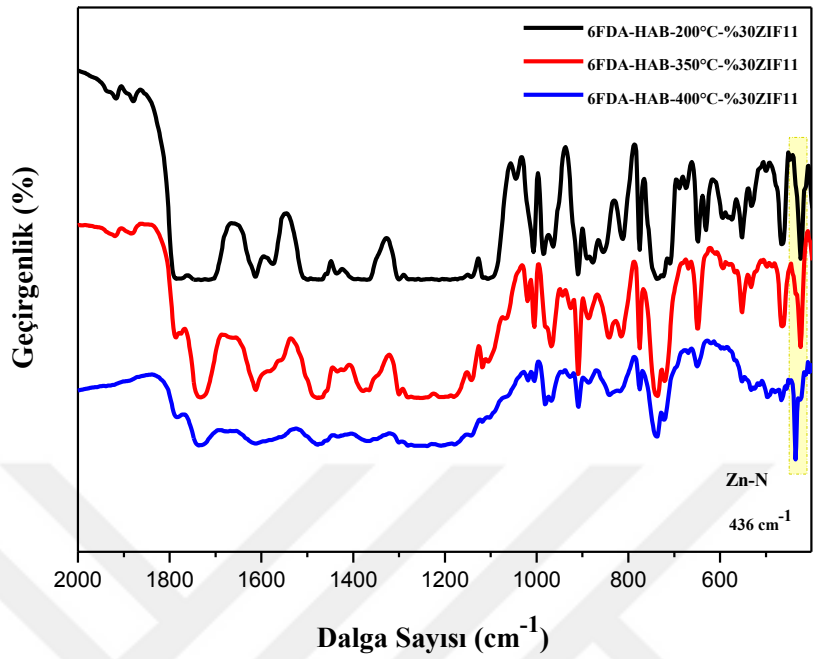
Şekil 4.15: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların ATR-FTIR spektrası.

Şekil 4.16'da 6FDA-HAB membranının 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerdeki ATR-FTIR spektrası verilmektedir. Isıl olarak yeniden düzenleme sırasında karakteristik imid bandlarının yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir [126]. 350 °C ve 400 °C'lerdeki ısıl işlemlerden sonra 1260 ile 1100 cm^{-1} civarındaki C-F absorpsiyon bandlarının bozulmamış olduğu görülmüştür. Ayrıca ısıl işlem ile 1600 ile 1550 cm^{-1} ve 950 ile 700 cm^{-1} aromatik bölgelerdeki gerilme ve bükülmelerde küçük farklar gözlenmektedir [20].



Şekil 4.16: 6FDA-HAB membranının 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerdeki ATR-FTIR spektrası.

Şekil 4.17'de % 30 ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranların 2000 ila 400 cm^{-1} arasında 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerdeki ATR-FTIR spektrası verilmektedir. 436 cm^{-1}'de görülen titreşim piki Zn-N'ye ait olan karakteristik imidazol yapısına aittir. Bu pik, ZIF-11'in kimyasal yapısını koruduğunu göstermektedir. 1500 ile 600 cm^{-1} arasındaki pikler, benzimidazol halkasının gerilme veya bükülme bandları ile ifade edilir. 1475 ve 1614 cm^{-1}'deki pikler benzimidazol aromatik halkadaki C-C gerilmesine karşılık gelir [85, 123, 132].



Şekil 4.17: % 30 ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranların 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerdeki ATR-FTIR spektrası.

4.2.5. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların TGA Sonuçları

200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve ağırlıkça % 10-20-30 oranlarında ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların ısıl siklizasyon prosesleri ve ısıl kararlılıkları TGA ile incelenmiştir. Örnekler 5-6 mg arası tartılarak alumina kroze içinde oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar 10 °C/dak ısıtma hızı ile azot atmosferi (300 ml/dak) altında ısıtılarak termo-oksidatif bozunma davranışları incelenmiştir.

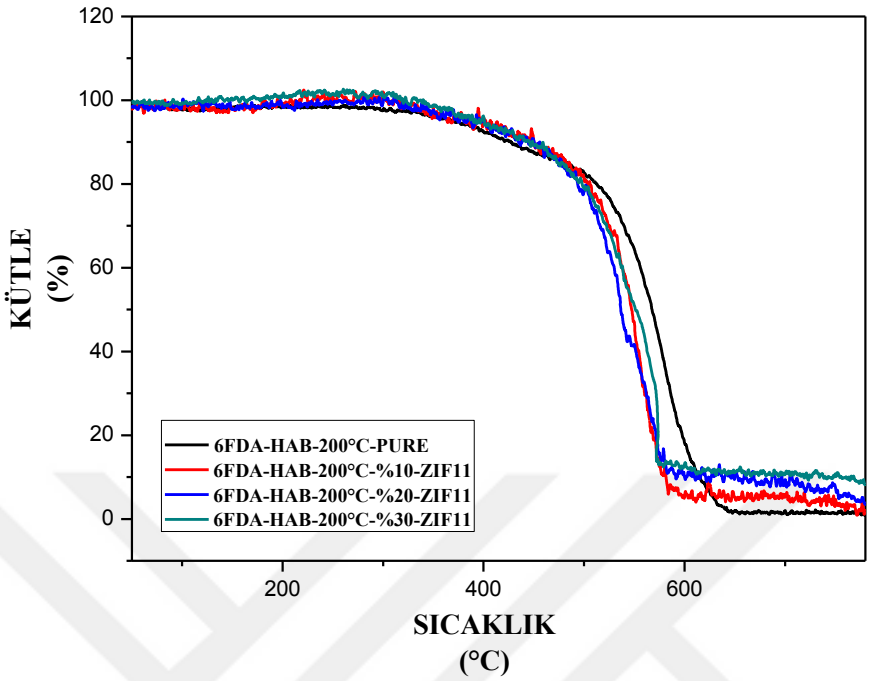
Şekil 4.18'de 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve farklı oranlarda ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA sonuçları verilmektedir. 6FDA-HAB membranının termogramına bakıldığında 300 °C'ye kadar olan % 2,79'luk kütle kaybının sebebi orto konumlu asetat gruplarının deasetilasyonu ile orto konumlu hidroksil gruplarına dönüşerek yan ürün olarak oluşan asetik asitin yapıdan uzaklaşmasıdır [120, 124, 128]. Ayrıca membranda kalan çözücü ve nem bu sıcaklık aralığında yapıdan uzaklaşmaktadır. 300-500 °C arasında meydana gelen % 15,67'lik kütle kaybının sebebi hidroksil-imid grubunun ısıl yeniden düzenleme ile polibenzoksazol yapısına dönüşmesinden dolayıdır. Isıl siklizasyon sırasında

dekarboksilasyon reaksiyonunun meydana gelmesiyle karbondioksit açığa çıkarak % 15,67'lik kütle kaybı meydana gelmektedir. 500-650 °C arasında meydana gelen % 80,21'lik kütle kaybı ise polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanmaktadır [20, 33, 133].

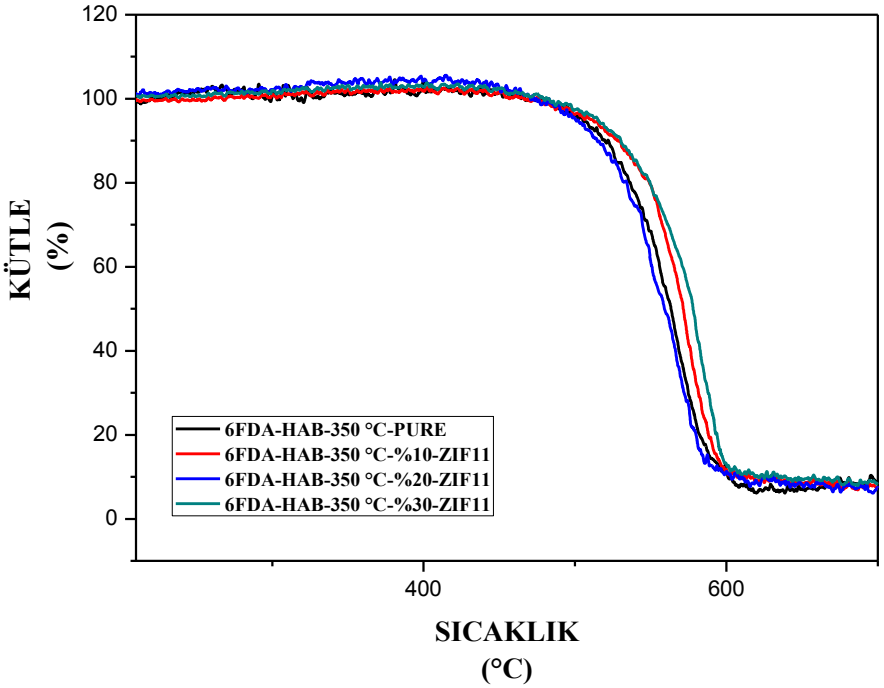
Şekil 4.19'da verilen 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve farklı oranlarda ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA sonuçlarında kütle kaybının iki basamaklı olduğu görülmektedir. 6FDA-HAB membranının termogramında 300-500 °C aralığında meydana gelen ilk basamaktaki % 3,92'lik kütle kaybı ısıl yeniden düzenleme ile hidroksil-imid grubunun polibenzoksazol yapısına dönüşümü sırasında ortaya çıkan karbondioksitten dolayıdır. 500-650 °C arasında gerçekleşen ikinci basamaktaki % 89,3'lük kütle kaybı ise polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanmaktadır [20, 33, 124, 133].

Şekil 4.20'de 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve farklı oranlarda ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA sonuçları verilmektedir. 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ısıl bozunma sıcaklığı yaklaşık 500 °C olarak bulunmuş ve bozunmanın tek basamaklı gerçekleştiği görülerek bu sıcaklığa kadar kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu da 400 °C'de PBO yapısına dönüşümün gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 500 °C'ye kadar mükemmel ısıl kararlılık göstermesi ile TR-α-PBO yüksek sıcaklıkta gaz ayırma uygulamaları için kullanılabileceğini de kanıtlamıştır [17]. 500-650 °C arasında gerçekleşen % 86,6'lık kütle kaybı ise polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanmaktadır.

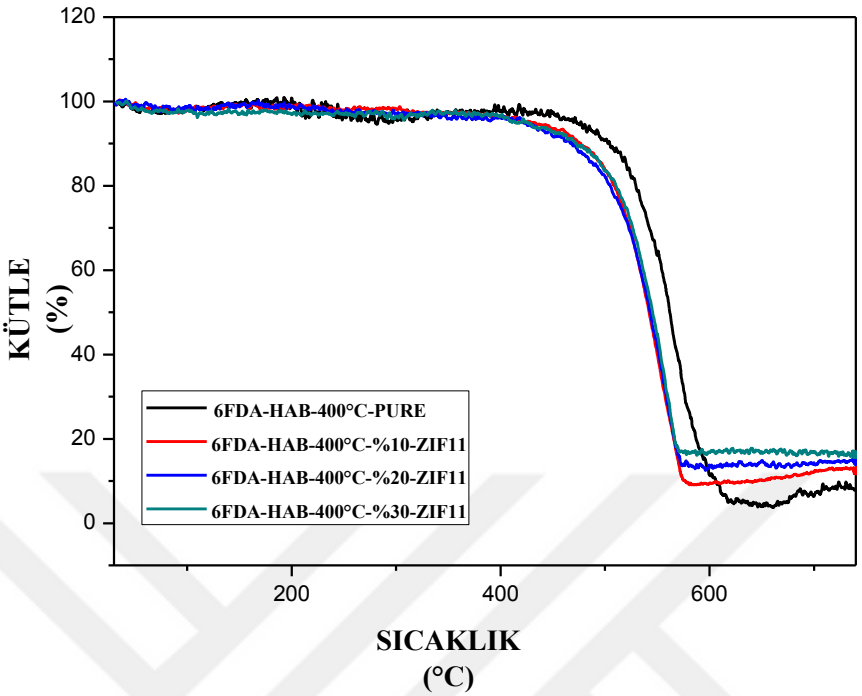
ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'ler için verilen TGA sonuçları incelendiğinde 6FDA-HAB membranı ile benzer davranış gösterdiği görülmüştür. Yaklaşık 500 °C'ye kadar ısıl kararlılık gösteren ZIF-11'in 6FDA-HAB poliimidi içinde de kimyasal yapısını koruyarak kararlılık gösterdiği gözlenmiştir. ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanan ısıl sıcaklıkları ~ 450-600 °C aralığında saf polimere göre daha düşük sıcaklıkta kendini göstermiştir. 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin polimer yapısına eklenen ZIF-11'in katkı miktarı arttıkça ~ 600 °C sonrasında kalan Zn-N yapısının miktarla birlikte artış sağladığı görülmüştür.



Şekil 4.18: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA eğrileri.



Şekil 4.19: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA eğrileri.



Şekil 4.20: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların TGA eğrileri.

4.2.6. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların SEM Analiz Sonuçları

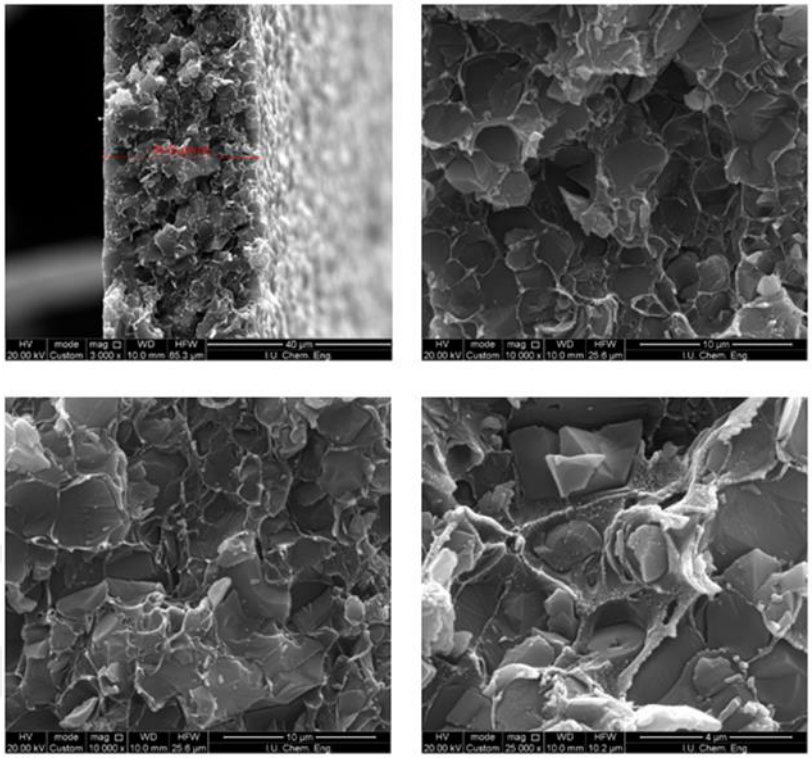
6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranlarda dolgu malzemesi olarak kullanılan ZIF-11 partiküllerinin dağılımını gözlemlemek, polimer ve dolgu malzemesi arasındaki yapışmayı incelemek, arayüzeyde oluşabilecek kusurları görmek açısından SEM analizi yapılmıştır. Sıvı azot içerisinde dondurularak kırılan ve sonrasında ince altın bir film ile kaplanarak hazırlanan karışık matrisli membran numunelerinin farklı bölgelerinde ve farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.21, 4.22, 4.23'de sırasıyla 200 °C, 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarda ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı KMM'lerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmektedir.

Şekil 4.21'de 200 °C'de ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'de ZIF-11 partiküllerinin varlığı SEM görüntüsü ile kanıtlanmıştır. Membranın kesit alanı görüntülerine bakıldığında 6FDA-HAB polimer matrisi içerisindeki ZIF-11'in dağılımı oldukça homojendir, ayrıca elde edilen membranda gözle görülür kusurlara rastlanmamıştır.

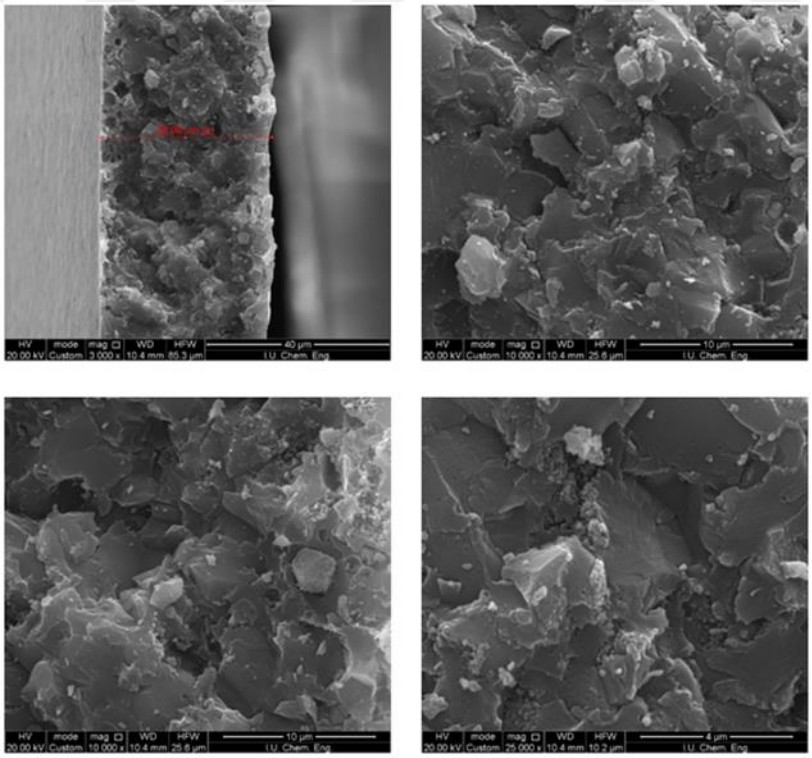
6FDA-HAB polimeri ile ZIF-11 partikülleri arasındaki yapışmanın iyi olduğu ve polimerin ZIF-11 partiküllerinin etrafını tamamen sararak arayüzeyde seçici olmayan boşlukların oluşmasına izin vermediği görülmektedir. Hazırlanan % 20 ZIF-11 katkılı KMM filminin kalınlığı 34,33 μm olarak bulunmuştur.

Şekil 4.22'de 350 °C'de ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'nin SEM görüntüsü verilmektedir. % 20 ZIF-11 katkılı KMM filminin kalınlığı 38,08 μm olarak bulunmuştur. SEM görüntülerine göre ZIF-11 partiküllerinin varlığı kanıtlanmış, ancak 350 °C'de ısıl işlem sırasında meydana gelen rijitlikten dolayı tabakalar sıkılaşmış bir görüntü sergilemiştir. Polimer ile ZIF-11 partikülleri arasındaki arayüzeyde seçici olmayan boşlukların oluşmadığı ve yapısal herhangi bir kusurun oluşmadığı görülmüştür.

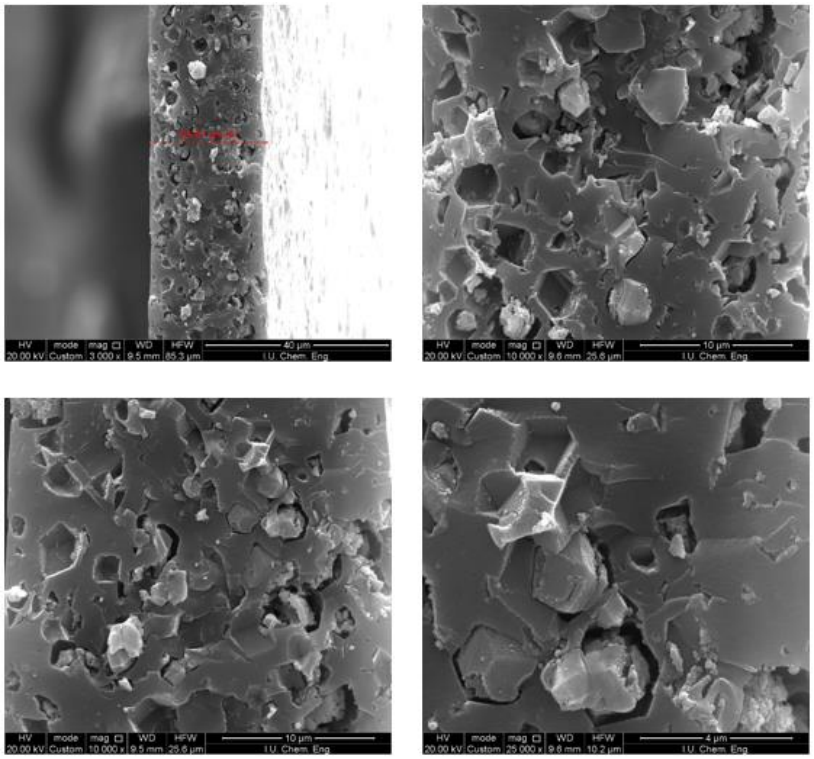
Şekil 4.23'de 400 °C'de ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'nin kesit alanlarının SEM görüntüsü verilmektedir. Hazırlanan % 20 ZIF-11 katkılı KMM filminin kalınlığı 25,67 μm olarak bulunmuştur. 400 °C'de ısıl işlem gören KMM'de ZIF-11 partikülleri etrafında seçici olmayan boşluklar oluşmuştur. Polimer-dolgu maddesi arayüzeyindeki bu seçici olmayan boşluklar, 400 °C'de ısıl işlem ile elde edilen membranların daha kırılgan yapıya sahip olmaları ve KMM numunesinin sıvı azot ile dondurularak kırılması sonucu meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.21: 200 °C'de ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranın farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.



Şekil 4.22: 350 °C'de ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranın farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.



Şekil 4.23: 400 °C'de ısıl işlem gören % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranın farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

4.2.7. 6FDA-HAB/ZIF-11 Karışık Matrisli Membranların Gaz Geçirgenlik Sonuçları

200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve ağırlıkça % 10-20-30 ZIF-11 katkısı içeren karışık matrisli membranların gaz geçirgenlik ölçümleri 35 °C sıcaklık ve 4 bar sabit besleme basıncında gerçekleştirilmiştir. Gaz geçirgenlik ölçümleri, sabit hacim-değişken basınç yöntemi ile yapılmıştır [139, 140]. Ölçümlerde % 99,8 saflıkta H_2, CH_4, CO_2 gazları kullanılmıştır. Ölçümler sonucunda gaz geçirgenlik değerleri ve H_2/CH_4, H_2/CO_2, CO_2/CH_4 gaz çiftleri için ideal seçicilik değerleri Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

Gazların difüzyon hızları, kinetik çaplarıyla ters orantılı olarak değişmektedir. Gazların kinetik çapları H_2 (2,89 Å) < CO_2 (3,3 Å) < CH_4 (3,8 Å) arttıkça difüzyon hızları ters orantılı olarak azalmaktadır [75]. Bu bilgi doğrultusunda Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da yer alan sonuçlara bakıldığında gazların kinetik çapları arttıkça gaz geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Şekil 4.24'de 200 °C, 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarda ısıl olarak yeniden düzenlenmiş 6FDA-HAB membranının H_2, CO_2, CH_4 gazları için gaz geçirgenlik ve H_2/CH_4, H_2/CO_2, CO_2/CH_4 gaz çiftleri için de ideal seçicilik değerleri verilmektedir. Gaz ayırma sonuçlarına bakıldığında beklenildiği gibi en küçük kinetik çapa sahip olan H_2 gazı geçirgenliğinin, CH_4 ve CO_2 gazları geçirgenliğinden büyük ve CH_4 gazı geçirgenliğinin de en küçük değere sahip olduğu görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça üç gaz için de gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde önemli bir artış görülmüştür. 350 °C'de 6FDA-HAB membranının 200 °C'deki 6FDA-HAB membranına kıyasla H_2 gazı geçirgenliği 47,32 Barrer'den 138,49 Barrer'e % 192,67 artış, CH_4 gazı geçirgenliği 0,386 Barrer'den 0,993 Barrer'e % 157,25 artış, CO_2 gazı geçirgenliği 13,06 Barrer'den 66,52 Barrer'e % 409,34 artış göstermiştir. Seçicilikler ise H_2/CH_4 seçiciliği 122,41'den 139,463'e % 13,93 artış, H_2/CO_2 seçiciliği 3,62'den 2,08'e % 42,54 azalış, CO_2/CH_4 seçiciliği 33,79'dan 66,97'ye % 98,19 artış göstermiştir. 400 °C'deki 6FDA-HAB membranının 200 °C'deki 6FDA-HAB membranına kıyasla H_2 gazı geçirgenliği 47,32 Barrer'den 188,35 Barrer'e % 298,03 artış, CH_4 gazı geçirgenliği 0,386 Barrer'den 2,38 Barrer'e % 516,58 artış, CO_2 gazı geçirgenliği 13,06 Barrer'den 108,10 Barrer'e % 727,72 artış göstermiştir. Seçicilikler ise H_2/CH_4 seçiciliği 122,41'den 78,93'e % 35,52 azalış, H_2/CO_2 seçiciliği 3,62'den 1,74'e % 51,93 azalış, CO_2/CH_4 seçiciliği 33,79'dan 45,31'e % 34,09 artış göstermiştir. 400 °C'deki 6FDA-HAB membranının 350 °C'deki 6FDA-HAB membranına kıyasla H_2 gazı geçirgenliği 138,49 Barrer'den 188,35 Barrer'e % 36,0 artış, CH_4 gazı geçirgenliği 0,993 Barrer'den 2,38 Barrer'e % 139,68 artış, CO_2 gazı geçirgenliği 66,52 Barrer'den 108,10 Barrer'e % 62,50 artış göstermiştir. Seçicilikler ise H_2/CH_4 seçiciliği 139,463'ten 78,93'e % 43,41 azalış, H_2/CO_2 seçiciliği 2,08'den 1,74'e % 16,35 azalış, CO_2/CH_4 seçiciliği 66,97'den 45,31'e % 32,34 azalış göstermiştir.

Şekil 4.25'de 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranların H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri verilmektedir. Polimerin seçicilik özelliğini iyileştirmek için kullanılan dolgu maddesi ZIF-11'in gözenek açıklığı 3 Å'dur [81]. Dolayısıyla kinetik çapları H_2 (2,89 Å) < CO_2 (3,3 Å) < CH_4 (3,8 Å) olan gazlardan H_2 gazının ZIF-11 gözeneklerinden difüzlenmesi daha kolay olmaktadır. CO_2 gazının kinetik çapı, ZIF-11'in gözenek açıklığına sayıca daha yakın olduğu için CH_4 gazına göre daha kolay difüzlenebilmektedir. Bu nedenle karışık matrisli membranların H_2 gazı geçirgenliği, CO_2 ve CH_4 gaz geçirgenlik değerlerinden daha büyüktür. ZIF-11 içeren karışık matrisli membranlarda dolgu oranı arttıkça gaz geçirgenlik ve seçicilik

değerlerinde önemli bir artış gözlenmiştir. % 30 ZIF-11 katkılı KMM'ler, 6FDA-HAB membranı ile kıyaslandığında H_2 geçirgenliği 47,32 Barrer'den 175,02 Barrer'e % 269,86 artış, CH_4 geçirgenliği 0,386 Barrer'den 0,680 Barrer'e % 76,17 artış, CO_2 geçirgenliği ise 13,06 Barrer'den 41,59 Barrer'e % 218,45 artış göstererek en çok artış H_2 gazının geçirgenliğinde gerçekleşmiştir. 6FDA-HAB membranına göre % 30 ZIF-11 katkılı KMM'lerin seçicilikleri ise H_2/CH_4 seçiciliği 122,41'den 257,45'e % 110,32 artış, H_2/CO_2 seçiciliği 3,62'den 4,21'e % 16,30 artış, CO_2/CH_4 seçiciliği 33,79'dan 61,17'ye % 81,03 artış göstererek en çok artış H_2/CH_4 gaz çiftinin ideal seçicilik değerinde gerçekleşmiştir.

Şekil 4.26'da 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının ve ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranların H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri verilmektedir. 350 °C'deki % 30 ZIF-11 katkılı KMM'ler, 6FDA-HAB membranı ile kıyaslandığında H_2 geçirgenliği 138,49 Barrer'den 443,35 Barrer'e % 220,13 artış, CH_4 geçirgenliği 0,993 Barrer'den 2,346 Barrer'e % 136,25 artış, CO_2 geçirgenliği ise 66,52 Barrer'den 158,49 Barrer'e % 138,26 artış göstererek en çok artış H_2 gazının geçirgenliğinde gerçekleşmiştir. 6FDA-HAB membranına göre % 30 ZIF-11 katkılı KMM'lerin seçicilikleri ise H_2/CH_4 seçiciliği 139,463'ten 128,409'a % 7,93 azalış, H_2/CO_2 seçiciliği 2,08'den 2,79'a % 34,13 artış, CO_2/CH_4 seçiciliği 66,97'den 67,55'e % 0,87 artış göstererek en çok artış H_2/CO_2 gaz çiftinin ideal seçicilik değerinde görülmüştür.

Şekil 4.27'de 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranın ve ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranların H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri verilmektedir. 400 °C'deki % 20 ZIF-11 katkılı KMM'ler, 6FDA-HAB membranı ile kıyaslandığında H_2 geçirgenliği 188,35 Barrer'den 318,05 Barrer'e % 68,86 artış, CH_4 geçirgenliği 2,38 Barrer'den 4,79 Barrer'e % 101,26 artış, CO_2 geçirgenliği ise 108,10 Barrer'den 149,69 Barrer'e % 38,47 artış göstererek en çok artış CH_4 gazının geçirgenliğinde gerçekleşmiştir. 6FDA-HAB membranına göre % 20 ZIF-11 katkılı KMM'lerin seçicilikleri ise H_2/CH_4 seçiciliği 78,93'ten 66,27'ye % 16,04 azalış, H_2/CO_2 seçiciliği 1,74'ten 2,12'ye % 21,84 artış, CO_2/CH_4 seçiciliği 45,31'den 31,19'a % 31,16 azalış göstererek en çok artış H_2/CO_2 gaz çiftinin ideal seçicilik değerinde görülmüştür. 400 °C'de ısıl yeniden düzenleme ile elde edilen % 30 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin artan inorganik malzeme miktarlarından ve yüksek rijitliklerinden dolayı membranlar çok kırılgan olup, gaz geçirgenlik sisteminde vakum etkisine dayanıklılık gösteremediğinden ölçüm alınamamıştır.

Gaz geçirgenlik değerlerindeki önemli artış, ısıl yeniden düzenleme ile oluşan serbest hacim elemanlarından kaynaklanmaktadır. Molekül içi ısıl dönüşüm reaksiyonları sırasında yapıdan CO_2 çıkışı ile birbirlerine bağlı mikro gözenekler oluşarak serbest hacim elemanlarında bir artış meydana gelmekte ve bu da gaz geçirgenlik değerlerini önemli oranda artırmaktadır. Boşluk boyut dağılımlarının ısıl işlemle ayarlanarak sahip olduğu rijit-çubuk yapısı ve kum saati şeklindeki boşluklar da yüksek seçicilik oluşturmaktadır [141].

TR işleminde dönüşüm oranı arttıkça geçirgenlik, dönüşüme karşı giderek daha hassas hale gelmektedir. Özellikle yüksek TR dönüşümlerinde gaz geçirgenliği, dönüşüme çok daha fazla duyarlı olduğundan TR işlemindeki küçük farklılıklar gaz geçirgenliğinde büyük değişikliklere neden olmaktadır [133]. Seçicilik ise daha yüksek dönüşümlerde dönüşüme karşı daha az duyarlı görünmektedir [124]. SEM resimlerinde (Şekil 4.23) de görüldüğü gibi 400 °C'de uygulanan ısıl işlemle birlikte ZIF-11 partikülleri etrafında seçici olmayan boşlukların oluşumu görülmüştür. Bu durumda gazların geçirgenliklerinde önemli artışlar elde edilmesine neden olmuş fakat seçiciliklerinde düşüş gözlenmiştir.

Asetat grubu içeren poliimidler büyük hacimli gruplara sahip olduklarından ısıl yeniden düzenleme sonrasında büyük bir kütle kaybı meydana gelmektedir. Orto konumlu asetat grubu içeren poliimidler ısıl işleme tabi tutulduklarında elverişli serbest hacim elemanlarının dağılımına sahip olmaktadırlar. Sahip oldukları bu yüksek serbest hacim elemanları sayesinde de yüksek gaz geçirgenliği sergilemektedirler [128]. Freeman ve diğ. [116], ısıl yeniden düzenleme sırasında daha fazla kütle kaybının daha büyük serbest hacim elemanlarının oluşumuna yol açtığını ve bunun da daha yüksek gaz geçirgenliklerine neden olduğunu bildirmişlerdir.

Dönüşüm oranı arttıkça CO_2 geçirgenliği TR dönüşümüne karşı giderek daha hassas hale gelmiştir. CO_2 gazı geçirgenliği 350 °C'deki ısıl işlemden sonra % 409,34 artarken 400 °C'deki ısıl işlemden sonra % 727,72 artış göstermiştir. 400 °C'deki membranlarda gaz geçirgenliğinde CH_4 gazında % 516,58 artış gerçekleşirken en az artış % 298,03 oranında H_2 gazında görülmüştür. Böylece, daha büyük kinetik çapa sahip gaz moleküllerinde geçirgenlik değerinin dönüşümle birlikte arttığı gözlenmiştir. TR dönüşüm prosesinin önemli özelliği fraksiyonel serbest hacmi arttırmaksa, bu eğilim makul ve TR polimerler hakkında önceki raporlarla da tutarlılık göstermektedir [16].

Asetat grubu içeren 6FDA-HAB membranları, 200 °C'den 350 °C'ye gerçekleşen ısıl işlemle gaz geçirgenlik değerlerinde yüksek artış göstermiştir. Bunun nedeni asetat gruplarının hidrojen bağlarının azlığı ve büyük hacimli yapıya sahip olmalarından dolayı zincir paketleme yoğunluğunu azaltarak yüksek serbest hacimli elemanlara sahip olmalarıdır. Isıl yeniden düzenleme işlemi öncesi ~ 300 °C'de büyük hacimli asetat grupların parçalanarak yapıdan uzaklaşması sonucu kütle kaybı yaşanarak serbest hacim elemanlarında artış görülmesidir. Asetat gruplarının deasetilasyonu ile oluşan hidroksil grupların 350 °C'den 400 °C'ye ısıl yeniden düzenleme işlemi ile gaz geçirgenlik oranlarında daha düşük bir artış görülmüştür. Bu da daha fazla sayıda hidrojen bağına sahip hidroksil grupların, zincir paketleme yoğunluğunu artırarak gaz geçirgenliğinde azalmaya sebep olmasıdır. Ayrıca hidroksil grupların 400 °C'deki ısıl işlemi sırasında kütle kaybı asetat gruplarına göre daha az gerçekleştiğinden serbest hacim elemanlarında daha küçük bir artış görülerek gaz geçirgenliğinde de daha az artışa sebep olur.

Orto konumlu asetat grubu içeren membranların başlangıçta CO_2/CH_4 seçiciliği 350 °C'deki numuneler için % 98,19 oranında artış gösterirken daha sonra 400 °C'de yüksek TR dönüşümlerinde % 34,09 artış göstermiştir. Seçicilikteki bu ilk artış muhtemelen ısıl yeniden düzenleme işleminin başlangıcında orto konumlu asetat grubunun kaybından kaynaklanan daha elverişli bir serbest hacim dağılımından kaynaklanmaktadır.

Hekzafloroizopropiliden kısım içeren 6FDA-HAB membranı hem yüksek gaz geçirgenliği hem de iyi seçicilik göstermiştir. TR-α-PBO ise yüksek burulma enerjisi ve kısıtlı zincir segmental hareketliliği sayesinde iyi seçicilik ve yüksek gaz geçirgenlik ile üstün gaz ayırma performansı sergilemiştir [23]. Yüksek gaz geçirgenliğine sahip TR-α-PBO'nun seçicilik özelliğini iyileştirmek için dolgu maddesi olarak ZIF-11 tercih edilmiştir. ZIF-11'in (3 Å) küçük gözenek açıklıkları ve H_2 (2,89 Å), CO_2 (3,3 Å), CH_4 (3,8 Å) gazlarının moleküler büyüklüğü nedeniyle ZIF-11'den yüksek seçicilik beklenmektedir. Beklenildiği gibi ZIF-11 dolgu maddesi içeren KMM'lerde 6FDA-HAB membranına kıyasla daha yüksek seçicilik görülürken ayrıca yüksek gaz geçirgenliği de gözlenmiştir. Ayrıca artan ZIF-11 ilavesiyle tüm gazlar için gazların geçirgenlikleri ve seçiciliklerinin de önemli ölçüde arttığı açıkça görülmüştür.

ZIF-11 partikülleri, yüksek H_2 adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Kinetik çapı 2,89 Å olan H_2 gazının ZIF-11 gözeneklerinden difüzlenmesi kolay olmakta ve bu sayede gaz geçirgenliği CH_4 ve CO_2 gazlarına kıyasla yüksektir [132]. ZIF-11 partikülleri, CO_2 gazı için yüksek afiniteye sahiplerdir. Bunun sebebi ise CO_2'in güçlü dört kutuplu yapısının ZIF-11'in

imidazolat bağlayıcısı ile etkileşime girerek aralarında oluşan yüksek elektrostatik etkileşimden kaynaklanmaktadır [13, 122]. CO_2'nin kinetik çapı 3,3 Å olmasına rağmen ZIF-11, CO_2 için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu da CO_2'nin çözünürlüğünü artırarak çözelti-difüzyon mekanizmasına bağlı olarak geçirgenliği artırmaktadır [122].

Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da tez çalışmasında hazırlanan tüm membranların H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri için geçirgenliğe karşı seçiciliğin çizildiği Robeson eğrisi verilmiş ve Robeson eğrisinin 1991 ve 2008 yıllarındaki üst sınırlarıyla karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.28'de H_2 gazı geçirgenliğine karşı H_2/CH_4 seçicilik grafiklerinde ZIF-11 katkılı karışık matrisli membranların, Robeson eğrisinde 1991 ve 2008 üst sınırların üzerine çıktığı açıkça görülmektedir. Bunun sonucunda elde edilen membranların H_2/CH_4 ayrımı için kullanılabileceği görülmektedir.

Şekil 4.29'de CO_2 geçirgenliğine karşı CO_2/CH_4 seçicilik grafiklerinde % 30 ZIF-11 katkılı 350 °C'de ısıl olarak yeniden düzenlenmiş karışık matrisli membranın Robeson eğrisinin 1991 üst sınırını geçtiği ve diğer membranların 1991 yılındaki üst sınır eğrisine yaklaştığı görülmektedir.

Tablo 4.4: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların 35 °C ve 4 bar basınç altındaki gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri.

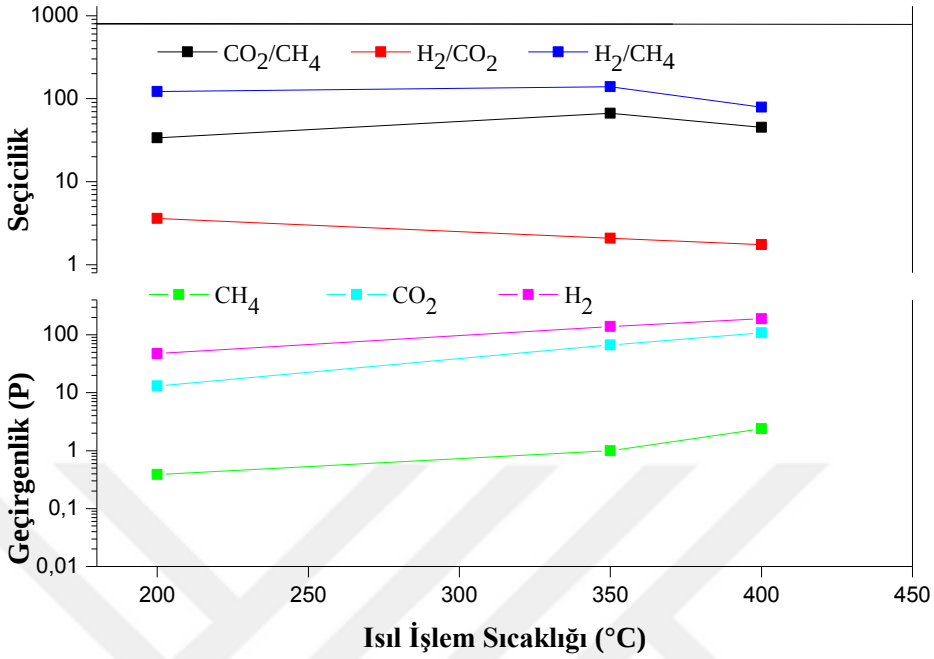
Membran (200 °C)	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	$P_{(H2)}$	$P_{(CH4)}$	$P_{(CO2)}$	$\alpha_{(H2/CH4)}$	$\alpha_{(H2/CO2)}$	$\alpha_{(CO2/CH4)}$
6FDA-HAB	47,32	0,386	13,06	122,41	3,62	33,79
6FDA-HAB-%10ZIF-11	61,32	0,413	15,59	148,38	3,93	37,74
6FDA-HAB-%20ZIF-11	110,29	0,467	27,32	236,39	4,03	58,57
6FDA-HAB-%30ZIF-11	175,02	0,680	41,59	257,45	4,21	61,17

Tablo 4.5: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların 35 °C ve 4 bar basınç altındaki gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri.

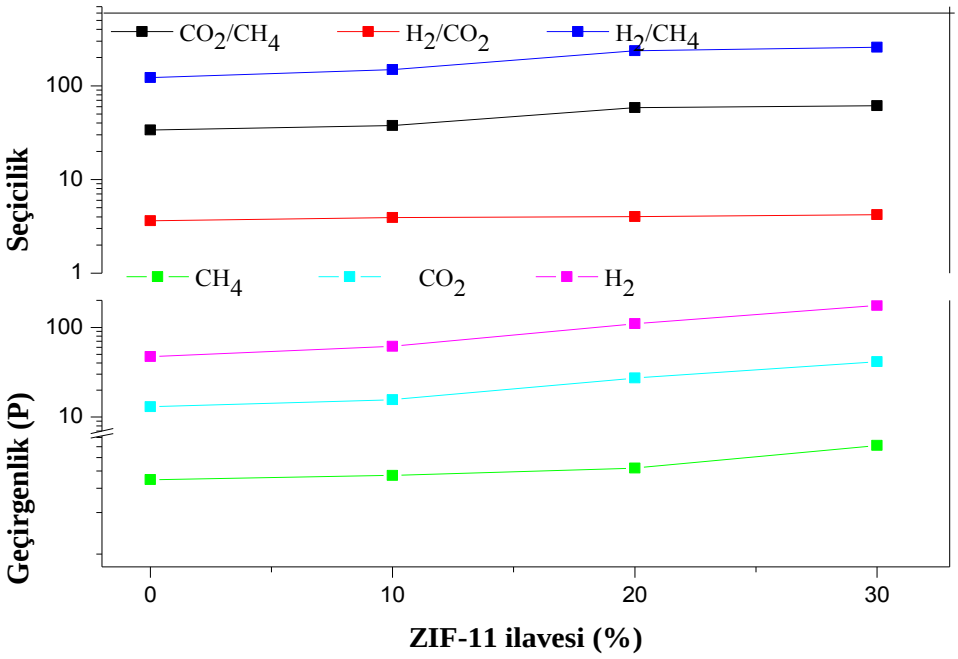
Membran (350 °C)	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	$P_{(H2)}$	$P_{(CH4)}$	$P_{(CO2)}$	$\alpha_{(H2/CH4)}$	$\alpha_{(H2/CO2)}$	$\alpha_{(CO2/CH4)}$
6FDA-HAB	138,49	0,993	66,52	139,463	2,08	66,97
6FDA-HAB-%10ZIF-11	193,15	1,306	91,44	147,857	2,12	70,0
6FDA-HAB-%20ZIF-11	290,33	1,853	118,50	156,691	2,45	63,96
6FDA-HAB-%30ZIF-11	443,35	2,346	158,49	128,409	2,79	67,55

Tablo 4.6: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 karışık matrisli membranların 35 °C ve 4 bar basınç altındaki gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri.

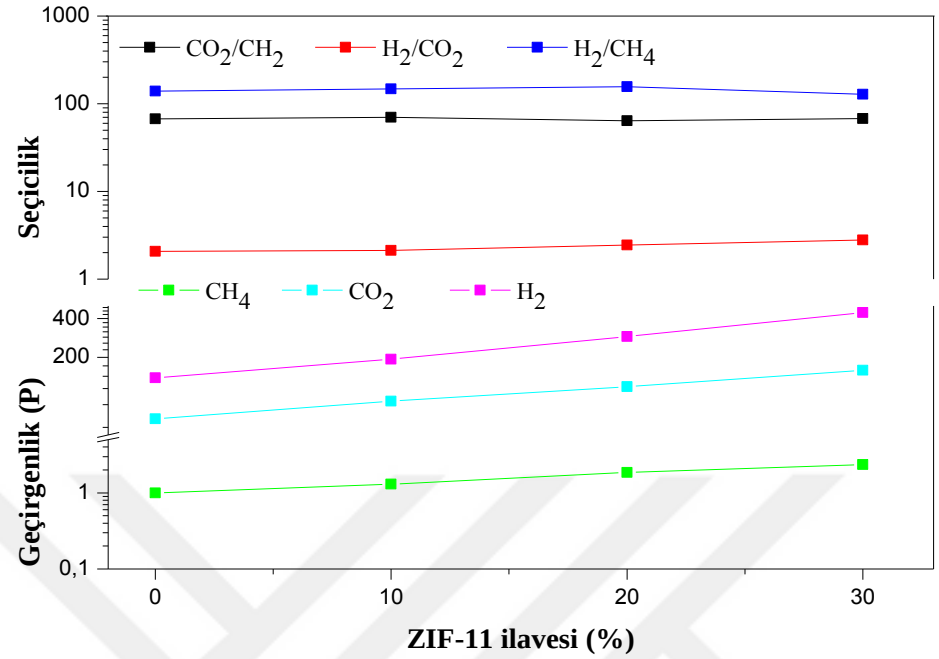
Membran (400 °C)	Geçirgenlik (Barrer)			İdeal Seçicilik		
	$P_{(H2)}$	$P_{(CH4)}$	$P_{(CO2)}$	$\alpha_{(H2/CH4)}$	$\alpha_{(H2/CO2)}$	$\alpha_{(CO2/CH4)}$
6FDA-HAB	188,35	2,38	108,10	78,93	1,74	45,31
6FDA-HAB-%10ZIF-11	258,07	3,06	127,43	84,17	2,05	41,56
6FDA-HAB-%20ZIF-11	318,05	4,79	149,69	66,27	2,12	31,19



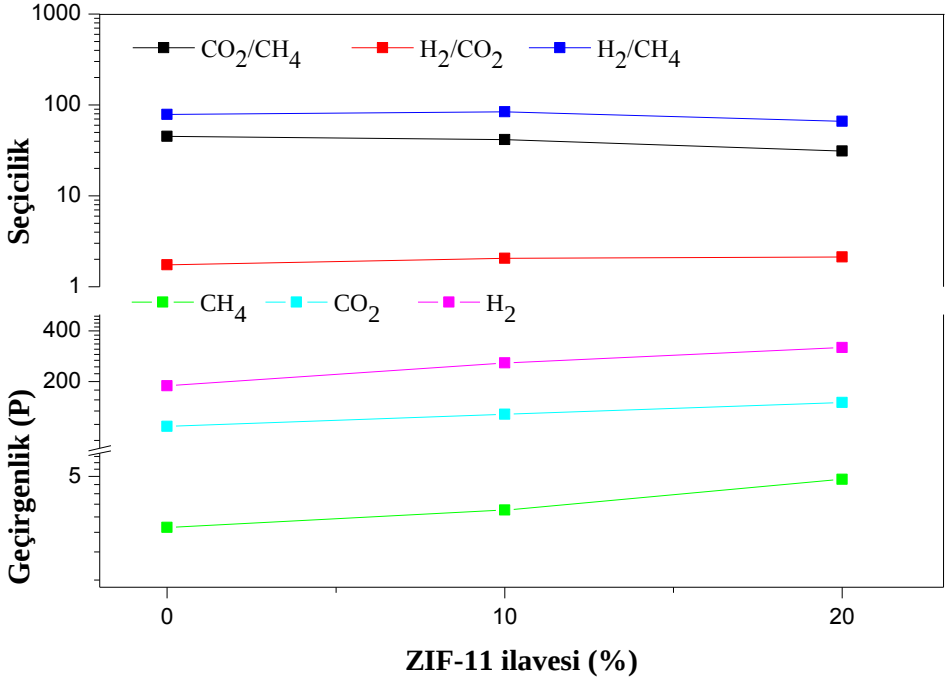
Şekil 4.24: 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının H_2, CH_4 ve CO_2 gaz taşınım özellikleri.



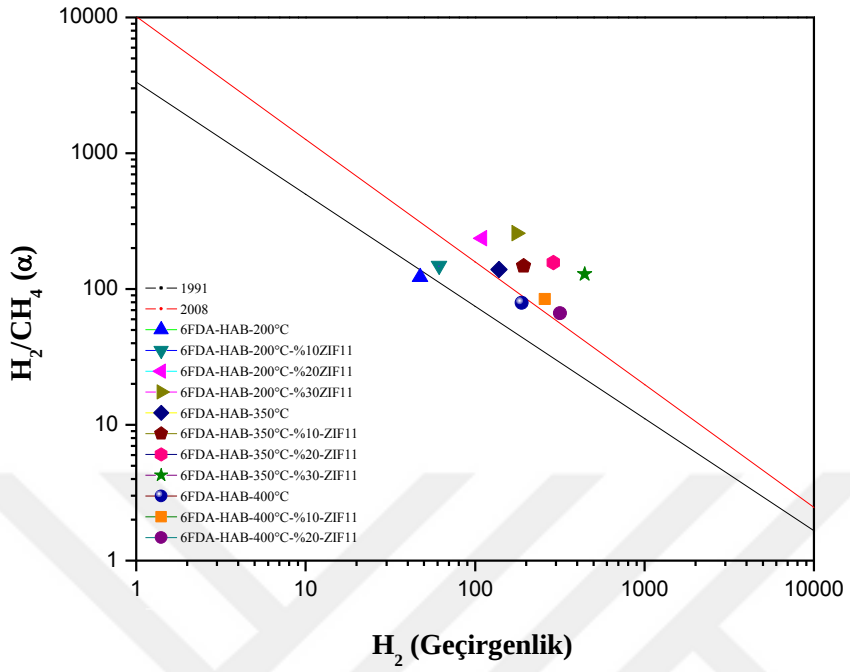
Şekil 4.25: 200 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin H_2, CH_4 ve CO_2 gaz taşınım özellikleri.



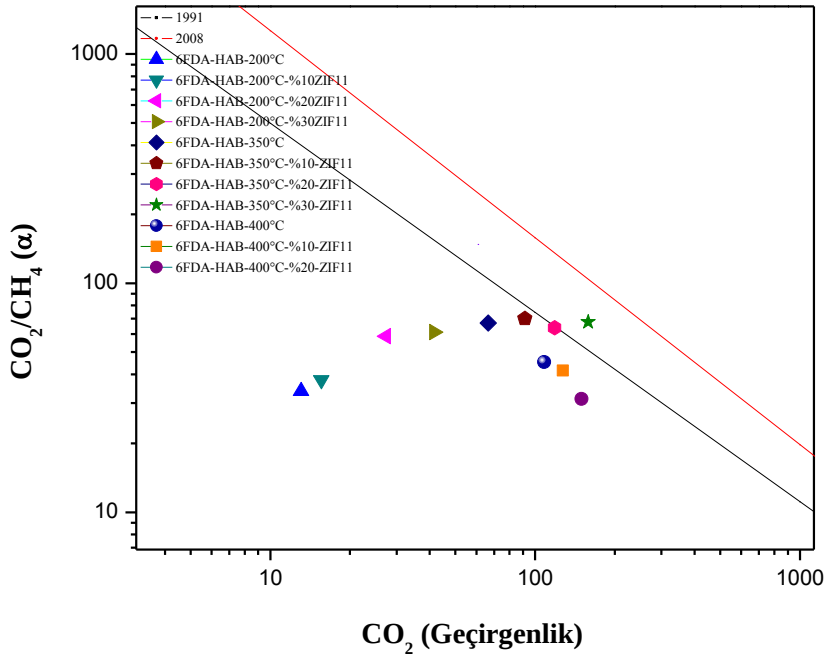
Şekil 4.26: 350 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin H_2, CH_4 ve CO_2 gaz taşınım özellikleri.



Şekil 4.27: 400 °C'de ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin H_2, CH_4 ve CO_2 gaz taşınım özellikleri.



Şekil 4.28: 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin H_2 gazı geçirgenlik ve H_2/CH_4 seçicilik sonuçlarına göre Robeson eğrilerindeki konumları.



Şekil 4.29: 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin CO_2 gazı geçirgenlik ve CO_2/CH_4 seçicilik sonuçlarına göre Robeson eğrilerindeki konumları.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında doğal gazın saflaştırılması amaçlanarak seçilen polimerik membranın CO_2/CH_4 gaz ayırma uygulamaları için gaz geçirgenlik ve seçicilik özelliklerini iyileştirmeye yönelik çalışılmıştır. Bu nedenle ısıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerik membranlar ve zeolitik imidazolat yapının ilavesi ile karışık matrisli membranlar hazırlanarak gaz ayırma performansları incelenmiştir.

- Organik faz olarak tercih edilen 6FDA-HAB poliimidi, 4,4'-hekzafloroisopropiliden diftalik anhidrit ve 3,3'-dihidroksibenzidinden iki-adımlı polikondensasyon ve kimyasal imidizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir [126].
- İnorganik faz olarak seçilen ZIF-11 partikülleri, He ve diğ. [85], tarafından belirtilen metoda göre alkol bazlı çözelti içinde tolüen kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Tolüen, alkol bazlı çözeltide benzimidazol ile etkileşime girerek kararlı bir yapı-yönlendirici görevini üstlenmiştir.
- Polimer ile ZIF arasındaki yapışmayı daha etkin kılmak için 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'leri, ilkleme yöntemi kullanılarak ZIF-11'in ağırlıkça miktarı % 0-10-20-30 olacak şekilde hazırlanmışlardır. ZIF-11 partikülleri NMP çözücüsü içerisinde çözülerek iki saat ultrasonik banyoda dispersiyonlama işleminden sonra bir gece karıştırmaya bırakılmıştır. 6FDA-HAB çözeltisinin toplam miktarının % 22,5'unun eklenmesiyle iki saat mekanik karıştırma yapılarak bir saat ultrasonik banyoda tutulmuştur. Sonraki aşamalarda ise belirli miktarda polimer çözeltisinin ilavesi yapılarak bir saat mekanik karıştırma, yarım saat ultrasonik banyo olarak polimer ekleme işlemi adım adım tamamlanmıştır. Hazırlanan polimer-dolgu çözeltisi ZIF-11 partiküllerinin tamamen polimer ara tabakalarına yayılması için bir gece boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırmaya bırakılmıştır.
- Isıl olarak yeniden düzenlenmiş polimerik membranlar, 6FDA-HAB membranının ve 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin 200 ml/dk'lık inert azot gazı ortamında 5 °C/dk'lık artış hızı ile 350 °C'de 1 saat ve 400 °C'de 20 dakika tutularak elde edilmiştir. Bu sıcaklıklarda tutulan membranlar 10 °C/dk'dan fazla olmamak şartıyla oda sıcaklığına soğutulmuştur. Isıl siklizasyon sırasında orto konumlu hidroksil grup ile poliimid prekürsörünün karbonil grubunun karbonu (elektrofilik) reaksiyona girmiştir. Isıl yeniden düzenleme sırasında siklodekarboksilasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi ile

yapısal değişiklikler meydana gelerek rijit, aromatik heterosiklik yapı olan TR-α-PBO elde edilmiştir.

- Sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin Şekil 4.1'deki XRD diyagramına bakıldığında ZIF-11 partiküllerine ait en keskin pik değeri 2θ: 4,33°'de görülmüştür. Sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin XRD pik değerleri Cambridge Crystallographic Data Centre'den alınan XRD karakteristik pikleriyle karşılaştırılarak piklerin uyumlu olduğu ve ZIF-11 kristallerinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür.
- ZIF-11 partiküllerinin kimyasal bileşimleri, FTIR analizi ile doğrulanmıştır. Şekil 4.2'de FTIR spektrumunda görülen 427 cm^{-1}'deki absorpsiyon bandı Zn-N gerilmesini belirtmektedir. 1545 ve 1460 cm^{-1}'deki dalga sayısına sahip pikler benzimidazol aromatik halkadaki C-C gerilme bandlarını göstermektedir. 3085, 3055 ve 3033 cm^{-1}'deki pikler aromatiklerdeki =C-H gerilmesini ifade eden bandlardır.
- Kuru hava atmosferi altında ZIF-11 partiküllerinin termogravimetrik analiz ile ısıl kararlılığı incelenmiştir. Şekil 4.3'deki TGA termogramında ZIF-11'in yaklaşık 500 °C'ye kadar ısıl kararlılık gösterdiği gözlenmiştir. 620 °C'den sonra ZIF-11 yapısı yok olarak kalıntının tamamı ZnO'dur ve kalıntı miktarı % 24,81 olarak hesaplanmıştır. Analizin sonundaki kalıntı kütlesi, Zn metalinin ZnO'ya oksidasyonundan kaynaklanmıştır.
- ZIF-11 partiküllerinin metanol içinde çözdürülerek seyreltik çözeltisi hazırlanmış ve dinamik ışık saçılımı yöntemi ile partikül boyut analizi yapılmıştır. Şekil 4.4'de ZIF-11 partiküllerinin boyut dağılım grafiği verilmiş ve ZIF-11'in partikül boyutu 364 nm olarak hesaplanmıştır.
- Şekil 4.5'deki SEM görüntülerinde sentezlenen ZIF-11 partiküllerinin oldukça homojen dağıldığı ve aglomerasyonun oluşmadığı gözlenmiştir. Ayrıca ZIF-11 kristallerinin rombik dodekahedron yapıda olduğu ve başarıyla sentezlendiği görülmüştür. SEM görüntülerinde ZIF-11 partiküllerinin irili-ufaklı taneciklerden oluştuğu görülmüştür.
- ZIF-11 partiküllerinin 77 K'de sıvı azot ortamında N_2 gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak Brunauer Emmett ve Teller methodu ile elde edilen azot izoterm grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden ZIF-11 partiküllerinin BET yüzey alanı 375,04 m^2/g bulunmuştur.
- 6FDA-HAB poliimidinin kimyasal yapısı ^{1}H-NMR analizi ile doğrulanmıştır. Şekil 4.7'de 6FDA-HAB poliimidinin ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik bölgede benzen

halkasında karbon atomlarına bağlı hidrojenler 7 ppm ila 8 ppm aralığında görülmüştür. Alifatik bölgede asetat grubundaki metil (CH_3) grubuna bağlı hidrojenler; 2,22 (44); 2,55 (34) ppm'de görülmüştür. 10,06 ppm'de hidroksil grubun (-OH) pikinin bulunmaması, HAB monomerinde yer alan hidroksil grupların asetilasyon ile asetat gruplarına dönüştüğünün kanıtıdır.

- 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB poliimidinin elementel analiz sonuçları için C, H ve N elementlerinin yüzdece kütle oranı moleküler formülden hesaplanarak teorik ve deneysel değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Elementel analiz sonucuna göre her bir örneğin C, H ve N elementleri için yüzdece kütle oranı, PBO moleküler formülünden hesaplanan değerler ile uyumludur. Bu uyum, 400 °C'de ısıl siklizasyon işlemi ile siklodekarboksilasyon reaksiyonlarının meydana gelmesiyle PBO yapısının elde edildiğini göstermiştir.
- Şekil 4.8'de 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının XRD grafikleri verilmiştir. 6FDA-HAB membranının 200 °C'deki XRD grafiğinde, 10° ila 30° arasında geniş bir pik vererek amorf yapıda olduğunu göstermiştir. Ayrıca 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarda gerçekleşen ısıl işlemden sonra 6FDA-HAB membranının bu sıcaklıklardaki piklerinde bir değişiklik olmayıp amorf yapısını koruduğu gözlenmiştir.
- Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de sırasıyla 200 °C, 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarda ısıl işlem gören ağırlıkça % 0-10-20-30 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin XRD grafikleri verilmiştir. KMM'lerde dolgu malzemesi olarak ilave edilen ZIF-11'in kristal yapısına ait olan pikler görülerek ZIF-11 partiküllerine ait en keskin pik değeri yaklaşık 2θ: 4,33°'de gözlenmiştir. Böylece ZIF-11 kristal yapısının, 6FDA-HAB poliimidine dahil edildikten sonra da değişmediği yapısını koruduğu görülmüştür. Ayrıca 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerde ZIF-11 katkı miktarı arttıkça kristalinitede de artış gözlenmiştir.
- Şekil 4.13'de 200 °C'deki ağırlıkça % 0-10-20-30 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin ATR-FTIR spektrasına bakıldığında 6FDA-HAB membranı, ftalik imid halkasıyla ilişkili dört karakteristik absorpsiyon bandını açıkça göstermiştir. Şekil 4.14'de 350 °C'deki KMM'lerin spektrasında görülen absorpsiyon bandları, benzoksazol halkalarının titreşimini karakterize ederek PBO yapısını belirtmiştir. Şekil 4.15'deki absorpsiyon bandları ise 400 °C'de imidin ısıl siklizasyonu ile elde edilen

PBO yapısını tanımlamıştır. PBO oluşumu ile benzoksazol halkasının absorpsiyon bandlarının şiddetleri artarken karakteristik imid absorpsiyon bandlarının yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca yapıdaki C-F absorpsiyon bandlarının da bozulmamış olduğu görülmüştür.

- Şekil 4.17'de % 30 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerdeki ATR-FTIR spektrası verilmiştir. 436 cm^{-1}'de görülen titreşim piki Zn-N'ye ait olan karakteristik imidazol yapısına aittir ve bu pik ZIF-11'in kimyasal yapısını koruduğunu göstermiştir.
- Şekil 4.18'de 200 °C'deki 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin TGA eğrilerinde kütle kaybının 3 kademeli olarak gerçekleştiği görülmüştür. Birinci basamaktaki kütle kaybı ısıl yeniden düzenleme işlemi öncesi asetat gruplarının deasetilasyonu ile hidroksil gruplarına dönüşmesinden dolayıdır. İkinci basamaktaki kütle kaybı ısıl yeniden düzenleme ile polihidroksiimidin polibenzoksazol yapısına dönüşümünden dolayıdır. Üçüncü basamaktaki kütle kaybı ise polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanmıştır.
- Şekil 4.19'da 350 °C'deki 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin TGA sonucundan kütle kaybının 2 kademeli olduğu görülmüştür. Birinci basamaktaki kütle kaybı ısıl yeniden düzenleme ile hidroksil-imid grubunun polibenzoksazol yapısına dönüşümünden dolayıdır. İkinci basamaktaki kütle kaybı ise polimer omurgasının bozunmasından kaynaklanmıştır.
- Şekil 4.20'de 400 °C'deki 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin TGA eğrileri verilerek kütle kaybının tek kademeli gerçekleştiği görülmüştür. KMM'lerin ısıl bozunma sıcaklığı yaklaşık 500 °C olarak bulunmuştur. Bu da 400 °C'de PBO yapısına dönüşümün gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca 500 °C'ye kadar mükemmel ısıl kararlılık göstermesi ile TR-α-PBO yüksek sıcaklıkta gaz ayırma uygulamaları için kullanılabileceğini de kanıtlamıştır.
- Şekil 4.21'de 200 °C'deki % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'de ZIF-11 partiküllerinin varlığı SEM görüntüsü ile kanıtlanmıştır. 6FDA-HAB poliimidi içerisindeki ZIF-11'in dağılımı oldukça homojendir, ayrıca elde edilen membranda gözle görülür kusurlara rastlanmamıştır. 6FDA-HAB polimeri ile ZIF-11 partikülleri arasındaki yapışmanın iyi olduğu ve polimerin ZIF-11 partiküllerinin etrafını tamamen sararak arayüzeyde seçici olmayan boşlukların oluşmasına izin vermediği görülmüştür.

- Şekil 4.22'de 350 °C'deki % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'nin SEM görüntüsünde ZIF-11 partiküllerinin varlığı kanıtlanmış, ancak 350 °C'de ısıl işlem sırasında meydana gelen rijitlikten dolayı tabakaların sıkılaşmış bir görüntü sergilemiş olduğu görülmüştür. Polimer ile ZIF-11 partikülleri arasındaki arayüzeyde seçici olmayan boşlukların oluşmadığı ve yapısal herhangi bir kusurun oluşmadığı gözlemlenmiştir.
- Şekil 4.23'de 400 °C'deki % 20 ZIF-11 katkılı 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'nin kesit alanlarının SEM görüntüsünde ZIF-11 partikülleri etrafında seçici olmayan boşluklar oluşmuştur. Polimer-dolgu maddesi arayüzeyindeki bu seçici olmayan boşluklar, 400 °C'de ısıl işlem ile elde edilen membranların daha kırılgan yapıya sahip olmaları ve KMM numunesinin sıvı azot ile dondurularak kırılması sonucu meydana gelmiş olabilir.
- Gaz geçirgenlik ölçümleri 35 °C sıcaklık ve 4 bar sabit besleme basıncında gerçekleştirilmiştir. Gaz geçirgenlik ölçümleri, sabit hacim-değişken basınç yöntemi ile yapılmıştır. Ölçümlerde % 99,8 saflıkta H_2, CH_4, CO_2 gazları kullanılmıştır. Ölçümler sonucunda gaz geçirgenlik değerleri ve H_2/CH_4, H_2/CO_2, CO_2/CH_4 gaz çiftleri için ideal seçicilik değerleri Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.
- Gazların kinetik çapları H_2 (2,89 Å) < CO_2 (3,3 Å) < CH_4 (3,8 Å) arttıkça difüzyon hızları ters orantılı olarak azalmıştır. En küçük kinetik çapa sahip olan H_2 gazı geçirgenliğinin, CH_4 ve CO_2 gazları geçirgenliğinden büyük ve CH_4 gazı geçirgenliğinin de en küçük değere sahip olduğu görülmüştür.
- Şekil 4.24'de 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB membranının gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik grafikleri verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça H_2, CH_4, CO_2 gazları için gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde önemli bir artış görülmüştür. 400 °C'deki 6FDA-HAB membranının 200 °C'deki 6FDA-HAB membranına kıyasla H_2 gazı geçirgenliği % 408,46 artış, CH_4 gazı geçirgenliği % 250,16 artış, CO_2 gazı geçirgenliği % 237,65 artış göstermiştir. Seçicilikler ise H_2/CH_4 seçiciliği % 45,21 artış, H_2/CO_2 seçiciliği % 50,57 artış, CO_2/CH_4 seçiciliği % 3,61 azalış göstermiştir.
- Isıl yeniden düzenleme ile oluşan mikro gözenekler serbest hacim elemanlarında artışa neden olarak TR-α-PBO polimer membranlarda yüksek gaz geçirgenliği sağlamıştır. Ayrıca TR-α-PBO polimer membranların sahip olduğu rijit-çubuk yapısı ve kum saati şeklindeki dar geçit boyut dağılımı da yüksek seçicilik oluşturmuştur.

- Dolgu malzemesi olarak kullanılan ZIF-11'in gözenek açıklığının (3,0 Å) önemli gaz moleküllerinin kinetik çapları aralığında olması ile gaz ayırma uygulamalarında mükemmel bir aday olarak görülmüştür.
- Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27'de sırasıyla 200 °C, 350 °C ve 400 °C'lerde ısıl işlem gören 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerin gaz geçirgenlik ve ideal seçicilik grafikleri verilmiştir. 6FDA-HAB poliimidine ZIF-11 ilavesiyle elde edilen KMM'lerde gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri 6FDA-HAB membranına kıyasla artmıştır. Ayrıca ZIF-11 katkı maddesi miktarının artmasıyla gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerinde artış görülmüştür.
- ZIF-11 partikülleri gaz karışımlarının ayrılmasında moleküler elek görevi görmektedir. Karışımdaki gazlardan küçük kinetik çapa sahip gaz molekülleri, ZIF-11 gözenekleri içerisine hızlı bir şekilde difüzlenirken daha büyük kinetik çapa sahip gaz molekülleri ise gözenekler içerisine giremeyerek ZIF-11 partiküllerinin etrafını dolaşarak polimer içerisinde daha uzun bir yoldan gitmek zorunda olduğundan gaz geçirgenliği düşerek seçicilik artmıştır.
- 6FDA-HAB/ZIF-11 KMM'lerde gazların difüzlenmesi hem polimer matrisindeki serbest hacim hem de polimer matriste dağılmış ZIF-11 partiküllerinin gözenekleri vasıtasıyla gerçekleşmiştir.
- Elde edilen membranların, H_2/CH_4 seçiciliği için 2008 yılındaki Robeson eğrisinde üst sınırı geçtiği ve CO_2/CH_4 seçiciliği için de 1991 yılındaki Robeson eğrisinde üst sınıra yaklaştığı görülmüştür. Böylelikle hazırlamış olduğumuz ZIF-11 katkılı TR-α polimer membranların hem gaz geçirgenlik hem de seçicilik değerlerinde artış gözlemlenmiştir.
- Sonuç olarak bu tez çalışmasında 6FDA-HAB polimerine ZIF-11 katkısı ve ısıl olarak yeniden düzenleme işlemi uygulanması bu malzemelerin geçirgenlik/seçicilik kombinasyonlarında gelişme göstererek gaz ayırma uygulamalarında kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

[1]. Baker, R.W. and K. Lokhandwala, *Natural gas processing with membranes: An overview.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. 47(7): p. 2109-2121.

[2]. Scholes, C.A., G.W. Stevens, and S.E. Kentish, *Membrane gas separation applications in natural gas processing.* Fuel, 2012. 96(1): p. 15-28.

[3]. Adewole, J.K., et al., *Current challenges in membrane separation of CO2 from natural gas: A review.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. 17: p. 46-65.

[4]. Javaid, A., *Membranes for solubility-based gas separation applications.* Chemical Engineering Journal, 2005. 112(1-3): p. 219-226.

[5]. Mulder, J., *Basic principles of membrane technology*. 2012: Springer Science & Business Media.

[6]. Budd, P.M. and N.B. McKeown, *Highly permeable polymers for gas separation membranes.* Polymer Chemistry, 2010. 1(1): p. 63-68.

[7]. Nasir, R., et al., *Material Advancements in Fabrication of Mixed-Matrix Membranes.* Chemical Engineering & Technology, 2013. 36(5): p. 717-727.

[8]. Chung, T.S., et al., *Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation.* Progress in Polymer Science, 2007. 32(4): p. 483-507.

[9]. Thiruvenkatachari, R., et al., *Post combustion CO2 capture by carbon fibre monolithic adsorbents.* Progress in Energy and Combustion Science, 2009. 35(5): p. 438-455.

[10]. Wang, M., et al., *Recent advances on mixed matrix membranes for CO2 separation.* Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. 25(11): p. 1581-1597.

[11]. Ulbricht, M., *Advanced functional polymer membranes.* Polymer, 2006. 47(7): p. 2217-2262.

[12]. Ismail, A.F. and L.I.B. David, *A review on the latest development of carbon membranes for gas separation.* Journal of Membrane Science, 2001. 193(1): p. 1-18.

[13]. Jusoh, N., et al., *Transport properties of mixed matrix membranes encompassing zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) nanofiller and 6FDA-durene polymer: Optimization of process variables for the separation of CO2 from CH4.* Journal of Cleaner Production, 2017. 149: p. 80-95.

[14]. Jusoh, N., et al., *Facile fabrication of mixed matrix membranes containing 6FDA-durene polyimide and ZIF-8 nanofillers for CO2 capture.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. 44: p. 164-173.

[15]. Vinoba, M., et al., *Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO2 separation: A review.* Separation and Purification Technology, 2017. 188: p. 431-450.

[16]. Park, H.B., et al., *Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions.* Science, 2007. 318(5848): p. 254-258.

[17]. Park, H.B., et al., *Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO2 separation.* Journal of Membrane Science, 2010. 359(1-2): p. 11-24.

[18]. Kim, S., et al., *Gas sorption, diffusion, and permeation in thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes.* Journal of Membrane Science, 2014. 453: p. 556-565.

[19]. Han, S.H., et al., *Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement.* Journal of Membrane Science, 2010. 357(1-2): p. 143-151.

[20]. Tena, A., et al., *Claisen thermally rearranged (CTR) polymers.* Science Advances, 2016. 2(7).

[21]. Jiang, Y.Y., et al., *Cavity size, sorption and transport characteristics of thermally rearranged (TR) polymers.* Polymer, 2011. 52(10): p. 2244-2254.
[22]. Kim, S. and Y.M. Lee, *Rigid and microporous polymers for gas separation membranes.* Progress in Polymer Science, 2015. 43: p. 1-32.
[23]. Wang, H., et al., *The evolution of poly(hydroxyamide amic acid) to poly(benzoxazole) via stepwise thermal cyclization: Structural changes and gas transport properties.* Polymer, 2011. 52(22): p. 5127-5138.
[24]. Wang, H. and T.S. Chung, *The evolution of physicochemical and gas transport properties of thermally rearranged polyhydroxyamide (PHA).* Journal of Membrane Science, 2011. 385(1-2): p. 86-95.
[25]. Robeson, L.M., *The upper bound revisited.* Journal of Membrane Science, 2008. 320(1-2): p. 390-400.
[26]. Sanders, D.E., et al., *Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review.* Polymer, 2013. 54(18): p. 4729-4761.
[27]. Pandey, P. and R.S. Chauhan, *Membranes for gas separation.* Progress in Polymer Science, 2001. 26(6): p. 853-893.
[28]. Bernardo, P., E. Drioli, and G. Golemme, *Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. 48(10): p. 4638-4663.
[29]. Robeson, L.M., *Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes.* Journal of Membrane Science, 1991. 62(2): p. 165-185.
[30]. Haggin, J., *New Generation of Membranes Developed for Industrial Separations.* Chemical & Engineering News, 1988. 66(23): p. 7-16.
[31]. Baker, R.W. and B.T. Low, *Gas Separation Membrane Materials: A Perspective.* Macromolecules, 2014. 47(20): p. 6999-7013.
[32]. HAMID, S.B.B.O.A., *Membrane-based Gas Separation: Principle, Applications and Future Potential.* 2014.
[33]. Guo, R.L., et al., *Synthesis and characterization of thermally rearranged (TR) polymers: effect of glass transition temperature of aromatic poly(hydroxyimide) precursors on TR process and gas permeation properties.* Journal of Materials Chemistry A, 2013. 1(19): p. 6063-6072.
[34]. Baker, R.W., *Future directions of membrane gas separation technology.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002. 41(6): p. 1393-1411.
[35]. Hunger, K., et al., *Investigation of cross-linked and additive containing polymer materials for membranes with improved performance in pervaporation and gas separation.* Membranes, 2012. 2(4): p. 727-763.
[36]. Mushtaq, A., et al., *A review: development of polymeric blend membrane for removal of CO2 from natural gas.* Int. J. Eng. Technol, 2013. 13: p. 53-60.
[37]. Ramirez-Morales, J.E., et al., *Simultaneous production and separation of biohydrogen in mixed culture systems by continuous dark fermentation.* Water Science and Technology, 2015. 71(9): p. 1271-1285.
[38]. Sotirchos, S.V. and V.N. Burganos, *Transport of gases in porous membranes.* Mrs Bulletin, 1999. 24(3): p. 41-45.
[39]. Koros, W.J. and G.K. Fleming, *Membrane-Based Gas Separation.* Journal of Membrane Science, 1993. 83(1): p. 1-80.
[40]. Fain, D.E., *Membrane Gas Separation Principles.* Mrs Bulletin, 1994. 19(4): p. 40-43.
[41]. Maier, G., *Gas separation with polymer membranes.* Angewandte Chemie-International Edition, 1998. 37(21): p. 2961-2974.

[42]. Stern, S.A., *Polymers for Gas Separations - the Next Decade.* Journal of Membrane Science, 1994. 94: p. 1-65.
[43]. Dorosti, F., M. Omidkhah, and R. Abedini, *Enhanced CO2/CH4 separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid (R) 5218.* Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015. 25: p. 88-102.
[44]. Li, N.N., et al., *Advanced membrane technology and applications.* 2011: John Wiley & Sons.
[45]. Yampolskii, Y., *Polymeric Gas Separation Membranes.* Macromolecules, 2012. 45(8): p. 3298-3311.
[46]. Zhuang, Y.B., et al., *Mechanically Tough, Thermally Rearranged (TR) Random/Block Poly(benzoxazole-co-imide) Gas Separation Membranes.* Macromolecules, 2015. 48(15): p. 5286-5299.
[47]. Qiu, W.L., et al., *Thermal analysis and its application in evaluation of fluorinated polyimide membranes for gas separation.* Polymer, 2011. 52(18): p. 4073-4082.
[48]. Robeson, L.M., *Polymer membranes for gas separation.* Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1999. 4(6): p. 549-552.
[49]. Baker, R.W., *Membrane technology and applications.* Membrane Technology, 2004.
[50]. Matsuura, T., *Synthetic membranes and membrane separation processes.* 1993: CRC press.
[51]. Freeman, B.D., *Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes.* Macromolecules, 1999. 32(2): p. 375-380.
[52]. Staiger, C.L., et al., *Gas separation, free volume distribution, and physical aging of a highly microporous spirobisindane polymer.* Chemistry of Materials, 2008. 20(8): p. 2606-2608.
[53]. Choi, J.I., et al., *Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity.* Journal of Membrane Science, 2010. 349(1-2): p. 358-368.
[54]. Rybak, A., et al., *The studies on novel magnetic polyimide inorganic-organic hybrid membranes for air separation.* Materials Letters, 2017. 208: p. 14-18.
[55]. Luo, S.J., et al., *Molecular origins of fast and selective gas transport in pentiptycene-containing polyimide membranes and their physical aging behavior.* Journal of Membrane Science, 2016. 518: p. 100-109.
[56]. Cornelius, C.J., *Physical and gas permeation properties of a series of novel hybrid inorganic-organic composites based on a synthesized fluorinated polyimide.* 2000, Virginia Tech.
[57]. Georgiev, A., et al., *Chemical and physical properties of polyimides: biomedical and engineering applications, in High Performance Polymers-Polyimides Based-From Chemistry to Applications.* 2012, InTech.
[58]. Nagel, C., et al., *Free volume and transport properties in highly selective polymer membranes.* Macromolecules, 2002. 35(6): p. 2071-2077.
[59]. Sarkar, A., *Synthesis and characterization of polyamides, polyimides and polyesters containing flexibilizing groups.* 2005, CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India.
[60]. Eguchi, H., D.J. Kim, and W.J. Koros, *Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation.* Polymer, 2015. 58: p. 121-129.
[61]. White, L.S., et al., *Properties of a Polyimide Gas Separation Membrane in Natural-Gas Streams.* Journal of Membrane Science, 1995. 103(1-2): p. 73-82.

[62]. Ohya, H., V. Kudryavsev, and S.I. Semenova, *Polyimide membranes: applications, fabrications and properties.* 1997: CRC Press.
[63]. Rybak, A., et al., *The magnetic inorganic-organic hybrid membranes based on polyimide matrices for gas separation.* Composites Part B-Engineering, 2017. 110: p. 161-170.
[64]. Yahaya, G.O., et al., *Aromatic block co-polyimide membranes for sour gas feed separations.* Chemical Engineering Journal, 2016. 304: p. 1020-1030.
[65]. Liaw, D.J., et al., *Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications.* Progress in Polymer Science, 2012. 37(7): p. 907-974.
[66]. Tong, H., et al., *Preparation of fluorinated polyimides with bulky structure and their gas separation performance correlated with microstructure.* Polymer, 2015. 69: p. 138-147.
[67]. Wang, Y.C., et al., *Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes.* Journal of Membrane Science, 2005. 248(1-2): p. 15-25.
[68]. Coleman, M.R. and W.J. Koros, *Isomeric Polyimides Based on Fluorinated Dianhydrides and Diamines for Gas Separation Applications.* Journal of Membrane Science, 1990. 50(3): p. 285-297.
[69]. Tanaka, K., et al., *Permeability and Permselectivity of Gases in Fluorinated and Non-Fluorinated Polyimides.* Polymer, 1992. 33(3): p. 585-592.
[70]. Likhatchev, D., et al., *Soluble aromatic polyimides based on 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane: Synthesis and properties.* Journal of Applied Polymer Science, 1996. 59(4): p. 725-735.
[71]. Jusoh, N., et al., *Enhanced gas separation performance using mixed matrix membranes containing zeolite T and 6FDA-durene polyimide.* Journal of Membrane Science, 2017. 525: p. 175-186.
[72]. Kim, T.H., et al., *Relationship between Gas Separation Properties and Chemical-Structure in a Series of Aromatic Polyimides.* Journal of Membrane Science, 1988. 37(1): p. 45-62.
[73]. Powell, C.E. and G.G. Qiao, *Polymeric CO2/N-2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases.* Journal of Membrane Science, 2006. 279(1-2): p. 1-49.
[74]. Qiu, W.L., et al., *Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures.* Polymer, 2013. 54(22): p. 6226-6235.
[75]. Li, J.R., R.J. Kuppler, and H.C. Zhou, *Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks.* Chemical Society Reviews, 2009. 38(5): p. 1477-1504.
[76]. Lu, H., *Interfacial synthesis of metal-organic frameworks*. 2012.
[77]. Bux, H., et al., *Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis.* Journal of the American Chemical Society, 2009. 131(44): p. 16000-+.
[78]. Duval, J.M., et al., *Adsorbent Filled Membranes for Gas Separation .1. Improvement of the Gas Separation Properties of Polymeric Membranes by Incorporation of Microporous Adsorbents.* Journal of Membrane Science, 1993. 80(1-3): p. 189-198.
[79]. Bushell, A.F., et al., *Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8.* Journal of Membrane Science, 2013. 427: p. 48-62.
[80]. Li, J.R., J. Sculley, and H.C. Zhou, *Metal-Organic Frameworks for Separations.* Chemical Reviews, 2012. 112(2): p. 869-932.
[81]. Phan, A., et al., *Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks.* Accounts of Chemical Research, 2010. 43(1): p. 58-67.
[82]. Jacobs, P., et al., *Introduction to zeolite science and practice.* Vol. 137. 2001: Elsevier.

[83]. Corma, A., *State of the art and future challenges of zeolites as catalysts.* Journal of Catalysis, 2003. 216(1-2): p. 298-312.
[84]. Banerjee, R., et al., *High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO2 capture.* Science, 2008. 319(5865): p. 939-943.
[85]. He, M., et al., *Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12.* Dalton Transactions, 2013. 42(47): p. 16608-16613.
[86]. Sanchez-Lainez, J., et al., *Beyond the H-2/CO2 upper bound: one-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes.* Journal of Materials Chemistry A, 2015. 3(12): p. 6549-6556.
[87]. Park, K.S., et al., *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006. 103(27): p. 10186-10191.
[88]. Park, K.S., *Design, synthesis and control of topology and properties of zeolitic imidazolate frameworks and metal-organic frameworks based on pyrazolate.* 2008: University of California, Los Angeles.
[89]. Morris, W., et al., *A Combined Experimental-Computational Investigation of Carbon Dioxide Capture in a Series of Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks.* Journal of the American Chemical Society, 2010. 132(32): p. 11006-11008.
[90]. Zhao, P., et al., *Phase Transitions in Zeolitic Imidazolate Framework 7: The Importance of Framework Flexibility and Guest-Induced Instability.* Chemistry of Materials, 2014. 26(5): p. 1767-1769.
[91]. Xu, G.S., et al., *Preparation of ZIF-8 membranes supported on ceramic hollow fibers from a concentrated synthesis gel.* Journal of Membrane Science, 2011. 385(1-2): p. 187-193.
[92]. Assfour, B., S. Leoni, and G. Seifert, *Hydrogen Adsorption Sites in Zeolite Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-11.* Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114(31): p. 13381-13384.
[93]. Fairen-Jimenez, D., et al., *Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations.* Journal of the American Chemical Society, 2011. 133(23): p. 8900-8902.
[94]. Huang, H.L., et al., *Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study.* Chemical Engineering Science, 2011. 66(23): p. 6297-6305.
[95]. Lai, L.S., et al., *Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF): A Potential Membrane for CO2/CH4 Separation.* Separation Science and Technology, 2014. 49(10): p. 1490-1508.
[96]. Forman, E.M., et al., *Microscopic diffusion of pure and mixed methane and carbon dioxide in ZIF-11 by high field diffusion NMR.* Microporous and Mesoporous Materials, 2017. 248: p. 158-163.
[97]. Reif, B., et al., *Synthesis of ZIF-11-Effect of water residues in the solvent onto the phase transition from ZIF-11 to ZIF-7-III.* Microporous and Mesoporous Materials, 2017. 243: p. 65-68.
[98]. Singh, A. and W.J. Koros, *Significance of entropic selectivity for advanced gas separation membranes.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996. 35(4): p. 1231-1234.
[99]. Aroon, M.A., et al., *Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review.* Separation and Purification Technology, 2010. 75(3): p. 229-242.

[100]. Hoang, V.T. and S. Kaliaguine, *Predictive Models for Mixed-Matrix Membrane Performance: A Review.* Chemical Reviews, 2013. 113(7): p. 4980-5028.
[101]. Moghadam, F., et al., *The effect of TiO2 nanoparticles on gas transport properties of Matrimid5218-based mixed matrix membranes.* Separation and Purification Technology, 2011. 77(1): p. 128-136.
[102]. Maghami, S., M. Sadeghi, and A. Mehrabani-Zeinabad, *Recognition of polymer-particle interfacial morphology in mixed matrix membranes through ideal permeation predictive models.* Polymer Testing, 2017. 63: p. 25-37.
[103]. Moore, T.T. and W.J. Koros, *Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes.* Journal of Molecular Structure, 2005. 739(1-3): p. 87-98.
[104]. Suer, M.G., N. Bac, and L. Yilmaz, *Gas Permeation Characteristics of Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membranes.* Journal of Membrane Science, 1994. 91(1-2): p. 77-86.
[105]. Zhang, C., et al., *High performance ZIF-8/6FDA-DAM mixed matrix membrane for propylene/propane separations.* Journal of Membrane Science, 2012. 389: p. 34-42.
[106]. Li, T., et al., *Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers.* Journal of Membrane Science, 2013. 425: p. 235-242.
[107]. Japip, S., et al., *Highly permeable zeolitic imidazolate framework (ZIF)-71 nano-particles enhanced polyimide membranes for gas separation.* Journal of Membrane Science, 2014. 467: p. 162-174.
[108]. Ribeiro, C.P., et al., *Aromatic polyimide and polybenzoxazole membranes for the fractionation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by pervaporation.* Journal of Membrane Science, 2012. 390: p. 182-193.
[109]. Scholes, C.A., et al., *Thermal rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes for CO2 separation.* Journal of Membrane Science, 2014. 450: p. 72-80.
[110]. Hu, X.D., et al., *Rigid-rod polymers: Synthesis, processing, simulation, structure, and properties.* Macromolecular Materials and Engineering, 2003. 288(11): p. 823-843.
[111]. Tullos, G.L. and L.J. Mathias, *Unexpected thermal conversion of hydroxy-containing polyimides to polybenzoxazoles.* Polymer, 1999. 40(12): p. 3463-3468.
[112]. HUAN, W., *Thermally Rearranged Polymeric Membranes for Gas Separation.* 2013.
[113]. Tullos, G.L., et al., *Thermal conversion of hydroxy-containing imides to benzoxazoles: Polymer and model compound study.* Macromolecules, 1999. 32(11): p. 3598-3612.
[114]. Okamoto, K.I., et al., *Gas-Permeability and Permselectivity of Fluorinated Polybenzoxazoles.* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 1992. 30(11): p. 1215-1221.
[115]. Han, S.H., et al., *Tuning microcavities in thermally rearranged polymer membranes for CO2 capture.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. 14(13): p. 4365-4373.
[116]. Guo, R.L., et al., *Synthesis and characterization of Thermally Rearranged (TR) polymers: influence of ortho-positioned functional groups of polyimide precursors on TR process and gas transport properties.* Journal of Materials Chemistry A, 2013. 1(2): p. 262-272.
[117]. Calle, M. and Y.M. Lee, *Thermally rearranged (TR) poly (ether− benzoxazole) membranes for gas separation.* Macromolecules, 2011. 44(5): p. 1156-1165.
[118]. Li, S., et al., *Mechanically robust thermally rearranged (TR) polymer membranes with spirobisindane for gas separation.* Journal of Membrane Science, 2013. 434: p. 137-147.
[119]. Soo, C.Y., et al., *Effect of the chemical structure of various diamines on the gas separation of thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) (TR-PBO-co-I) membranes.* Journal of Membrane Science, 2013. 444: p. 365-377.

[120]. Wang, H., T.S. Chung, and D.R. Paul, *Physical aging and plasticization of thick and thin films of the thermally rearranged ortho-functional polyimide 6FDA-HAB.* Journal of Membrane Science, 2014. 458: p. 27-35.

[121]. Do, Y.S., et al., *Thermally rearranged (TR) poly(benzoxazole-co-amide) membranes for hydrogen separation derived from 3,3 '-dihydroxy-4,4 '-diamino-biphenyl (HAB), 4,4 '-oxydianiline (ODA) and isophthaloyl chloride (IPCl).* Journal of Membrane Science, 2013. 446: p. 294-302.

[122]. Boroglu, M.S. and A.B. Yumru, *Gas separation performance of 6FDA-DAM-ZIF-11 mixed-matrix membranes for H-2/CH4 and CO2/CH4 separation.* Separation and Purification Technology, 2017. 173: p. 269-279.

[123]. Hu, H.P., et al., *Two novel zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) as sorbents for solid-phase extraction (SPE) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental water samples.* Analyst, 2014. 139(22): p. 5818-5826.

[124]. Sanders, D.F., et al., *Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3 '-dihydroxy-4,4 '-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2 '-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA).* Journal of Membrane Science, 2012. 409: p. 232-241.

[125]. Liu, Q., et al., *Influence of toluene on CO2 and CH4 gas transport properties in thermally rearranged (TR) polymers based on 3,3 '-dihydroxy-4,4 '-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2 '-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA).* Journal of Membrane Science, 2016. 514: p. 282-293.

[126]. Smith, Z.P., et al., *Gas sorption and characterization of thermally rearranged polyimides based on 3,3 '-dihydroxy-4,4 '-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2 '-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA).* Journal of Membrane Science, 2012. 415: p. 558-567.

[127]. Wang, H., D.R. Paul, and T.S. Chung, *The effect of purge environment on thermal rearrangement of ortho-functional polyamide and polyimide.* Polymer, 2013. 54(9): p. 2324-2334.

[128]. Liu, Q., et al., *Gas permeation properties of thermally rearranged (TR) isomers and their aromatic polyimide precursors.* Journal of Membrane Science, 2016. 518: p. 88-99.

[129]. Pye, D., H. Hoehn, and M. Panar, *Measurement of gas permeability of polymers. I. Permeabilities in constant volume/variable pressure apparatus.* Journal of Applied Polymer Science, 1976. 20(7): p. 1921-1931.

[130]. Paul, D. and D. Kemp. *The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers.* in Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. 1973. Wiley Online Library.

[131]. Koros, W.J. and R. Mahajan, *Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?* Journal of Membrane Science, 2000. 175(2): p. 181-196.

[132]. Ehsani, A. and M. Pakizeh, *Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax (R) 2533 mixed matrix membranes.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. 66: p. 414-423.

[133]. Liu, Q., D.R. Paul, and B.D. Freeman, *Gas permeation and mechanical properties of thermally rearranged (TR) copolyimides.* Polymer, 2016. 82: p. 378-391.

[134]. Han, S.H., et al., *Thermally Rearranged (TR) Polybenzoxazole: Effects of Diverse Imidization Routes on Physical Properties and Gas Transport Behaviors.* Macromolecules, 2010. 43(18): p. 7657-7667.

[135]. Chang, J.H., et al., *Two‐step thermal conversion from poly (amic acid) to polybenzoxazole via polyimide: Their thermal and mechanical properties.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. 38(19): p. 2537-2545.

[136]. Xu, Y.M., et al., *Aromatic polyimide and crosslinked thermally rearranged poly (benzoxazole-co-imide) membranes for isopropanol dehydration via pervaporation.* Journal of Membrane Science, 2016. 499: p. 317-325.

[137]. Scholes, C.A., et al., *Thermal rearranged poly(benzoxazole)/polyimide blended membranes for CO2 separation.* Separation and Purification Technology, 2014. 124: p. 134-140.

[138]. Wu, S.Y., et al., *Synthesis and Properties of Aromatic Polyimide, Poly(benzoxazole imide), and Poly(benzoxazole amide imide).* Journal of Applied Polymer Science, 2009. 113(4): p. 2301-2312.

[139]. Bondar, V.I., B.D. Freeman, and I. Pinnau, *Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers.* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2000. 38(15): p. 2051-2062.

[140]. Lin, H. and B.D. Freeman, *Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide).* Journal of Membrane Science, 2004. 239(1): p. 105-117.

[141]. Calle, M., et al., *Cross-Linked Thermally Rearranged Poly(benzoxazole-co-imide) Membranes Prepared from ortho-Hydroxycopolyimides Containing Pendant Carboxyl Groups and Gas Separation Properties.* Macromolecules, 2015. 48(8): p. 2603-2613.

[142]. Sanders, D.F., et al., *Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Pure gas permeability and selectivity.* Journal of Membrane Science, 2014. 463: p. 73-81.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Emine Sedide Sorucuoğlu
Doğum Yeri	Fatih
Doğum Tarihi	15.06.1990
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0553 398 59 67
E-Posta Adresi	esedide1506@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Hitit Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	Tarih girmek için tıklayın veya dokunun.

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı