İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KARBON DİOKSİT AYIRMA AMAÇLI İNCE FİLM KOMPOZİT/NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülen BÜYÜKOLCA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

HAZİRAN 2021

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KARBONDİOKSİT AYIRMA AMAÇLI İNCE FİLM KOMPOZİT/NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülen BÜYÜKOLCA
506141009

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

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

HAZİRAN 2021

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506141009 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Gülen BÜYÜKOLCA, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KARBONDİOKSİT AYIRMA AMAÇLI İNCE FİLM KOMPOZİT/NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU** .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ .....
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 17 Mayıs 2021
Savunma Tarihi : 15 Haziran 2021

To my love,

ÖNSÖZ

Bu çalışma, İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi tarafından GA-40906 nolu proje ile desteklenmiştir.

Günümüzde en önemli araştırma konularından biri olan membran teknolojisi ile karbon dioksit tutumu konusunda yaptığım çalışmalar boyunca bütün laboratuvar imkanlarını ve bilgilerini benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Ş. Birgül TANTEKİN-ERSOLMAZ'a tüm emekleri ve anlayışı için teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yanımda olan ve çalışmalarıma yardımcı olan MeMaSEP üyelerinden Cansu YILDIRIM, Melis TOK ŞİMŞEK, Süer KÜRKLÜ KOCAOĞLU ve Ayşe KILIÇ'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Tez sürecince beni destekleyen aileme teşekkür ederim.

Zorlandığımda, yorulduğumda her an yanımda olan, yol boyunca benimle olan sevgilim Emirhan MÜRENe çok teşekkür ederim.

Haziran 2021

Gülen BÜYÜKOLCA
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
1.1 CO_2 Ayırma Teknolojisi 1
1.2 Membran Esaslı Gaz Ayırma 2
1.3 Tezin Amacı ve Kapsamı 5
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **7**
2.1 Membranlarda Gaz Taşınımı ve Ayırma Mekanizmaları 7
2.2 Gaz Ayırma Membranları 9
2.2.1 Polimerik membranlar 9
2.3.2 Karışık matrisli membranlar 10
2.3.3 İnce film kompozit ve nanokompozit membranlar 13
2.3.4 CO_2 ayırma amaçlı ince film kompozit/nanokompozit membranlar 15
2.3 Membran performans ölçütleri 19
3. DENEYSEL ÇALIŞMA **21**
3.1 Kullanılan Malzemeler 21
3.1.1 Nanodolgu maddesi seçimi ve sentezi 21
3.1.2 Polimer seçimi 23
3.1.3 Çözücü seçimi 24
3.2 Membran Hazırlama 25
3.2.1 Destek membranı hazırlama ve çapraz bağlanması 25
3.2.2 İnce film kompozit membran hazırlama 26
3.2.3 İnce film nanokompozit membran hazırlama 27
3.2.4 Yoğun polimerik simetrik membran hazırlama 28
3.2.5 Karışık matrisli simetrik membran hazırlama 29
3.4 Membran Karakterizasyonu 29
3.4.1 Isıl karakterizasyon 29

3.4.2 Morfolojik karakterizasyon 30
3.4.3 Yapısal karakterizasyon 30
3.5 Membranların Gaz Ayırma Performanslarının Belirlenmesi 31
3.5.1 Gaz geçirgenlik ölçümü 31
3.5.2 Hacim kalibrasyonu 33
3.5.3 Sızıntı ölçümü 33
3.5.4 Membran maskeleme 34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 35
4.1 ZIF-8 Karakterizasyonu 35
4.2 Simetrik Yoğun Polimerik ve Karışık Matrisli Membranların Karakterizasyonu 37
4.2.1 Camsı geçiş sıcaklıkları 37
4.2.2 Termo Gravimetrik Analiz (TGA) 37
4.2.3 Morfolojik karakterizasyon 39
4.3 Destek Membranı Karakterizasyonu 44
4.4 İnce Film Kompozit ve Nanokompozit Membranların Morfolojik Karakterizasyonu 46
4.5 Membranların CO_2 Ayırma Özellikleri 51
5. VARGILAR VE ÖNERİLER 57
KAYNAKLAR 59

KISALTMALAR

$CHCl_3$ **:** Kloroform

DI **:** Deiyonize Su

DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

FTIR **:** Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre

Hmim **:** 2-Metilimidazol

IPA **:** Iso Propil Alkol

Matrimid **:** Matrimid 5218® (3,3′,4,4′-benzofenontetrakarboksilik dianhidrit diaminofenilindan)

MeOH **:** Metanol

MMM : Karışık Matrisli Membran

MOF **:** Metal Organik Kafes

m-XDA **:** m-Ksililendiamin

NMP **:** 1-Metil-2-pirolidon

SEM **:** Taramalı Elektron Mikroskobu

TFC **:** İnce Film Kompozit

TFN **:** İnce Film Nanokompozit

Tg **:** Camsı Geçiş Sıcaklığı

TGA **:** Termogravimetrik Analiz

THF **:** Tetrahidrofuran

Ultem **:** Polieterimid

XRD **:** X-Işını Kırınımı

ZIF **:** Zeolitik İmidazolat Kafes Örgüsü

$ZnNO_3$ **:** Çinko Nitrat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Membran gaz ayırma uygulama alanları (Sanders ve diğ., 2013)…..3

Çizelge 3.1: ZIF-8 gözenek çapı ve CO_2, N_2 ve CH_4 gazlarının kinetik çapları …….....22

Çizelge 3.2: Kullanılan polimerlerinin gaz geçirgenlik değerleri…….23

Çizelge 3.3: Kullanılan çözücülerin kaynama noktası değerleri..……....25

Çizelge 4.1: Bu çalışma kapsamında hazırlanan ince film kompozit ve nanokompozit membranlar……..…..35

Çizelge 4.2: Bu çalışma kapsamında hazırlanan yoğun simetrik polimeri ve karışık matrisli membranlar…….……..36

Çizelge 4.3: Saf polimerik ve karışı matrisli membranların camsı geçiş sıcaklıkları ……37

Çizelge 4.4: TGA analizinde elde edilen kütle kayıpları…….….38

Çizelge 4.5: Destek membranlarına uygulanan çapraz bağlanma süreleri……44

Çizelge 4.6: Hazırlanan membranların seçici tabaka kalınlıkları……..50

Çizelge 4.7: Hazırlanan membranların CO_2/CH_4 ve CO_2/N_2 ayırma performansları……...…52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Gaz ayırma membranının şematik gösterimi (Yin ve Yip, 2017).……2

Şekil 1.2: (a) CO_2/CH_4 ve (b) CO_2/N_2 gaz çiftleri için Robeson grafikleri ve polimer üst sınır doğruları (Robeson, 2008).……...4

Şekil 2.1: Membranlarda taşınım mekanizmaları (Ansaloni ve Deng, 2017).....8

Şekil 2.2: Gaz ayırmada kullanılan membran tipleri (Wong ve diğ., 2016).…..10

Şekil 2.3: Polimer ve dolgu malzemelerinden meydana gelen karışık matrisli membranların avantajlarının şematize gösterimi.…….....11

Şekil 2.4: Karışık matrisli membran hazırlamada döküm çözeltisinin üç farklı yöntemle hazırlanışı (Wang ve diğ. 2019).……..……..……..12

Şekil 2.5: Destek membranında gözenek geometrisi: (a) parmaksı, (b) süngerimsi ve (c) ikisinin kombinasyonu (Xie ve diğ. 2019)…...15

Şekil 3.1: ZIF-8 (a) şematik ve (b) 3-boyutlu gösterimi ……..…...…...22

Şekil 3.2: ZIF-8 sentezi akım şeması ……..…….……...…..…….23

Şekil 3.3: Kullanılan polimerlerin (a) CO_2/CH_4 ve (b) CO_2/N_2 uygulamaları için ayırma peformansları.…….....24

Şekil 3.4: (a) Otomatik film çekme aparatı ve (b) doktor bıçağı……..…..…..25

Şekil 3.5: İnce film nanokompozit membran hazırlama prosedürü akım şeması ……...28

Şekil 3.6: Gaz geçirgenlik sistemi (Kertik, 2010)……...….....31

Şekil 3.7: Maskelenmiş membranın (a) alttan ve (b) üstten görüntüsü …….....34

Şekil 4.1: Sentezlenen ZIF-8 kristallerine ait XRD deseni ve simülasyon ve literatür verileri ile karşılaştırması: (a) simulasyon (Song ve diğ., 2012), (b) literatür (Song ve diğ., 2012), (c) bu çalışma.…….36

Şekil 4.2: ZIF-8 taneciklerinin SEM görüntüleri (x200000 büyütme).....37

Şekil 4.3: Saf Ultem® ve Ultem®/ZIF-8 karışık matrisli membranlar ile 2-metilimidazol ve ZIF-8'in TGA grafikleri.…….....39

Şekil 4.4: Saf polimerik membranın SEM kesit görüntüsü …….....39

Şekil 4.5: MMM-1-20 kodlu karışık matrisli membranın SEM kesit görüntüsü……...40

Şekil 4.6: MMM-2-20 kodlu karışık matrisli membranın SEM kesit görüntüleri (x4000 büyütme).…….....41

Şekil 4.7: MMM-3-20 kodlu karışık matrisli membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x5500 büyütme ve (b) x20000 büyütme.…..….....41

Şekil 4.8: MMM-4-20 kodlu karışık matrisli membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x1300 büyütme, (b) x1500 büyütme ve

(c) x30000 büyütme……...….42

Şekil 4.9: MMM-5-20 kodlu karışık matrisli membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x1500 büyütme ve (b) x30000 büyütme.……..…….42

Şekil 4.10: (a) MMM-6-10 (x3000 büyütme) ve (b) MMM-7-10 (x2500 büyütme) kodlu karışık matrisli membranların SEM kesit görüntüleri ……...…...43

Şekil 4.11: MMM-8-20 kodlu membranın SEM kesit görüntüsü (x6000 büyütme)…….……43

Şekil 4.12: (a) İşlem görmemiş ve (b) 1, (c) 6 ve (d) 24 saat süre ile çapraz bağlanmış ve seçici tabaka ile kaplanmş destek membranlarının SEM kesit görüntüleri…….45

Şekil 4.13: Çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış destek membranları ve çapraz bağlanma ajanı m-XDA'in FTIR spektrumları.…...……...46

Şekil 4.14: TFC kodlu ince film kompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x950 büyütme, (b) x4000 büyütme..…….……...….47

Şekil 4.15: TFN-1-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x750 büyütme, (b) x8000 büyütme ve (c) x30000 büyütme.……48

Şekil 4.16: TFN-2-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x500 büyütme ve (b) x15000 büyütme.…….....48

Şekil 4.17: TFN-3-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x500 büyütme ve (b) x5000 büyütme.…….....49

Şekil 4.18: TFN-4-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x500, (b) x1500, (c) x5000 ve (d) x10000 büyütme.....49

Şekil 4.19: TFN-5-10 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x500 büyütme ve (b) x5000 büyütme.….……..…50

Şekil 4.20: Hazırlanan membranların (a) CO_2/CH_4 ve (b) CO_2/N_2 gaz çiftleri için ayırma performansları. ……..…….53

Şekil 4.21: TFC ve TFN membranların (a) CO_2/N_2 ve (b) CO_2/CH_4 ayırma performanslarının Robeson grafiğindeki konumları.…..……...55

KARBONDİOKSİT AYIRMA AMAÇLI İNCE FİLM KOMPOZİT/NANOKOMPOZİT MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

ÖZET

Yüksek atmosferik karbon dioksit konsantrasyonu ekolojik dengeyi bozan ve iklim değişikliğine yol açan küresel ısınmaya neden olur. Küresel ısınmanın etkilerini tamamen durdurmak imkansızken bu etkileri çeşitli seçeneklerle azaltmak mümkündür. Bu seçeneklerden biri, baca gazlarından karbon dioksitin tutulması ve daha sonra yeraltında saklanması yoluyla sera gazı emisyonlarının azaltılmasıdır.

Fosil yakıtlar içerisinde en temiz enerji kaynağı olarak bilenen doğal gaz yeryüzüne çıkarıldığında kaynağına bağlı olarak %5-35 arasında karbon dioksit içerebilmektedir. Karbon dioksit, gazın ısıl değerini düşürmesinin yanında, su varlığında asidik hale geldiğinden boruları ve diğer ekipmanları aşındırabilir. Sıvılaştırılmış doğal gaz durumunda ise donabilir, boru hattı sistemini tıkayabilir ve nakliye sırasında arızalara neden olabilir. Bu nedenlerle, boru hatlarına beslenmeden önce, karbon dioksitin doğal gazdan ayrılması gerekmektedir. Doğal gazın karbon dioksit içeriğinin %1'in altında olması istenmektedir. Dünya genelinde doğal gaz tüketimi yılda 3,1 trilyon metreküpün üzerindedir ve doğal gaz saflaştırması en büyük endüstriyel gaz ayırma uygulamasıdır.

Karbondioksitin tutulması için kullanılan geleneksel yöntem amin absorpsiyonudur. Bu işlem, büyük tesisleri, yüksek yatırım maliyetlerini ve amin çözücülerin rejenerasyonunu gerektirir ve besleme bileşimindeki değişiklikler için uygun değildir. Ayrıca bu teknoloji küçük ölçeklerde uygulanamaz. Amin absorpsiyonunun aksine membran teknolojileri daha esnek bir tasarıma ve daha düşük yatırım maliyetine sahiptir. Kolay olması, düşük enerji gereksinimi ve çevre dostu olması sayesinde membran esaslı gaz ayırma, gaz ayırma teknolojilerinin içinde öne çıkmaktadır.

Membran ayırma prosesleri, bir karışımdaki bir veya daha fazla bileşenin bir itici güç yardımıyla seçici geçirgen bir tabakanın bir yüzeyinden diğer yüzeyine taşınması ve böylece karışımdan ayrılması prensibine dayanır. Bir membranın etkin ayırma yapabilmesı için öncelikle yüksek seçicilik ve yüksek geçirgenlik göstermesi beklenir. Membran malzemesi olarak düşük üretim maliyetleri ve kolay işlenebilir olmaları nedeniyle polimerler öne çıkmaktadır. Membran gaz ayırma proseslerinde kullanılan polimer membranların performansı seçicilik-geçirgenlik ödünleşmesi ile sınırlandırılmıştır. Buna göre, seçiciliği yüksek olan polimerlerin geçirgenliği düşük olur ya da tam tersidir. Membran marketinin hızla büyümesi polimerik membranların gerek seçici geçirgenliklerinin ve gerekse ısıl ve kimyasal dayanıklılıklarının geliştirilmesi yönündeki çabaları arttırmaktadır.

Polimer membranların performanslarını arttırmak için kulanılan bir yöntem polimer matrisine dolgu malzemelerinin eklenmesidir. Bu amaçla karbon elekler, karbon nanotüpler, zeolitler ve son zamanlarda metal organik kafesler (MOFlar) gibi nanogözenekli malzemeler kullanılmaktadır Bu dolgu malzemelerinin, tek başlarına

kullanılmaları istendiğinde, kusursuz, tek parça halinde ve geniş yüzey alanına sahip membranlar halinde hazırlanmalarında zorluklar bulunmaktadır. Polimer matrisi içerisine eklendiklerinde ise polimerlerin kolay işlenebilirlik ve geniş yüzey alanında hazırlanabilme özellikleri ile nanogözenekli malzemelerin üstün ayırma özellikleri birleştirilebilmektedir. Karışık matrisli membran (MMM) adı verilen bu hibrit yapıların hazırlanmasında son yıllarda yürütülen çalışmalarda MOF-5, Cu-BTC, ZIF-8, ZIF-90, UiO66 gibi MOFlar kullanılmıştır.

Ticari gaz ayırma membranları yüksek akı elde edebilmek için ince film kompozit yapıda üretilirler. İnce film kompozit membranlar çok tabakalı yapıda olup, çoğunlukla yaklaşık 50 μm kalınlığında seçici olmayan gözenekli bir destek tabakası üzerinde 200-1000 nm kalınlığında ince bir bir yoğun seçici tabakadan oluşur. İnce seçici tabaka geçmesi istenmeyen molekülleri engellemek üzere tasarlanır ve saf polimerik yapıda olabildiği gibi nanoboyutta dolgu malzemelerinin kullanıldığı karışık matrisli yapıda da olabilir. Bu seçici tabakanın kimyasal ve fiziksel yapısı farklı ayırma uygulamalarına yönelik tasarlanır. Karışık matrisli yapıda seçici tabaka içeren bu membranlara ince film nanokompozit membran adı verilmektedir.

Bu çalışmada, baca gazından ve doğal gazdan karbondioksit ayırma amaçlı ince film kompozit/nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Kompozit membranlar gözenekli destek membranları üzerinde döküm-evaporasyon yöntemi ile, destek membranları ise bir poliimid olan Matrimid ticari polimerinden faz evirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Destek membranlarının ayırıcı tabakanın oluşturulması sırasında kullanılan çözücüye karşı dayanıklı olmasını sağlamak amacıyla m-xylenediamine kullanılarak kimyasal çapraz bağlama işlemi uygulanmıştır. Çapraz bağlanma Fourier dönüşümlü infrared spektrometre (FTIR) ile incelenmiştir. Ayırıcı tabaka polimeri olarak polieterimid (Ultem 1000) ticari polimeri, nanokompozit membranlarda seçici dolgu maddesi olarak ZIF-8 seçilmiştir. Sınırlayıcı gözenek açıklığı 3.4 Å olan ZIF-8'in kinetik çapı 3.3 Å olan CO_2'in geçişine izin verirken kinetik çapları sırasıyla 3.6 ve 3.8 Å olan N_2 ve CH_4 geçişini zorlaştırması beklenmektedir. ZIF-8 kafeslerinin çapı 11.4 Å olup kafeslere giren CO_2 moleküllerini adsorplama kapasitesinin oldukça yüksek olması ve aynı zamanda yüksek geçirgenlik vermesi beklenmektedir. ZIF-8 nano tanecikleri hidrotermal yöntemle sentezlenmiş ve X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca kontrol membranı olarak yoğun ve simetrik yapıda saf polimer ve karşık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Kontrol membranları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan tüm membanların morfolojileri SEM analizleri ile, CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 ayırma performansları ise sabit hacim-değişken basınç prensibi ile çalışan bir gaz geçirgenlik sisteminde 35°C ve 4500 mbar besleme basıncında ölçülmüş ve ideal seçicilikleri geçirgenlik katsayılarının oranı şeklinde hesaplanmıştır.

Hazırlanan ince film kompozit membranların seçici tabaka kalınlıkları ortalama 3-5 μm civarında olmuştur. İnce film kompozit membranın seçiciliğinin kontrol membranı olarak hazırlanan yoğun simetrik membran ile uyumlu olduğu görülmüştür. Buna karşın birim zamanda birim alandan birim basınç farkında geçen gaz miktarı olarak tanımlanan permeans değerinde 27 kat artış elde edilmiştir. Karışık matrisli yoğun membranlarda yer yer ZIF8 taneciklerinin topaklandığı ve bu nedenle taneciklerin polimer tarafından iyi sarmalanmadığı görülmüştür. Bu duruma çözücünün uçurulması sırasında buharlaşma hızının yüksek olmasının katkısı olduğu düşünülmektedir. İnce film nanokompozit membranlarda kontrol membranlarına

kıyasla daha yüksek permeans değerleri elde edilmiştir ancak ZIF-8 taneciklerinin ayırıcı tabaka içerisinde aglomerasyonu nedeniyle seçiciliklerde bir miktar düşme görülmüştür.

PREPARATION OF THIN FILM COMPOSITE/NANOCOMPOSITE MEMBRANES FOR CARBON DIOXIDE SEPARATION

SUMMARY

High atmospheric carbon dioxide concentration causes global warming, which disrupts the ecological balance and leads to climate change. While it is impossible to completely stop the effects of global warming, it is possible to reduce these effects with various options. One of these options is to reduce greenhouse gas emissions by capturing carbon dioxide from flue gases and then storing them underground.

Natural gas, known as the cleanest energy source among fossil fuels, may contain 5-35% carbon dioxide depending on its source. In addition to lowering the calorific value of natural gas, carbon dioxide can corrode pipes and other equipment as it becomes acidic in the presence of water. In the case of liquefied natural gas, it can freeze, block the pipeline system, and cause malfunctions during transportation. For these reasons, carbon dioxide must be separated from natural gas before being fed into the pipelines. The carbon dioxide content of natural gas is required to be below 1%. Worldwide natural gas consumption is over 3.1 trillion cubic meters per year, and natural gas purification is the largest industrial gas separation aplication.

The traditional method used for carbon dioxide sparation is amine absorption. This process requires large facilities, high investment costs and replacement of amine solvents, and is not suitable for feed composition changes. Also, this technology cannot be applied at small scale due to high cost. Contrary to all these features, membrane technologies have a more flexible design, lower investment costs and provide higher energy efficiency. Due to its ease of use, low energy requirement and environmental friendliness, membrane-based gas separation stands out among gas separation technologies.

Membrane separation processes are based on the principle of permeation of one or more components in a mixture from one surface of a selectively permeable layer to the other with the help of a driving force and thus separating them from the mixture. In order for a membrane to be able to make effective separation, the membrane is expected to show high selectivity and high permeability. Polymers stand out as membrane materials due to their low production costs and easy processing. The performance of polymer membranes used in membrane gas separation processes is limited by the selectivity-permeability trade-off. Accordingly, polymers with high selectivity have low permeability or vice versa. The rapid growth of the membrane market increases the efforts to improve both the selective permeability and thermal and chemical resistance of polymeric membranes.

One method to increase the performance of polymer membranes is to add selective fillers to the polymer matrix. For this purpose, nanoporous materials such as carbon sieves, carbon nanotubes, zeolites, and more recently, metal organic frameworks (MOFs) are used. When these materials are used as membrane material by themselves, there are difficulties in preparing defect-free membranes with large

surface area. When added to the polymer matrix, the easy processability of polymers and their ability to be prepared in a large surface area can be combined with the superior separation properties of nanoporous materials. In recent years, MOFs such as MOF-5, Cu-BTC, ZIF-8, ZIF-90, UiO66 have been used in the preparation of these hybrid structures called mixed matrix membranes (MMMs).

Commercial gas separation membranes are produced in thin film composite structure in order to obtain high flux. Thin film composite membranes are multi-layered, often consisting of a thin dense selective layer 200-1000 nm thick on a non-selective porous support layer of about 50 μm thickness. The thin selective layer is designed to reject certain molecules and can be in pure polymeric or in mixed matrix structure using nanosized fillers. The chemical and physical structure of this separating layer can be tailored for different separation applications. These membranes with a mixed matrix structure in the separating layer are called thin film nanocomposite membranes.

In this study, thin film composite/nanocomposite membranes were prepared to separate carbon dioxide from flue gas and natural gas. Composite membranes were prepared on porous support membranes by casting-evaporation method, and support membranes were prepared by phase inversion method from the commercial polyimide Matrimid 5218®. In order to ensure that the support membranes are resistant to chloroform, the solvent used during the formation of the separating layer, chemical cross-linking was applied to the substrate using m-xylenediamine as the cross-linking agent. Crosslinking was confirmed by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR). Polyetherimide (Ultem 1000) commercial polymer was chosen as the separating layer polymer and ZIF-8 was chosen as the selective filler in nanocomposite membrane formtion. ZIF-8, with a limiting pore opening of 3.4 Å, is expected to permit the permeation of CO_2 with a kinetic diameter of 3.3 Å, while rejecting N_2 and CH_4 molecules with kinetic diameters of 3.6 and 3.8 Å, respectively. The diameter of the ZIF-8 cages is 11.4 Å and it has high adsorption capacity for CO_2 leading to high permeability. ZIF-8 nanoparticles were synthesized by hydrothermal method and characterized by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). In addition, pure polymer and mixed matrix membranes in dense and symmetrical structure were prepared as control membranes. Control membranes have been characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) methods. The morphologies of all prepared membranes were analyzed by SEM analysis, and the separation performances of CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 were examined at 35°C and 4500 mbar feed pressure in a constant volume-variable pressure gas permeability system. The ideal selectivity values were calculated as the ratio of the permeability coefficients.

Selective layer thickness of thin film composite membranes prepared was around 4 μm on average. It was observed that the selectivity of the thin film composite membrane was compatible with the dense symmetrical membrane prepared as the control membrane. On the other hand, a 27-fold increase has been obtained in the permeance value, which is defined as the amount of gas permating per unit area per unit pressure difference per unit time. The mixed matrix membranes exhibited agglomeration of ZIF8 particles in different parts of the membrane and therefore the particles were not completely covered by the polymer. The agglomeration may be due to the high evaporation rate of the solvent during membrane preparation. Higher permeation values were obtained in thin film nanocomposite membranes compared

to control membranes, but some decrease in selectivity was observed due to the agglomeration of ZIF-8 particles in the separating layer.

SEM analyzes of TFC and TFN membranes showed that the support and selective layers adhered to each other without separation. Selective layer thicknesses were obtained as approximately 3-5 μm. It was not possible to obtain a thinner selective layer with the casting-evaporation method. To obtain a thinner selective layer, dip-coating or spin-coating methods can be tried. While the selectivity values were preserved in TFC and TFN membranes, the permeance values increased 27-fold and 4.5-fold, respectively. This increase without sacrificing selectivity shows that thin film composite/nanocomposite membrane preparation is successful.

1. GİRİŞ

1.1 CO_2 Ayırma Teknolojisi

21. yüzyılda fosil yakıtlar günlük aktivitelerimiz ve ekonomi için ana enerji kaynağı konumundadır. Şehirleşmenin hızla büyümesi ve geri dönüştürülemeyen kaynaklara olan bağımlılığımız yüksek miktarda sera gazları ile, özellikle karbon dioksit (CO_2) salımıyla, önemli ölçüde dünyayı zehirlemektedir (Hang Yin, 2017; Mohammad Mozafari, 2018). Yüksek atmosferik karbon dioksit konsantrasyonu, ekolojik dengeyi bozan ve iklim değişikliğine yol açan küresel ısınmaya neden olmaktadır. CO_2 gazının, sera gazlarının küresel iklim değişikliği üzerindeki etkisinin yaklaşık %60'ını oluşturduğu belirtilmektedir (Adewole ve diğ., 2013; Wong ve diğ., 2016; Powell ve Qiao, 2006). Bununla birlikte, bu güçlü sera bileşenini ayırmak toplam maliyetin yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır (Wong ve diğ., 2016). Karbon dioksit gazı salımının azaltılması günümüzde kritik bir konudur ve bu konunun hızlıca ele alınması gerekmektedir (Yuan Zhang ve diğ., 2013b). Küresel ısınmanın etkilerini tamamen durdurmak imkansız olmakla birlikte bu etkileri çeşitli seçeneklerle azaltmak mümkündür. Bu seçeneklerden biri, baca gazlarından karbon dioksitin tutulması ve ardından yeraltında saklanması yoluyla sera gazı emisyonlarının azaltılmasıdır (Powell ve Qiao, 2006).

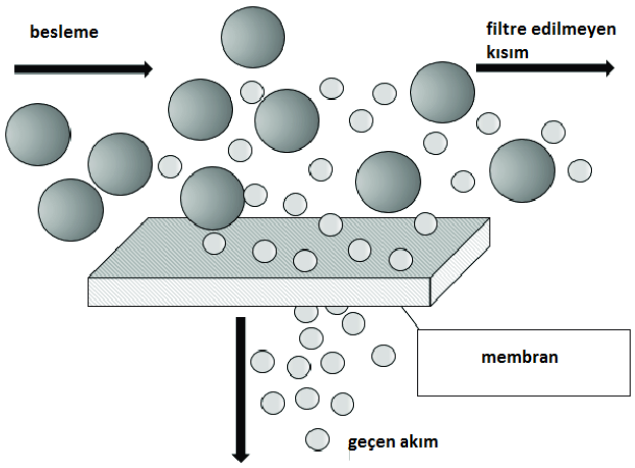
Dünya genelinde doğal gaz tüketimi yılda 3,1 trilyon metreküpün üzerindedir ve doğal gaz saflaştırması en büyük endüstriyel gaz ayırma uygulamasıdır. Karbon dioksit, su varlığında asidik hale gelerek boruları ve diğer ekipmanları aşındırabilir. Sıvılaştırılmış doğal gaz durumunda ise donabilir, boru hattı sistemini tıkayabilir ve nakliye sırasında arızalara neden olabilir (Martin-Gil ve diğ., 2019; Scholes ve diğ., 2012).

Asit gaz olan karbon dioksitin giderilmesi için geleneksel teknoloji amin absorpsiyonudur. Bu işlem, büyük tesisler, yüksek yatırım maliyetleri ve amin çözücülerin rejenerasyonunu gerektirir, ve besleme bileşimindeki değişiklikler için uygun değildir. Ayrıca bu teknoloji küçük ölçeklerde uygulanamaz. Tüm bu özelliklerin aksine membran teknolojileri daha esnek bir tasarıma ve daha düşük

yatırım maliyetine sahip olmanın yanında enerji verimliliği de sağlar (Martin-Gil ve diğ., 2019; Wong ve diğ., 2016). Son yıllarda kolay ve kullanıcı isteklerine göre uyarlanabilir oluşundan dolayı karbon dioksit ayırma uygulamaları için membran teknolojilerinin geliştirilmesine oldukça önem verilmektedir. Membran prosesleri, nispeten daha fazla enerji verimliliği sağlar, kullanım kolaylığı sunar ve küçük ölçekli operasyonlar için uygundur (Sanders ve diğ., 2013; Yuan Zhang ve diğ., 2013a).

1.2 Membran Esaslı Gaz Ayırma

Membran iki faz arasında bulunan ve bir itici güç sayesinde moleküllerin bir fazdan diğer faza taşınımını sağlayan seçici bir bariyerdir. İtici güç, konsantrasyon, basınç, sıcaklık veya elektriksel potansiyel farkı olabilir (Kılıç, 2013; Goh ve diğ., 2011). Membran prosesinin şematik gösterimi Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1: Gaz ayırma membranının şematik gösterimi (Yin ve Yip, 2017).

Birçok farklı malzemenin kullanıldığı membran üretiminde polimerler öne çıkmaktadır. Bunun nedeni polimerlerin düşük üretim maliyeti, işlem kolaylığı ve birim hacim başına yüksek yüzey alanına sahip membran üretimine olanak vermesidir (Koros ve Zhang, 2017; Dai ve diğ., 2016). Endüstriyel olarak, membranlar günümüzde doğalgazdan asit gaz (CO_2) uzaklaştırma, azot zenginleştirme, amonyak temizleme gazı geri kazanımı, rafineri gazı saflaştırma ve dehidrasyon gibi gaz ayırma uygulamalarında kullanılmaktadır (Çizelge 1.1) (Sanders vd., 2013).

Membran esaslı gaz ayırma prosesi kimyasal türleri birbirinden, membrandan farklı taşınım hızları sayesinde ayırabilmektedir. Bir membranın gaz ayırma performansı akı, geçirgenlik ve seçicilik katsayları ile ölçülür. Geçirgenlik, gazın membrandan geçebilme yeteneğidir. Akı, membranın geçirgenliğine ve etkin kalınlığına göre belirlenir. İdeal seçicilik ise daha hızlı geçen bileşen ile daha yavaş geçen bileşenin geçirgenlik katsayılarının oranıdır. Seçicilik membran malzemesine ve kusurlar içermeyen membranlar hazırlanabilmesine bağlıdır. Farklı geçirgenlik hızları, bileşenlerin kinetik çaplarına, termodinamik özelliklerine ve membran matrisi ile kurulan etkileşimlere bağlıdır (Ansaloni ve Deng, 2017).

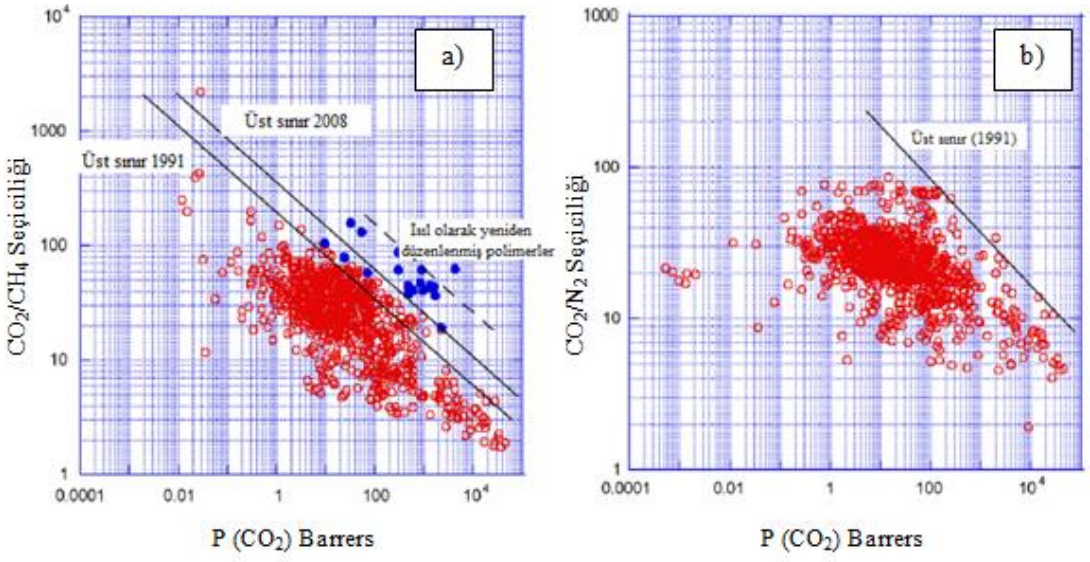
Çizelge 1.1: Membran gaz ayırma uygulama alanları (Sanders ve diğ., 2013).

Gaz Çifti	**Uygulama Alanı**
CO_2/CH_4	Doğalgazdan asit gaz ayrımı
O_2/N_2	Azot zenginleştirme
H_2/N_2	Amonyak temizleme gazı geri kazanımı
H_2/CH_4	Rafineri gazı saflaştırma
H_2O/Hava	Havadan su giderme

Bir membranın performansını teknik açıdan değerlendirmek için kullanılan iki önemli kriter geçirgenlik ve seçiciliktir ve bunların arasında her zaman bir ödünleşme olmuştur. Membranların performansı ilk defa Robeson tarafından ortaya konulan bu ödünleşme özelliği ile sınırlandırılmıştır. Bu özelliğe göre membranların seçiciliği, geçirgenliğinden ödün vermeksizin iyileştirilemez ya da tam tersidir (Robeson, 2008). Şekil 1.2 de (a) CO_2/CH_4 ve (b) CO_2/N_2 gaz çiftleri için Robeson grafiği olarak da adlandırılan geçirgenlik-seçicilik grafikleri ve polimer üst sınır doğruları verilmiştir. Bir membranın geçirgenliği ve seçiciliği sıcaklık, basınç, nem ve gaz bileşimleri gibi farklı çalışma koşulları altında değişmektir. Yüksek geçirgenlik, belirli bir miktarda gazın işlenmesi için gerekli olan membran alanı miktarını azaltır böylece membran maliyeti azalır. Yüksek seçicilik yüksek saflıkta ürün elde etmek için gereklidir (Goh ve diğ., 2011; Yin ve Yip, 2017). Geçirgenlik/seçicilik ödünleşimi membran gaz ayırma uygulamalarının yaygınlaşmasını engelleyen en önemli zorluklardan biridir.

Kolay ve modüler oluşunun yanında membranlar, kimyasal absorpsiyon ve kriyojenik distilasyon gibi geleneksel gaz ayırma prosesleri ile karşılaştırıldığında

nispeten daha enerji verimli bir ayırma performansı sunar. Ancak, membran teknolojisinin geleneksel ayırma teknolojilerine kıyasla önemli avantajları olmasına rağmen, bazı dezavantajları mevcuttur. Yüksek saflıkta ürün elde etmedeki sınırlamalar, daha yüksek yatırım maliyetleri ve fizibilite sorunları nedeniyle büyük ölçekli operasyonlarda membran teknolojisini uygulamak zorlaşmaktadır. Bununla birlikte membran teknolojileri, genel süreci optimize etmek için diğer ayırma işlemleriyle birleştirilebilir. Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldıklarında membran prosesleri enerji gereksinimini düşürebilir, atık üretimini azaltabilir, ekipman hacmini küçültebilir ve proses güvenliğini artırabilir (Sirkar ve diğ., 2015).



Şekil 1.2 : (a) CO_2/CH_4 ve (b) CO_2/N_2 gaz çiftleri için Robeson grafikleri ve polimer üst sınır doğruları (Robeson, 2008).

CO_2/N_2 ayrımında, membran teknolojisinin endüstriyel boyutta uygulanmasında, düşük geçirgenlik ve membranın düşük kimyasal/ısıl dayanıklılığı işletme maliyetini arttırması nedeniyle sürecin darboğazları olarak düşünülmektedir. Bu nedenle, mevcut membranların geçirgenlik ve dayanıklılığını iyileştirmek için çok çaba harcanmaktadır (Han ve diğ., 2018).

CO_2/CH_4 ayrımı için membran teknolojilerinde yaşanan zorlukların başında yüksek seçicilikle yüksek geçirgenlik veren membranlar olmaması ve membran malzemesi olan polimerlerin karbon dioksit kaynaklı plastikleşmeye uğramalarıdır (Martin-Gil ve diğ., 2019). CO_2 polimerlerde çözünürlüğü yüksek olan gazlar arasındadır ve polimerin içindeki gaz konsantrasyonu arttıkça polimer şişebilir. Bu da, serbest hacmi ve zincir hareketini ve dolayısıyla gaz difüzyon katsayılarını artırır ve

difüzyon seçiciliğini azaltır. Bu durum plastikleşme olarak bilinir. Plastikleşme genellikle yüksek basınçlarda ortaya çıkar ve yüksek gaz akışı ve düşük seçicilik ile sonuçlanır. Plastikleşmenin yaygın bir işareti, gazın besleme basıncı arttıkça geçirgenliğindeki artıştır (Sanders ve diğ., 2013).

1.3 Tezin Amacı ve Kapsamı

Bu tezin amacı, baca gazından ve doğalgazdan karbon dioksit ayırma amaçlı ince film kompozit ve nanokompozit membranların hazırlanmasıdır. Bu amaç doğrultusunda;

- nanodolgu malzemesinin seçimi ve sentezlenmesi
- destek membranı hazırlanması,
- ince film kompozit membran ve bu membran ile kıyaslamak için yoğun saf polimer membran hazırlanması.
- ince film nanokompozit membran ve bu membran ile kıyaslamak için simetrik yapıda karışık matrisli membran hazırlanması ve
- hazırlanan membranların malzeme ve performans karkterizasyonlarının gerçekleştirilmesi

hedeflenmiştir.

Tezin organizasyonu aşağıdaki gibidir. Bölüm 2'de konuya yönelik temel bilgiler ve yapılan literatür taraması sunulmuştur. Önce membranlarda gaz taşınım mekanizmaları anlatılmış, ardından gaz ayırma membranlarının özellikleri hakkında bilgilere yer verilmiştir. Daha sonra CO_2 ayırma amaçlı ince film kompozit ve nanokompozit membran araştırmaları konusunda bilgi verilmiştir. Deneysel çalışma Bölüm 3'de anlatılmıştır. Polimer, çözücü ve dolgu maddesi seçimi, kullanılan malzemeler ve sentez yöntemleri, hazırlanan membranların yapı ve ayırma performansı karakterizasyonu için kullanılan teknikler bu bölümde yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar ve tartışma Bölüm 4'te sunulmuştur. Bölüm 5'te ise vargılar ve öneriler yer almaktadır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Membranlarda Gaz Taşınımı ve Ayırma Mekanizmaları

Membranlarda gaz taşınım mekanizması, Şekil 2.1 de görüldüğü üzere, membranın yapısına göre değişiklik gösterir (Ansaloni ve Deng, 2017). Gözenekli membranlarda gaz taşınım mekanizmaları gözenek büyüklüğüne bağlı olarak kitlesel akış, Knudsen difüzyonu ve moleküler eleme iken gözeneksiz membranlarda gazlar çözünme-difüzyon prensibine göre taşınır.

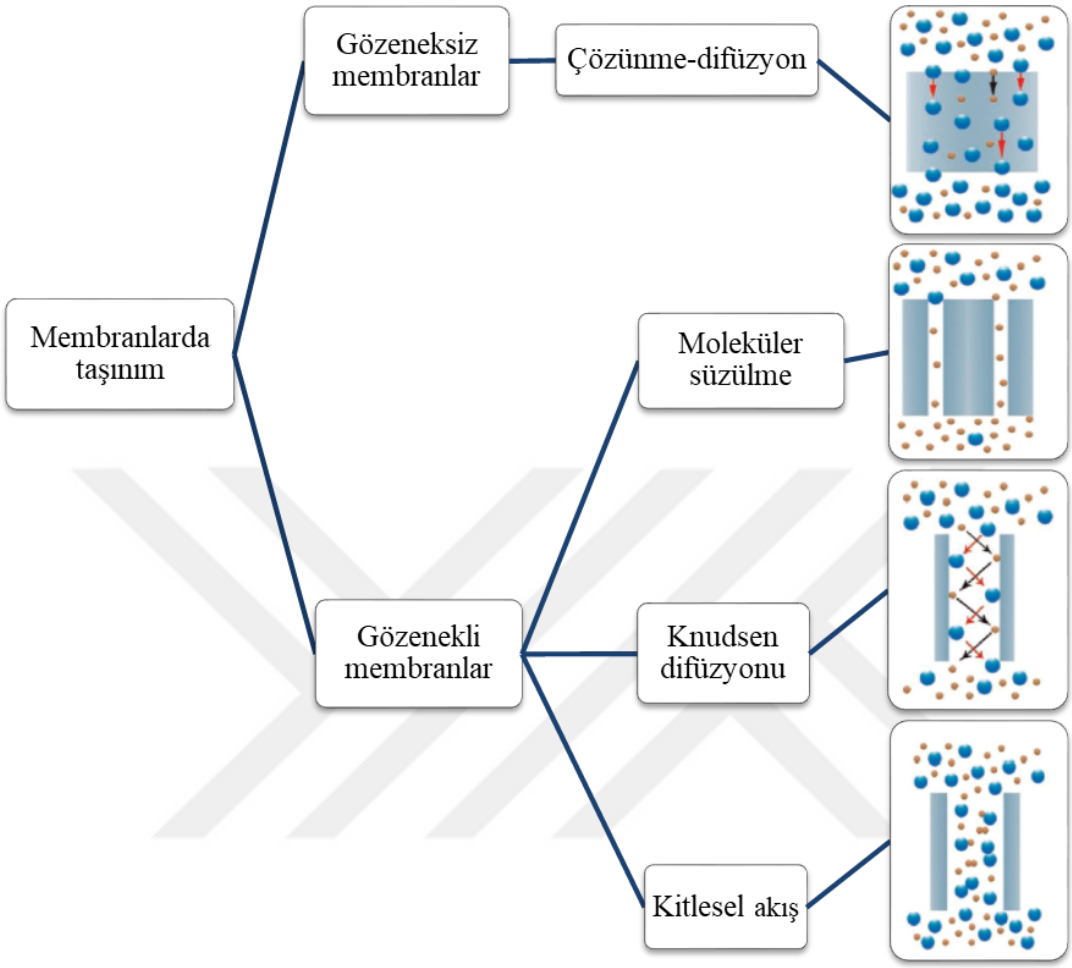
Gözenekli bir membran, rastgele veya belirli bir düzende dağılmış, birbirine bağlı gözeneklere sahip, sert ve yüksek oranda boşluklu bir yapıya sahiptir. Bu tür membranlarda ayırma moleküler elemeyle gerçekleşir ve hem ayrılmak istenen bileşen ile gözenek boyutu arasındaki farka hem de gözenek dağılımına bağlıdır (Goh ve diğ., 2011).

Knudsen difüzyonu: Knudsen difüzyonu ile ayırma, farklı gaz molekülleri arasındaki ortalama serbest yol farkına dayanır. Gaz molekülleri, membran gözeneklerinin boyutunun gaz ortalama serbest yolundan daha küçük olduğu durumlarda Knudsen difüzyonu ile taşınır Basit gaz moleküllerinin büyüklükleri biribirine yakın olduğu için Knudsen difüzyonu ile yüksek seçicilikler elde edilmesi mümkün değildir (Li ve diğ., 2015; Yin ve Yip, 2017).

Kitlesel akış: Kitlesel akış veya konvektif akış, gözenek çapı ortalama moleküllerin serbest yolundan Knudsen difüzyonuna kıyasla çok daha büyük olduğunda meydana gelir. Kitlesel akışta ayırma sağlanamaz (Li ve diğ., 2015).

Moleküler eleme: Gözenek çapı 5-20 Å olan inorganik gözenekli malzemeler, küçük gaz moleküllerinin gözeneklerden geçmesine izin verirken daha büyük molekülleri bloke eder. Bu bağlamda seçicilik, gaz moleküllerinin boyut oranına bağlıdır. Örnek olarak zeolit, birçok gaz çifti için moleküler elektir (Ahmadi, 2016).

Nüfuz eden moleküllerin koşullarına ve özelliklerine bağlı olarak bu işlemlerin ikisi veya daha fazlası aynı anda meydana gelebilir (Oyama ve diğ., 2011).



Şekil 2.1: Membranlarda taşınım mekanizmaları (Ansaloni ve Deng, 2017).

Gözeneksiz membranlar yoğun yapıda olup, bu tür membranlarda gaz taşınımı çözünme-difüzyon modeline göre gerçekleşir.

Çözünme-difüzyon mekanizması: Gaz moleküllerinin membran malzemesinde önce çözünmesi (adsorplanması) ve çözünen moleküllerin daha sonra bir konsantrasyon gradyeni altında membran kalınlığı boyunca difüzyonla taşınması prensibine dayanır (Goh ve diğ. 2011). Buna göre gazın membran içerisindeki geçirgenliği (P), çözünürlük (S) ve difüzyon (D) katsayılarının çarpımı olarak ifade edilir (Baker, 2004).

$$P = D.S \tag{2.1}$$

Çözünürlük, termodinamik bir parametre olup polimerin kimyasal yapısına bağlıdır ve nüfüz eden gazlar arasında yoğunlaşma yeteneği yüksek olan gazı tercih eder. Difüzyon ise kinetik bir parametredir ve gaz molekülünün geometrik yapısına ve kütlesine bağlıdır. Difüzyon küçük molekülü tercih eder (Baker, 2004).

Membranların performansını belirleyen temel faktörlerden biri geçirgenlik diğeri ise seçiciliktir. İkili bir gaz karışımı için ideal seçicilik ($\alpha_{A/B}$), iki gazın geçirgenlik değerinin birbirine oranı olarak tanımlanır (Baker, 2004).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B}\frac{S_A}{S_B} \tag{2.2}$$

Çözünme-difüzyon membranlarında ayırma, gaz molekülleri arasındaki çözünürlük ve difüzyon faklılıklarının bir sonucudur.

2.2 Gaz Ayırma Membranları

Gaz ayırma membranlarının başlıca dört farklı tipi bulunur (Şekil 2.2). Membranlar yapılarına göre simetrik ve asimetrik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Saf polimer membranlar asimetrik veya simetrik yoğun yapıda olabilirler. Karışık matrisli membranlar ise dolgu maddesi içerirler. Bu membranlar da simetrik ve asitmerik olmak üzere iki farklı yapıda bulunabilirler.

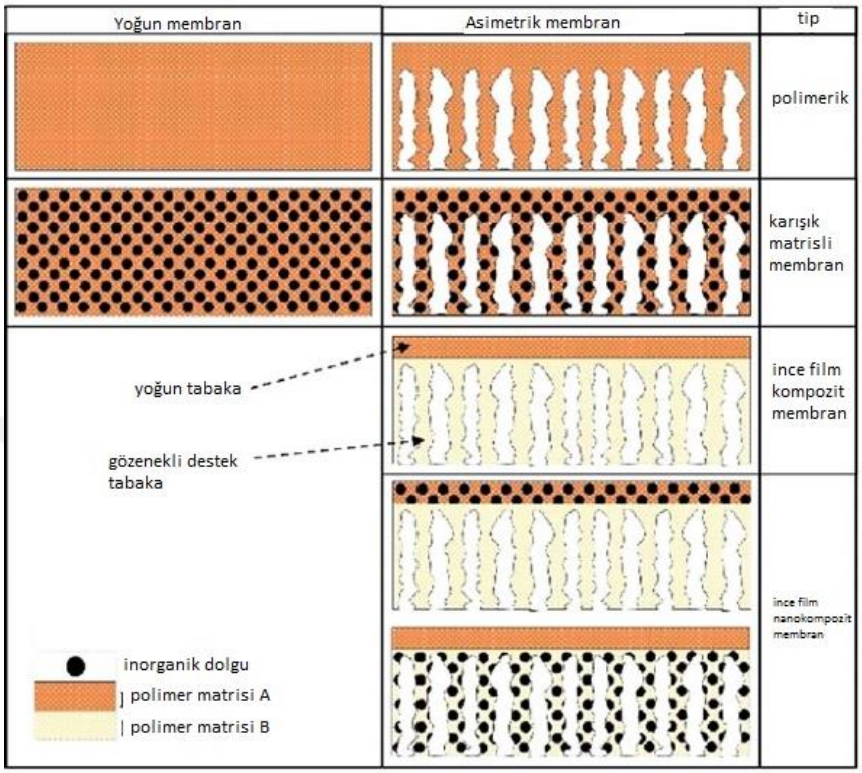
İnce film kompozit membranların yapısında iki farklı polimer matrisi bulunur. Bunlar asimetrik yapıdadır ve dolgu maddesi içermezler. İnce film nanokompozit membranlar ise iki farklı polimer matrisi ve inorganik dolgu maddesi içerir. Dolgu maddesi iki polimer matrisinin birinde bulunur.

2.2.1 Polimerik membranlar

Polimerik membranlar düşük üretim maliyeti ve yüksek seçicilik avantajlarına sahiptir ancak geçirgenlikleri düşüktür. Ayrıca yaşlanma nedeniyle polimerik membranların geçirgenlikleri zamanla azalabilir. Polimerik membranlar genellikle membran boyunca yüksek basınç farklılıkları gerektirir. Bunun sebebi, yoğun membranların yapısında bulunan yüksek kütle transfer direncidir (Zhang ve diğ., 2013b; Mozafari, 2018; Adewole ve diğ., 2013).

Yeni polimerik malzemeler, kusurlar içermeyen bir film elde etme kolaylığı nedeniyle, genellikle önce çözücü buharlaştırma yöntemi ile yoğun membran olarak üretilir ve test edilir. Asimetrik polimerik membranlar ise esas olarak bir

koagülasyon banyosunda faz evirme yöntemi ile üretilir ve üretim süreci sırasında ayırıcı ve destek tabaka aynı anda ve aynı polimer çözeltisinden oluşur (Martin-Gil ve diğ. 2019).

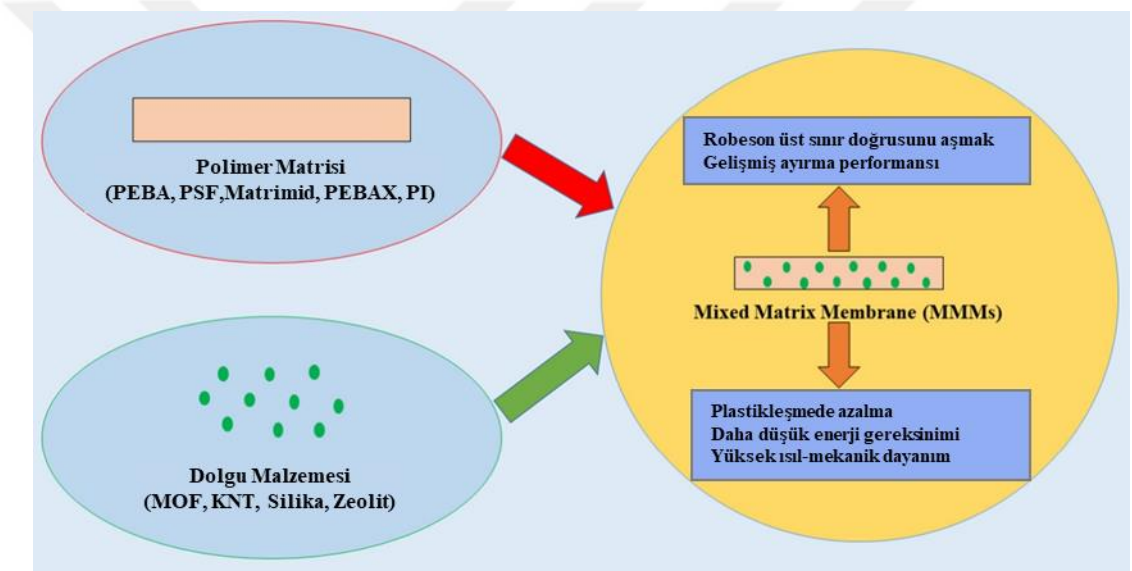


Şekil 2.2: Gaz ayırmada kullanılan membran tipleri (Wong ve diğ., 2016)

2.3.2 Karışık matrisli membranlar

En uygun membran tasarımındaki amaç maksimum seçici geçirgenlik ve çalışma ömrünü sağlamaktır. Bu amaçla, geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ödünleşmenin üstesinden gelmek üzere, polimerik ve inorganik malzemelerin gaz ayırmadaki avantajlarını birleştirerek karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Karışık matrisli membranlarda kullanılan inorganik dolgular arasında karbon nanotüpler, zeolitler, kovalent organik kafesler ve metal organik kafesler sayılabilir (Mozafari, 2018; Yin ve Yip, 2017; Salim ve Ho, 2015). İki veya üç boyutlu nanomalzemelerin entegrasyonu ile eşsiz geçirgenlik ve seçici difüzyon yolları sağlayarak gaz ayırma membranlarının performansının arttırılabildiği bilinmektedir. Dolgu maddeleri, sadece ek moleküler taşınım kanalları sağlamakla kalmaz, aynı zamanda potansiyel bir boyut eleme özelliğine sahip olduğundan seçiciliği de geliştirebilmektedir (Wang ve diğ., 2019; Wang ve diğ., 2014).

Polimer malzeme ve inorganik dolgu maddelerinin seçimi karışık matrisli membranlar için kritiktir. Polimer malzemenin seçimi, membranın içsel taşıma özelliklerini belirler. İnorganik dolgu maddeleri, boyutları, şekilleri ve polimer matrisi ile uyumluluklarına bağlı olarak dikkatlice seçilmelidir. Karışık matrisli membranların gaz ayırma performansı polimer ve nanotanecikler arasında uyum olmaması nedeni ile sınırlı kalabilir (Xu ve diğ., 2019). Uygun dolgu malzemesi seçiminde, nano ölçekli rejimdeki ortalama parçacık boyutu, polimerde dağılabilirlik, kullanılan polimer ile uyumluluk ve tanecik fiziksel özellikleri önemlidir (Zhang ve diğ., 2013b). Polimer matrisinin ve dolgu malzemelerin sağladığı avantajlar örnekleriyle birlikte Şekil 2.3'te şematik olarak sunulmuştur.



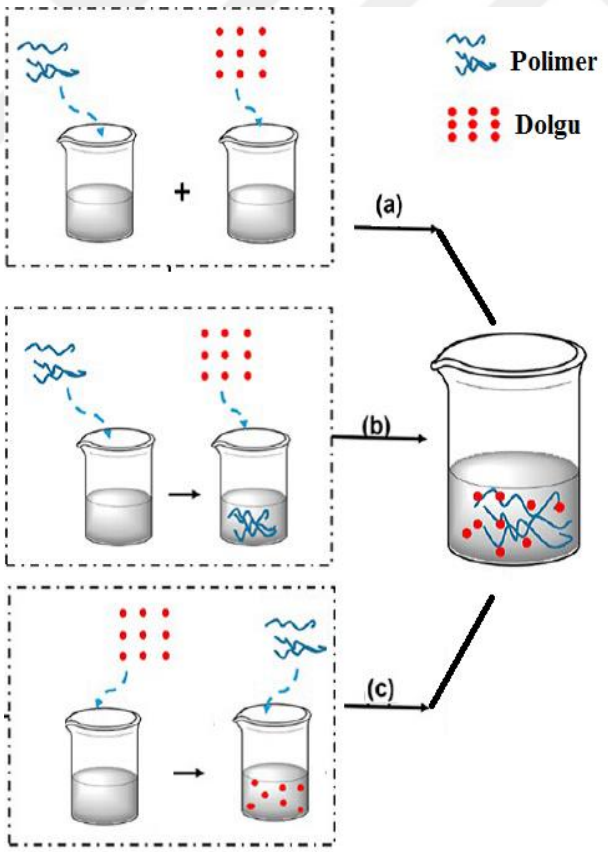
Şekil 2.3: Polimer ve dolgu malzemelerinden meydana gelen karışık matrisli membranların avantajlarının şematize gösterimi (Chawla ve diğ., 2020).

Karışık matrisli membranlar, tek adımlı faz evirme tekniği ile üretilir. Ancak nano boyutlu dolgu malzemelerinin, karışık matrisli membranların polimer matrisi içindeki dağılımını kontrol etmek zordur. Nanoparçacıklar genellikle termodinamik olarak kararsızdır ve topaklaşma eğilimindedir; bu nedenle mekanik olarak dağıtılmaları veya kimyasal olarak modifiye edilmeleri gerekebilir (Suhaimi ve diğ., 2014). Bunun yanısıra polimer matrisi ve dolgu maddeleri arasındaki uyum çok önemlidir. Karışık matrisli membranların üretiminde en önemli zorluklardan biri, polimer matrisi ile dolgu maddeleri arasındaki zayıf etkileşim sonucu seçici olmayan boşlukların oluşmasıdır. Karışık matrisli membranlar CO_2 ayırma amaçlı hazırlanan

membranlarda ve uzun süreli operasyonlarda ayrıca CO_2 plastikleşmesine karşı dayanıklılık ta göstermelidir (Zhang ve diğ., 2013b; Chawla ve diğ., 2020).

Polimerin yüksek çözünürlüğü ve nano dolgu maddelerinin çözücü içinde dağılabilirliği, kontrol edilemeyen dolgu topaklanması ve MMM'lerdeki kusurların büyük ölçüde önlenebilmesi için gereklidir. Döküm çözeltisi, dolgu maddelerinin homojen dağılımını sağlamak ve kabarcıksız bir karışım elde etmek için belirli bir süre (birkaç saatten birkaç güne kadar) karıştırılır ve sonikasyona tabi tutulur ve daha sonra düz bir yüzey üzerine dökülür veya gözenekli destek üzerine kaplanır. Kullanılacak çözeltilerinin hazırlanışı için polimer ve nanodolgu malzemelerinin iyi karışmasını sağlamak üzere Şekil 2.4'te gösterilen 3 temel metod uygulanır:

(a) Polimer ve dolgu maddesi çözeltileri ayrı ayrı hazırlanır ve karıştırılır.
(b) Önce polimer çözeltisi hazırlanır, ardından dolgu maddesi eklenir.
(c) Dolgu maddesi çözücüde dağıtılır ve daha sonra bu çözeltiye polimer eklenir (Wang ve diğ., 2019).



Şekil 2.4: Karışık matrisli membran hazırlamada döküm çözeltisinin üç farklı yöntemle hazırlanışı (Wang ve diğ. 2019).

2.3.3 İnce film kompozit ve nanokompozit membranlar

Yüksek geçirgenlik elde etmek için gaz ayırma membranları çok ince olmalıdır (Baker, 2002). İnce simetrik yoğun membran zayıf mekanik mukavemete sahip olduğundan, gözenekli bir alt tabaka tarafından desteklenen ince yoğun bir üst tabakaya sahip asimetrik membranlar kullanılmaktadır (Gooding, 1997; Junaidi ve diğ., 2014).

İnce film kompozit (TFC) membranlar, seçiciliği, geçirgenliği ve mekanik özellikleri en üst düzeye çıkarmak için, yaşanan zorluklara çözüm olmuştur (Zeng ve diğ., 2019). İnce film kompozit membrandan geçen gazın taşınımı, seçici tabakanın kütle aktarım direnciyle altta bulunan gözenekli destek membranın direncinin bir kombinasyonu ile kontrol edilebilir (Karode ve diğ., 1996). Kütle aktarım direncini azaltmak için seçici katman mümkün olduğunca ince olarak tasarlanmalıdır (Junaidi ve diğ., 2014). Ultra ince, kusurlar içermeyen kompozit membranlar üretmenin motivasyonu, yüksek bir gaz akısı elde etmeyi ve membran gazı ayırma işlemlerinin ekonomik olarak uygulanabilmesini sağlamaktır. Diğer bir önemli avantajı ise seçici tabakası için çok daha küçük miktarda malzeme gerektirmesidir. Bu da yüksek performansa sahip ancak pahalı malzemelerin kullanılmasına olanak sağlar (Dai ve diğ., 2016).

Yüksek performanslı ince film kompozit membranları üretmenin bazı zorlukları vardır. Bunlar, destek tabakası direncinin etkileri, ultra ince olması nedeniyle seçici katmanın kusurlar içermesi, seçici tabaka malzemesinin destek tabakası malzemesi içerisine nüfuz ederek gözeneklerini kapatması ve ultra ince seçici tabakanın plastikleşmesi ve hızlı yaşlanmasıdır (Zeng ve diğ., 2019).

Gözenekli bir destek tabakası üzerinde farklı bir polimer malzemeden seçici tabakanın oluşturulması, daldırmalı veya döndürmeli kaplama ve döküm yöntemleri ile yapılabilir. Tabaka oluşturulduktan sonra çözücü buharlaştırıldığında çok ince bir tabaka geride kalır. Kaplama yöntemi ile seçici tabaka hazırlanırken kaplama öncesi gözeneklerin bir ön ıslatma malzemesi ile doldurulması, kaplama çözeltisinin destek tabakasına izinsiz girişini de önleyebilmektedir. İnce film kompozit membran elde etmede bir diğer yöntem ise arayüzey polimerizasyonu yöntemidir (Zhu ve diğ., 2015; Martin-Gil ve diğ., 2019). Arayüzey polimerizasyonu genelde ters ozmos proseslerinde kullanılan poliamid membranların hazırlanmasında kullanılır.

Arayüzey polimerizasyonu ile oluşturulan çapraz bağlı polimer yapı iyi bir kararlılık ve seçicilik sağlar (Zhang ve diğ., 2017).

İnce film kompozit membranların seçici tabakası dolgu maddesi olarak nano boyutlu malzemeler (örneğin zeolit nanotanecikleri) içerdiğinde, bu membranlara nanokompozit membranlar denir (Wang ve diğ., 2014). İnce film nanokompozit (TFN) membran, yeni bir kompozit membran türüdür ve bu terim ilk defa Hoek ve çalışma arkadaşlarının 2007'de gerçekleştirdikleri öncü araştırma çalışmasında kullanılmıştır. İnce film nanokompozit membranların ayırıcı ve destek tabakalarının ayrı ayrı optimize edilebilmesi, onları karışık matrisli membranlardan ayıran noktadır. Akı sadece membran malzemesinin geçirgenliğinin değil, aynı zamanda membran kalınlığının da bir fonksiyonudur. Seçici tabakanın kalınlığı membrandan geçen moleküllerin akısının belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Seçici tabaka inceldikçe membrandan taşınmakta olan moleküller tarafından geçilmesi gereken mesafe azalır ve difüzyon hızı artar. Diğer bir deyişle, membrandan geçen akı membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Bu nedenle, moleküler ayırma özelliklerine sahip çok ince tabakaların hazırlanması için 2-boyutlu inorganik malzemeler kullanılarak nanokompozit membranlar hazırlanması konusunda son yıllarda kapsamlı araştırmalar yapılmıştır (Li ve diğ., 2015; Wong ve diğ., 2015; Buonomenna, 2013).

İnce film kompozit ve nanokompozit membranlar temelde gözenekli bir destek ve bir seçici tabaka içerir. Bazı durumlarda gözenekli destek ve seçici tabakaları arasında bir ara tabaka bulunurken bazen de seçici tabakanın üzerinde koruyucu bir tabaka yer alır. Ara tabakanın ana işlevi, seçici tabaka malzemesinin gözenekli destek tabakasının yapısına nüfuz etmesini ve gözenekleri bloke etmesini önlemektir. Ara tabakanın pürüzsüz bir yüzeyinin olması ince bir seçici tabakayı hatasız bir şekilde kaplamayı kolaylaştırır. Kullanımı en yaygın olan ara tabaka malzemeleri, polidimetilsiloksan (PDMS) ve poli(1-(trimetilsilil)-1-propin) (PTMSP) gibi geçirgen polimerlerdir (Dai ve diğ., 2016).

Nanoparçacık katkılı ince film nanokompozit membranlar, üstün ayırma özelliklerine sahip inorganik malzemelerin avantajlarından yararlanarak membran performansını artırma potansiyeli nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Zeolitler, metal organik kafesler (MOF), katmanlı nanolevha yapılar, membranlarda gaz ayırma uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. İnorganik malzeme içeren membranlar, saf

polimerlerle hazırlanan membranlar ile ayırma performansı açısından karşılaştırıldığında performansın artması için yüksek miktarda inorganik malzemeye ihtiyaç duyarlar. Membranın yüksek miktarda inorganik malzeme içermesi maliyeti arttırmasının yanı sıra nanoparçacıkların topaklanmasına ve seçici olmayan boşlukların oluşumuna yol açar (Alberto ve diğ., 2018). Bu nedenle kullanılacak inorganik nanomalzemelerin oranın optimizasyonu ve polimer ile uyumluluğu önem taşımaktadır.

İnce film kompozit membran hazırlamada kullanılan destek tabakasındaki gözeneklerin geometrisi genelde üç tipten oluşur: parmaksı (Şekil 2.5a), süngerimsi (Şekil 2.5b) ve ikisinin kombinasyonu (Şekil 2.5c) (Xie ve diğ., 2019). Gözenekli destek tabakası genellikle faz evirme yöntemiyle hazırlanır. Genel olarak, kaplanmamış gözenekli bir destek, seçici tabaka ile kaplanmış olandan çok daha yüksek bir gaz akışına (en az 10 kat) sahip olmalıdır. Bu da membran direncinin çoğunun (%90'ın üzerinde) seçici tabakada olmasını sağlar. Ayrıca, gözenekli desteğin düzgün ve hatasız kaplanması için temiz ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olması gerekir. Bu durumda destek malzemesi, malzemenin içsel özelliğine bağlı olarak işlemin seçiciliğine katkıda bulunurken yüzeyin altındaki gözenekli yapı kütle transfer direncini azaltabilir (Dai ve diğ., 2016).



Şekil 2.5: Destek membranında gözenek geometrisi**:** (a) parmaksı , (b) süngerimsi ve (c) ikisinin kombinasyonu (Xie ve diğ. 2019).

2.3.4 CO_2 ayırma amaçlı ince film kompozit/nanokompozit membranlar

CO_2 ayırma amaçlı hazırlanan ince film kompozit/nanokompozit membranların başarılı CO_2 ayrımı yapabilmesi için aşağıdaki kriterler sağlanmalıdır:

- **Yüksek gaz geçirgenliği:** İhtiyaç duyulan membran alanını etkili bir şekilde azaltır ve yatırım maliyetini düşürür. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda geçirgenlik, seçici bir katman malzemesi için birincil gereksinim haline gelir.

- **CO_2'in diğer gazlara göre yüksek seçiciliği:** Ürünün saflık ihtiyacını karşılar.
- **İyi ısıl ve kimyasal dayanıklılık:** Karbondioksit içeren besleme gaz akımları zorlu koşullara (örneğin yüksek sıcaklık/basınç) sahip olduğundan makul bir membran ömrü sağlamak için gereklidir.
- **CO_2 plastikleşmesine karşı direnç:** Bu direnç özellikle membranların seçiciliğini azaltan yüksek CO_2 kısmi basınçları olan uygulamalar için gereklidir.
- **Membran yaşlanmasına karşı direnç:** Fiziksel yaşlanma, zaman içinde membranın gaz geçirgenlik performansını azaltma eğilimindedir.
- **Membran malzemesinin uygun maliyetli olması ve membran modüllerinin kolayca üretilebilmesi:** Düşük fiyat ve kolay işlenebilirlik, membran modül fiyatını etkili bir şekilde azaltabilir ve membranı diğer ayırma teknolojileri için daha rekabetçi hale getirebilir (Koros ve Zhang, 2017).

Literatürde yer alan CO_2 ayırma amaçlı ince film kompozit /nanokompozit membranlar ile yapılan çalışmalar aşağıdaki özetlenmiştir.

CO_2 ile etkileşime girdiğinden dolayı polimerik malzemeler, belirli bir şişme yaşadığı için sürekli ortam ve çalışma koşullarında hızlı bir şekilde kendilerini yeniden düzenleyemezler. Bu durum polimerin plastikleşmesi olarak adlandırılır. Martin-Gil ve diğ. (2019) CO_2 ayırma amaçlı hazırladıkları 6FDA-DAM:DABA ince film kompozit membranlar için tavlamanın plastikleşmeye ve yaşlanmaya etkilerini incelemiştir. Hazırlanan ince film kompozit membranlar 300°C'de ısıl olarak 1 saat tavlanmış ve karakterize edilmiştir. Tavlanan membranların tavlanmamış olanlara kıyasla daha az plastikleşmeye ve yaşlanmaya maruz kaldığı belirlenmiştir. Membranların uzun süreli yaşlanma davranımları hacimce 50/50 oranında CO_2/CH_4 karışımı ile 8 bar basınçta 180 saat süre ile ayırma performansı testine tabi tutularak incelenmiştir. Hazırlanan tüm ince film kompozit membranlarda görülen performans düşüşünün, oda koşullarında yaşlandırılanlar ile karşılaştırıldığında, daha az olduğu bulunmuştur. 6FDA bazlı poliimidlerin uzun süre özelliklerini kaybetmedikleri ve endüstriyel uygulamalar için uygun adaylar olduğu kanısına varılmıştır.

Wong ve diğ. (2015) çalışmalarında, polimetil metakrilat (PMMA) ile aşılanmış (grafted) çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT'ler) ile arayüzey polimerizasyonu

yöntemini kullanarak poliamid ince film nanokompozit (TFN) membranlar üretmişler ve ortaya çıkan membran morfolojisi ve gaz ayırma performansı üzerindeki etkilerini incelenmişlerdir. PMMA aşılanmış MWNT'lerle hazırlanan TFN, ince film kompozit ile karşılaştırıldığında, CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 seçiciliğinde sırasıyla %47 ve %9 ve CO_2 geçirgenliğinde %29 artış göstermiştir. İyileştirme, esas olarak MWNT'lerin eklenmesi üzerine oldukça yaygın kanalların varlığına atfedilirken, PMMA aşılama, aynı zamanda, nano dolguların iyi dağılımını ve poliamid ince film ile iyi uyumluluğu sağlamada önemli bir rol oynamıştır.

Bir başka çalışmada, polietersülfon (PES) destek memebranları üzerinde trimetilen tetramin (TETA) ve trimesoil klorür (TMC) monomerleri kullanılarak arayüzey polimerizasyonuyla ince film kompozit membranlar hazırlanmış ve uygulanan ısıl işlem sıcaklığı ve süresinin membran performansına etkileri incelenmiştir (Zhao ve diğ., 2006). Ayırma performansı, çeşitli besleme basınçlarında CO_2/CH_4 karışım gazı kullanılarak (hacimce 10/90) ölçülmüştür. Sonuçlar, ısıl işlemin yüksek basınçlarda membran performansını dengelemede başarılı bir yol olduğunu göstermiştir.

Bir diğer çalışmada ise, ince bir atapulgit-poli(eter-blok-amid) (ATP Pebax) hibrit malzeme tabakası, ince film kompozit bir membran oluşturmak için gözenekli bir poliakrilonitril (PAN) destek üzerine uygulanmıştır. Poli[1-(trimetilsilil)-1-propin] (PTMSP) ara tabakası, üstün hidrofobikliği nedeniyle ATP-Pebax seçici tabakanın kalınlığının azaltılmasında çok önemli bir rol oynamıştır. PAN desteğine ağırlıkça %2 ATP-Pebax seçici katman (~700 nm) başarıyla yerleştirilmiştir. İnce film kompozit membran'ın CO_2 geçirgenliği, ağırlıkça %2 ATP-Pebax simetrik kontrol membranı ile karşılaştırıldığında 2,6'dan 108 GPU'ya çıkmıştır. CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 için ideal seçicilikleri sırasıyla %35 ve %16 oranında artırılmıştır. Karışım gazları ile yapılan ayırma testlerinde, besleme basıncının artmasıyla hem gaz geçirgenliğinin hem de seçiciliğin azaldığını, buna karşın sıcaklığın artması ile gaz geçirgenliğinin arttığını gözlemlemişlerdir (Xiang ve diğ., 2017).

İnorganik nano-yaprakların organik polimer membran ile kombinasyonu, gaz ayırmada büyük bir potansiyele sahiptir. Bir çalışmada CO_2 geçirgenliğini artırmak için Montmorillonit (MMT) ve Mg-Al Hidrotalsit (HT) nanoyapraklar kullanılanarak arayüz polimerizasyonu ile ince film nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Kontrol membranı ile karşılaştırıldığında inorganik nanoyaprakların membranlara

dahil edilmesinden sonra CO_2 geçirgenliği artmış ve CO_2/N_2 seçiciliği korunmuştur (Zhang ve diğ., 2017).

Bir başka çalışmada arayüzey polimerizasyonu ile hazırlanan ince film nanokompozit (TFN) membranlarda seçici tabakada amin modifiye ZIF-8 (NH_2-ZIF-8) tanecikler ile poliamid arasında kovalent bağlar oluşturularak arayüzey uyumluluğu artırılmıştır. ZIF-8 içeren ve içermeyen ince film membranlar karşılaştırıldığında, NH_2-ZIF-8 içeren TFN membranı, hem daha yüksek CO_2 geçirgenliği hem de daha yüksek CO_2/N_2 seçiciliği sergilemiştir. Bu durum kovalent bağlar tarafından poliamidin gelişmiş arayüz uyumluluğu ve bozulmuş zincir segmentine atfedilmiştir. NH_2-ZIF-8 içeren TFN membran, Robeson üst sınırlarını aşan CO_2/N_2, CO_2/NO ve CO_2/He gaz çiftleri için yüksek ayırma performansı göstermiştir (Yu ve diğ., 2017).

Polimer membranların gaz geçirgenliklerinin membran kalınlığının azaltılması ile arttığı bilinmektedir. Buna rağmen, çok katmanlı ince film kompozit membranlarda kalınlığın gaz geçirgenliği üzerindeki etkisi bugüne kadar çok az ilgi görmüştür. Yapılan bir çalışmada, Pebax®-MH1657/PDMS çift katmanlı ince film kompozit membran, CO_2 ve N_2 ayrımı için yeterli CO_2/N_2 seçiciliği ve geçirgenliği elde etme potansiyeline sahip bir seçici katman ve ara katman kombinasyonu olarak incelenmiştir. Farklı kalınlıklarda iki tabakaya sahip membranlardan CO_2 ve N_2 taşınımı hem deneysel olarak hem de seri direnç modeli kullanımı ile araştırılmıştır. Geçirgenlik/seçicilik için model tahmini, kalın membranlar için deneysel veriler ile mükemmel bir şekilde eşleşmiştir. Şaşırtıcı bir şekilde, polidimetilsiloksanın (PDMS) (ara tabaka) kalınlığı nispeten küçüldüğünde (2µm kalınlığın altında) model tahminlerinde önemli bir azalma gözlenmiştr. Düşük kalınlıklarda değişen malzeme özellikleri, yüzey işlemleri ve gözenekli desteğin etkisi gözlemlenen sapmaların olası nedenleri olarak tartışılmıştır (Selyanchyn ve diğ., 2018).

Bir başka çalışmada, çapraz bağlama süresinin ve çapraz bağlama ajanı konsantrasyonunun TFC membranların gaz taşıma özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Membranlar, bir poli(akrilonitril) gözenekli destek ve kısmen çapraz bağlanmış Matrimid® 5218 seçici üst tabaka ve ikisinin arasında ise ara tabaka olarak poli [1-(trimetilsilil)-1-propin] (PTMSP)'den oluşmaktadır. PTMSP, Matrimid® 5218'in kaplanması için kullanılan kloroform dahil olmak üzere çoğu organik çözücüde çözünebildiğinden, PTMSP ara katmanının bis(2-azidofenil)

sülfon kullanılarak çapraz bağlanması için bir prosedür geliştirilmiştir. Çapraz bağlama süresinin ve çapraz bağlama ajanı konsantrasyonunun gaz taşınım özellikleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. PTMSP ara katmanının gaz taşınım özellikleri üzerindeki etkisi PDMS sızdırmazlık kaplamasınınki ile karşılaştırılmıştır. Ara katmanın hem gaz geçirgenliği hem de seçiciliği artırdığı; sızdırmazlık kaplamasının ise seçiciliği artırdığı ancak gaz geçirgenliğinin azalttığı kanıtlanmıştır. Hazırlanan çok katmanlı kompozit membranların uzun vadeli performansı, saf gaz geçirgenliklerinde yaklaşık %20 azalma gösterirken seçicilikler neredeyse değişmeden kalmıştır (Peter ve Peinemann, 2009).

2.3 Membran performans ölçütleri

Geçirgenlik ve seçicilik, bir membranın performansını teknik açıdan değerlendirmek için kullanılan en önemli iki kriterdir. Geçirgenlik, gaz molekülünün membran malzemelerinde ne kadar hızlı taşındığını gösterirken, seçicilik ayırma verimliliğini yansıtır. Bu iki parametre sadece membran malzemelerinin içsel özelliklerine bağlıdır.

Membranın doğrudan öçülebilir olan özelliği permeans olarak adlandırılır. Permeans, birim itici kuvvet başına membrandan geçen gaz akısını temsil eder. Simetrik yoğun membranlarda geçirgenlik, permeansın membran kalınlığına bölünmesi ile elde edilir. Asimetrik veya ince film kompozit membranlarda, etkin membran kalınlığını tanımlamak zor olduğundan geçirgenlik hesaplamak da zordur. Geçirgenliğin aksine, permeans membranın kalınlığı ile ters orantılı olarak ilişkilidir. Diğer bir deyişle, geçirgenlik membran malzemesinin (seçici katmanın) içsel özelliği iken, permeans membranın tüm katmanlarının oluşturduğu yapısının ayırma perfromansınn pratik bir ölçüsüdür (Han ve Ho, 2018).

Bir membrandan geçen bir gaz (i) için geçirgenlik değeri (P_i) sabittir ve Denklem (2.1)'deki gibi ifade edilir. Bu denklemde, J_i ($cm^3/cm^2 \cdot s$) birim alandan birim zamanda geçen gaz miktarı, $(p_1 - p_2)$ (Torr) besleme ve permeat tarafları arasındaki basınç farkı ve d (cm) membran kalınlığını göstermektedir (Xie ve diğ., 2019).

$$J_i = P_i \frac{p_1 - p_2}{d} \tag{2.1}$$

Geçirgenlik için en yaygın kullanılan birim Barrer'dir ve Denklem (2.2)'deki gibi ifade edilir.

$$P_i\,(1\,Barrer) = 10^{-10}\,\frac{V[cm^3,STP]\times d[cm]}{A[cm^2]\times t[s]\times(p_1-p_2)[cmHg]} \tag{2.2}$$

Denklem (2.2)'de; $V\ i$ gazının filtre edilen kısmının hacmini, d membran kalınlığını, A membran alanını, t zamanı ve $(p_1 - p_2)$ besleme ve permeat tarafları arasındaki basınç farkını temsil eder. Deneysel olarak P_i, denklemdeki tüm parametreler ölçülerek elde edilebilir. Permeans değeri ise (2.3) nolu denklem ile elde dilir.

$$Permeans = 10^{-10}\,\frac{V[cm^3,STP]}{A[cm^2]\times t[s]\times(p_1-p_2)[cmHg]} \tag{2.3}$$

Bir gaz çifti i (daha hızlı gaz)/j (daha yavaş gaz) için ideal seçicilik α olarak tanımlanır ve Denklem (2.4)'teki gibi ifade edilir (Xie ve diğ. 2019).

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} \tag{2.4}$$

Endüstriyel uygulamalarda geleneksel olarak, geçirgenlik Gaz Geçirgenliği Birimi (GPU) ile ifade edilir (1 GPU = 1×10^{-6}cm^3(STP)·cm^{-2}·s^{-1}·(cmHg)$^{-1}$) (Han ve Ho, 2018).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

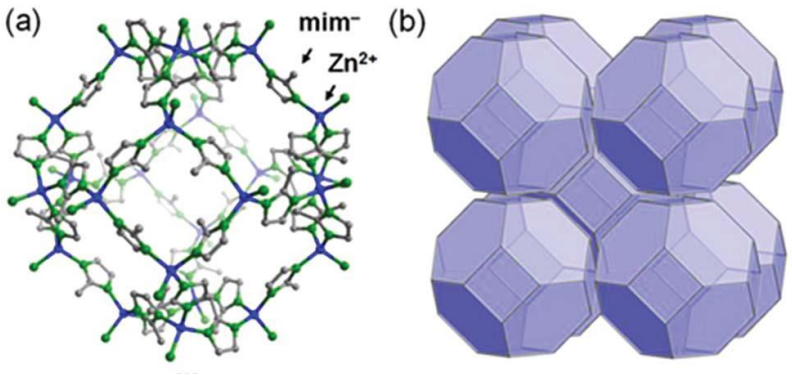
3.1 Kullanılan Malzemeler

Hazırlanacak membranlarda kullanılacak bileşenler ayırma performanslarını doğrudan etkileyeceğinden dikkatle seçilmelidir. Bu çalışmada, seçici tabakası ZIF-8/polimer karışık matrisli membran olan ince film nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Bu tabakada polimer sürekli faz, ZIF-8 ise dağıtık fazdır. Bu iki yapının homojen dağılmış olarak bir araya gelmeleri ise uygun bir çözücü ortamında gerçekleşebilir. Çözücünün seçimi, destek tabakaya zarar vermemesi için ince film kompozit/nanokompozit membranların hazırlanmasında önemlidir.

Destek tabakasının hazırlanmasında, ticari bir polimer olan Matrimid 5218® (poli-3,3′,4,4′-benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit diaminofenilindan) (Huntsman) ve çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) ve 1-metil-2-pirolidinon (NMP) kullanılmıştır. Destek membranının çapraz bağlanmasını sağlamak için metanol içerinde çözülerek m-xylylenediamine (m-XDA) kullanılmıştır. Hazırlanan destek membranları isopropil alkol (IPA) içerisinde saklanmıştır. Seçici tabakanın oluşturulmasında yine ticari bir polimer olan Ultem1000® (polieterimid) ve çözücü olarak kloroform ($CHCl_3$) kullanılmıştır. Nano dolgu olarak kullanılan ZIF-8 sentezinde çinko nitrat heksahidrat ($ZnNO_3.6H_2O$) (Acros Organics, %98) ve 2-etilimidazol (Hmim) (Sigma Aldrich, %99) kullanılmıştır. Tüm çözücüler %99.5 ve üzeri saflıkta olup Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.1.1 Nanodolgu maddesi seçimi ve sentezi

Bu çalışmada sürekli polimer fazın içinde dağıtılmak üzere nanodolgu maddesi olarak ZIF-8 seçilmiştir. ZIF-8'in kafes yapısı Şekil 3.1'de sunulmuştur. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi, ZIF-8 in gözenek çapı, N_2 ve CH_4 gazlarının kinetik çaplarından küçükken CO_2 gazının kinetik çapından büyüktür. Bu sayede CO_2 gazı gözeneklerden geçebilecek fakat N_2 ve CH_4 gazı gözeneğe girmekte ve girdikten sonra ilerlemekte zorlanacaktır ya da ZIF-8 taneciğinin etrafından dolaşarak difüzyon yolunu uzatacaktır.



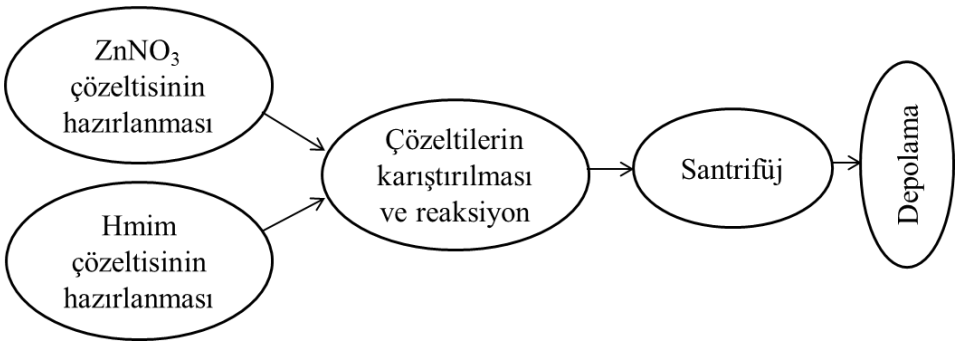
Şekil 3.1: ZIF-8 (a) şematik ve (b) 3-boyutlu gösterimi (Lim ve diğ., 2019).

Çizelge 3.1: ZIF-8 gözenek çapı ve CO_2, N_2 ve CH_4 gazlarının kinetik çapları.

Gaz/ZIF	Gözenek Çapı veya Kinetik Çap (nm)
CO_2	0,33
ZIF-8	0,34
N_2	0,36
CH_4	0,38

Nanoboyutta ZIF-8 sentezi için literatürde mevcut olan reçetelerden faydalanılmıştır (Sheng ve diğ., 2017). ZIF-8 sentezi su ortamında ve Zn^{2+}:Hmim:H_2O mol oranı 1:100:1111 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bunun için 0,742 g çinko nitrat heksahidrat 5 ml saf suda ve 20,522 g 2-methyl imidazole 45ml saf suda çözülmüştür. Bu iki çözelti manyetik karıştırıcıda birbirinden ayrı olarak 1 saat boyunca karıştırılmış ve daha sonra 5 ml'lik çinko nitrat heksa hidrat çözeltisi 45 ml'lik 2-methyl imidazole çözeltisine hızlıca eklenmiştir. Karışım çözeltisi iki saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldığında ZIF-8 kristalleri elde edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından eldeedilen kristaller 1 kez saf su ile 1 kez MeOH ile yıkanmış ve daha sonra 20000 rpm de 20 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj sonunda ZIF-8'ler 2 farklı yöntem ile depolanmıştır. Birinci yöntemde bir kez daha MeOH ile yıkanarak yeniden 20000 rpm'de 20 dk santrifüj edilmiş ve 80°C de bir gece etüvde bırakılarak kurutulmuştur. İkinci yöntemde ise kloroform ile yıkanarak 20000 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmesinin ardından belirlenen miktarda kloroform eklenerek membran hazırlamada kullanılmak üzere ZIF-8/kloroform çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan ZIF-8/kloroform çözeltisinden 1 mL numune alınarak darası alınan petri kabında kurutulmuş, tartılmış ve 1 ml çözeltideki ZIF-8 miktarı gram cinsinden hesaplanmıştır. Sentezlenen ZIF-8 taneciklerinin

kristal yapıları X-ışınları kırınımı (XRD), tanecik boyutu ise taramalı eletron mikroskobu (SEM) analizleri ile krakterize edilmiştir.



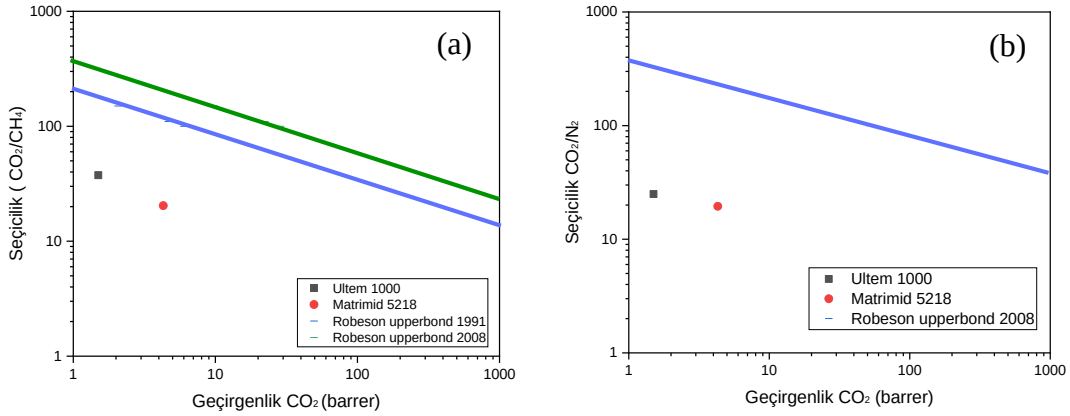
Şekil 3.2: ZIF-8 sentezi akım şeması.

3.1.2 Polimer seçimi

İnce film kompozit/nanokompozit membran hazırlanırken destek tabakanın seçici tabakaya iyi yapışması ve destek tabakanın geçirgenliğinin seçici tabakadan yüksek olması gerekmektedir. Bu çalışmada da birbirine uyumlu olduğu ön görülen polimerler olarak seçici ve destek tabakalarında sırasıyla iki ticari poliimid kullanılmıştır: Ultem® 1000 ve Matrimid® 5218. Destek tabakada kullanılan Matrimid® 5218 ile seçici katmana yeterince destek verebilecek mekanik dayanıklılıkta ancak gaz geçişine direnç göstermeyecek gözeneklilik özelliklerine sahip asimetrik membran hazırlanmıştır. Destek tabakasının gaz geçişine karşı direnç oluşturmaması için seçici tabakanın geçirgenlik değerinden daha düşük geçirgenlik değerine sahip olması gerekmektedir. Kullanılan polimerlerin yoğun yapıdaki film geçirgenlik değerleri Çizelge 3.2'de ve Robeson grafiğindeki konumları Şekil 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.2: Kullanılan polimerlerin gaz geçirgenlik değerleri.

Polimer	Geçirgenlik (Barrer)			Seçicilik		Kaynak
	P_{CO_2}	P_{CH_4}	P_{N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}	
Ultem® 1000	1,5	0,04	0,06	37,5	25,0	(Eiras ve diğ., 2016)
Matrimid® 5218	4,3	0,21	0,22	20,4	19,5	(Moghadam ve diğ., 2011)



Şekil 3.3: Kullanılan polimerlerin (a) CO_2/CH_4 ve (b) CO_2/N_2 uygulamaları için ayırma peformansları.

3.1.3 Çözücü seçimi

İnce film nanokompozit membranın karışık matrisli seçici tabakası bileşenlerinin homojen bir şekilde bir araya gelmesi için çözücüye ihtiyaç duyulmaktadır. Seçilen çözücü hem polimeri iyi çözmeli hemde nano dolgu maddesinin homojen bir şekilde dağıtlabilmesini sağlamalıdır. Eğer seçilen çözücü polimer için uygun olmaz ise membranda homojen olmayan bölgeler oluşabilir ve bu durum membranın ayırma performansını olumsuz yönde etkileyen kusurlara (seçici olmayan boşluklara) neden olabilir. Öte yandan seçici tabaka polimerini çözmek için kullanılacak çözücünün destek tabaka polimerini de çözmemesi istenir. Bu çalışmada destek tabakası ve seçici tabaka polimerlerinin çözücülerinin aynı çözücüler olması nedeniyle seçici tabaka polimeri için çözücü seçimi çok dikkatli yapılmalıdır.

Öncelikle N-metil pirolidon (NMP) ve dimetilformamid (DMF) çözücüleri ile denemeler yapılmış ve bu çözücülerin destek katmanı polimeri olan olan Matrimid'i çözdüğü görülmüştür. NMP ve DMF çözücülerinin kaynama noktaları yüksek olduğu için seçici tabakanın oluşturulması sırasında buharlaşmaları vakit almakta ve bu sürede destek tabakası polimeri ile etkileşime girmektedir. Bu sebeple, DMF ve NMP'ye göre daha uçucu olan tetrahidrofuran (THF) ve kloroform ($CHCl_3$) çözücülerinin kullanılmasına karar verilmiştir. Kullanılan çözücülerin kaynama noktaları Çizelge 3.3'te listelenmiştir. Ancak, yapılan denemelerde bu çözücülerin de NMP ve DMF kadar olmasa da Matrimid® 5218 ile etkileşime girdiği görülmüştür. Bunun önlenebilmesi amacıyla destek tabakasının çapraz bağlanma ile kimyasal dayanıklılığın arttırılmasına karar verilmiştir. Çapraz bağlanma çalışmaları bir sonraki alt bölümde sunulacaktır. Bu çalışmada seçici tabakanın oluşturulmasında,

deneme yapılan çözücüler arasında kaynama noktası en düşük olan ve ZIF-8 taneciklerinin iyi dağıtılmasına olanak sağlayan kloroform ($CHCl_3$) çözücü olarak seçilmiştir.

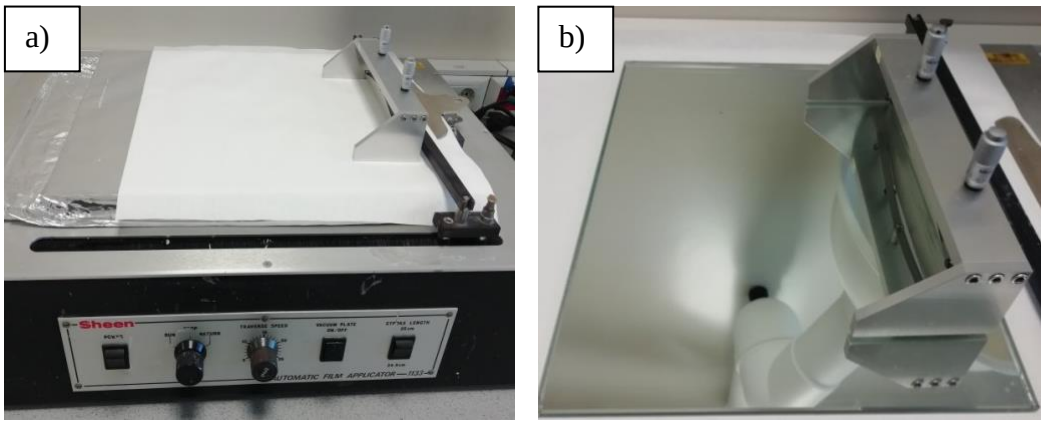
Çizelge 3.3: Kullanılan çözücülerin kaynama noktası değerleri.

Çözücü	NMP	DMF	THF	$CHCl_3$
Kaynama noktası (°C)	202	153	66	61

3.2 Membran Hazırlama

3.2.1 Destek membranı hazırlama ve çapraz bağlanması

Gözenekli destek membranı faz evirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Döküm çözeltisi ağırlıkça %18 Matrimid® 5218, %1,90 deiyonize (DI) su, %60,3 NMP ve %19,8 THF olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti ile pürüzsüz bir ayna yüzeyi üzerinde Şekil 3.4'te gösterilen otomatik film çekme aparatı ve doktor bıçağı adı verilen alet kullanılarak 300 mikron kalınlığında bir film oluşturulmuştur. Kullanılan ayna, kullanım öncesinde önce bulaşık deterjanı ile ardından sırasıyla saf su, etanol ve aseton ile yıkanmıştır. Kuruması için 70°C'de etüvde 5 dakika bekletilmiş ve kullanım öncesi toz tutmayan özel temizleme mendili ile silinmiştir.



Şekil 3.4: (a) Otomatik film çekme aparatı ve (b) doktor bıçağı.

Film oluşturulmasının ardından destek membranın asimetrik yapıda olmasını sağamak için 30 s süre ile çözücü buharlaşması için beklenmiştir. Ardından hızlıca yataya paralel bir biçimde polimer için çözücü olmayan saf su banyosuna daldırılmış ve 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Bu süre içerisinde film ayna yüzeyinden

kendiliğinden ayrılmıştır. Banyodan çıkarılan membran içerisindeki suyu uzaklaştırmak amacı ile MeOH banyosuna daldırılmıştır ve 20 dakika bekletilmiştir. Bu süre içerisinde gözenekler içerisindeki su metanol ile yer değiştirmiştir.

Destek membranı seçici tabaka çözücüsünden etkilenmemesi için çapraz bağlanma işlemi uygulanarak modifiye edilmiştir. Çapraz bağlama ajanı olarak m-xylylenediamine (m-XDA) kullanılmıştır. Metanol içerisinde bekletilen membran, gene metanol içerisinde hacimce %1 m-XDA içeren çapraz bağlama banyosuna daldırılmış ve belirli bir süre (1, 6, 24 saat) bekletilmiştir. Daha sonra membran IPA ile yıkanmış ve ardından IPA içerisinde depolanmıştır.

3.2.2 İnce film kompozit membran hazırlama

İnce film kompozit membran seçici tabaka ve destek tabakası olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Seçici tabaka bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde hazırlanan destek membranı üzerinde Ultem® polimeri kullanılarak oluşturulmuştur. Ağırlıkça %5 oranında Ultem® içeren çözelti, çözücü olarak kloroform kullanılarak hazırlanmıştır. Çözelti bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmasının ardından içerisindeki hava kabarcıklarından kurtulmak için bir gece boyunca dinlendirilmiştir. Hazırlanan seçici tabaka çözeltisi kullanılarak destek membranı üzerinde döküm-buharlaşma yöntemi ile ince bir film oluşturulmuştur. Film çekiminden önce, IPA'da bekletilen destek membranı 5 dakika süre ile kloroform içerisinde bekletilerek IPA'nın kloroform ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Kloroform ile ıslanan destek membranı, ıslaklığın yardımı ile ayna üzerine kolaylıkla sabitlenmiştir. Daha önce kalınlığı ölçülmüş olan ayna üzerindeki destek membranı otomatik film aplikatörü üzerine yerleştirilmiş ve doktor bıçağının aralığı destek membranı üzerinde 80 mikron kalınlığında boşluk kalacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra seçici tabaka çözeltisi destek membran üzerine dökülerek film oluşturulmuştur. Kloroform hızlı buharlaştığından daha önce kloroform ile nemlendirilen bir petri kabı kullanılarak filmin üzeri kapatılmış ve petri kabı ile ayna arasına peçete yerleştirilmiştir. Bu sayede petri kabı ve ayna yüzeyi arasında kloroform ile doymuş bir atmosfer sağlanmış ve kloroformun buharlaşma hızı kontrol edilebilmiştir. Oda sıcaklığında yarım saat bekletilen membran daha sonra 35°C'de etüve koyulmuş ve 2 saat bekletilmiştir. Son olarak membran içerisinde

çözücü kalıntısı kalmaması amacıyla vakum etüvünde 70°C'de bir gece boyunca bekletilmiştir. Kuruyan membran ayna yüzeyinden kaldırılıp karakterize edilmiştir.

3.2.3 İnce film nanokompozit membran hazırlama

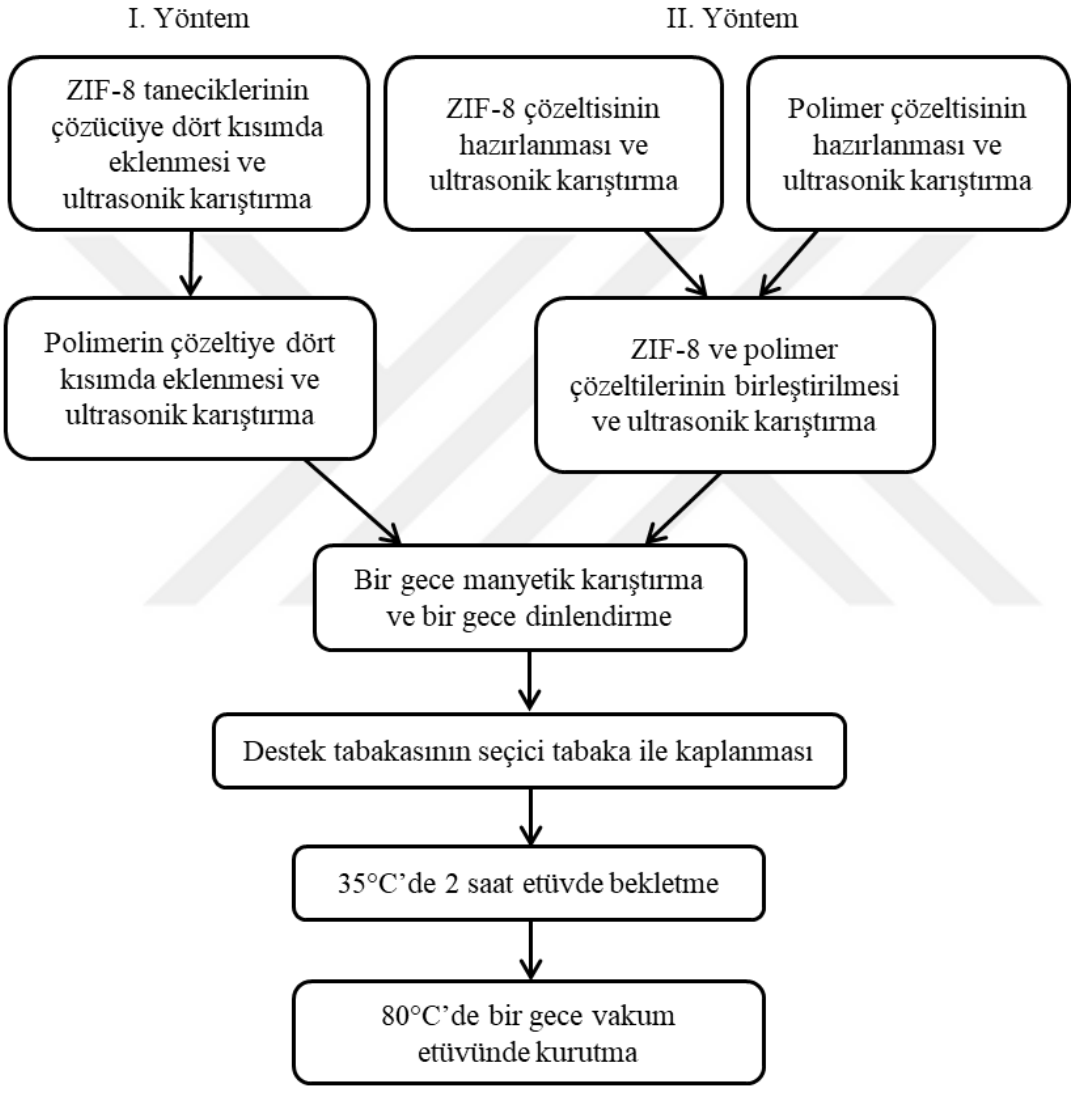
İnce film nanokompozit membranın seçici tabakası nano dolgu maddesi içermektedir. Bu nedenle seçici tabaka döküm çözeltisi Ultem®, ZIF-8 ve kloroform kullanılarak hazırlanmıştır. Ağırlıkça %5 oranında Ultem® içeren çözelti içerisine toplam katı ağırlığının %10'u veya %20'si oranında ZIF-8 eklenmiştir. Çözelti olarak saklanan ZIF-8 kullanıldığında eklenmesi gereken ZIF-8 çözeltisi ve kloroform miktarları aynı oranları sağlayacak şekilde hesaplanmıştır.

Nanodolgu içeren seçici tabakanın hazırlanışında 2 farklı çözelti hazırlama prosedürü uygulanmıştır (Şekil 3.5). Birinci prosedürde önce ZIF-8 çözücü (kloroform) içerisinde dağıtılmakta ve sonra bu çözeltiye polimer eklenmektedir. ZIF-8 tanecikleri, aglomere olmaması ve homojen dağılması için çözücü içerisine dört aşamada eklenmiştir. Her ZIF-8 porsiyonunun eklenmesinden sonra 15 dakika ultrasonik karıştırmanın ardından 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırma yapılmıştır. Daha sonra, hazırlanan ZIF-8 çözeltisine polimer dört porsiyonda eklenmiştir. Burada polimerin ZIF-8 taneciklerini iyi bir şekilde sarmalaması hedeflenmektedir. Her polimer eklenmesinden sonra 15 dakika ultrasonik ve ardından 1 saat manyetik karıştırma yapılmıştır. Hazırlanan çözelti homojen olarak karışması amacıyla bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Ardından bir gün boyunca hava baloncuklarının uzaklaştırılması için dinlendirilmiştir.

İkinci prosedürde ise ZIF-8 ve polimer çözeltileri ayrı ayrı hazırlanmakta ve daha sonra ikisi birleştirilerek döküm çözeltisi elde edilmektedir. Gerekli olan toplam çözücü (kloroform) miktarının yarısı ile ZIF-8 çözeltisi, diğer yarısı ile polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Her iki çözelti de hazırlanırken, ZIF-8 veya polimer çözücüye dört porsiyonda eklenmiştir. Çözeltiler bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra, ZIF-8 içeren çözeltiye polimer çözeltisinin %10'u eklenmiş ve 2 saat boyunca ilkleme işlemi için karıştırıcıda bırakılmıştır. İlkmeleme işleminin amacı, polimerin ZIF-8 taneciklerini iyi sarmasını sağlamaktır. 2 saatlik süre tamamlandıktan sonra ultrasonik karıştırıcıda homojen dağılım oluşması için 15 dakika bekletilmiştir. Kalan polimer çözeltisi ZIF-8 çözeltisine birer saat ara ile dört porsiyonda eklenmiştir. Her ekleme öncesinde 15 dakika ultrasonik

karıştırma yapılmıştır. Son olarak, hazırlanan çözelti bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve ardından bir gün boyunca hava baloncuklarının uzaklaştırılması için dinlendirilmiştir.

Seçici tabaka, hazırlanmış olan üç bileşenli (polimer/ZIF-8/çözücü) döküm çözeltisi kullanılarak ve bir önceki bölümde anlatılan ince film kompozit membran hazırlama prosedürü uygulanarak destek tabakası üzerinde oluşturulmuştur.



Şekil 3.5: İnce film nanokompozit membran hazırlama prosedürü akım şeması

3.2.4 Yoğun polimerik simetrik membran hazırlama

Yoğun simetrik membran hazırlamada döküm-buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Döküm çözeltisi kloroform çerisinde ağırlıkça %15 oranında Ultem® içerecek şekilde hazırlanmıştır. Çözelti 1 gece manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır ve ardından içerisindeki hava kabarcıklarından kurtulmak için bir gece boyunca dinlendirilmiştir.

Film hazırlamak için otomatik film apikatörü ve döküm bıçağı kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti ayna yüzeyine dökülmüş ve başlangıç kalınlığı 300 mikron olacak şekilde bir film oluşturulmuştur. Kullanılan çözücü kloroform olduğundan, buharlaşma hızının kontrolü için, çekilen film üzerine hızlıca petri kabı kapatılmış ve sirkülasyonu sağlamak amacıyla zeminle arasına kağıt havlu sıkıştırılmıştır. Film oluştuktan sonra iki saat 70°C'de etüvde bekletilerek kurutulmuş ve ardından kalıntı çözücünün uzaklaştırılması için bir gece 80°C'de vakum etüvünde bekletilmiştir.

3.2.5 Karışık matrisli simetrik membran hazırlama

Karışık matrisli simetrik membranlar Şekil 3.6'da gösterilen ince film nanokompozit membranların seçici tabakasına benzer şekilde hazırlanmıştır. Ancak döküm çözeltisindeki polimer miktarı %15'e çıkarılmış, film oluşturma destek membranı yerine ayna yüzeyi üzerinde yaplmış ve başlangıç film kalınlığı 300 mikron olarak ayarlanmıştır. ZIF-8/polimer oranı aynı tutulmuştur.

3.4 Membran Karakterizasyonu

3.4.1 Isıl karakterizasyon

Hazırlanan membranların ısıl karakterizasyonu termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanılarak yapılmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir atmosferde, kontrollü bir sıcaklık artışı programına tabi tutulurken bir numunenin kütlesinin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir (Kertik, 2010). Bu teknik sayesinde malzemelerin içinde kalan çözücülerin hangi sıcaklıkta ortamdan ayrıldığı veya malzemenin bozunma sıcaklığı gibi bilgiler öğrenilebilir (Avcı, 2013). Bu çalışmada, Perkin-Elmer Diamond TG/DTA cihazı kullanılmış ve numuneler 30°C sıcaklıktan 550°C'ye 10°C/dak hızla ısıtılmıştır.

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), malzemelerin ısıl davranışları ve yapıları hakkında bilgi edinmek üzere kullanılır. Malzemelerin sıcaklıkları arttırıldığında, azaltıldığında veya sabit sıcaklıkta tutulduğunda meydana gelen camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı gibi ısıl değişimler DSC yardımıyla ölçülebilir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde polimerler camsı özelliklerini kaybederek kauçuksu bir davranış gösterirler. Bu sıcaklık malzemelerin ısıl dayanımlarını öğrenmek açısından oldukça önemlidir (Avcı, 2013). Bu çalışmada camsı geçiş

sıcaklıklarının tayininde Perkin-Elmer 4000 model DSC kullanılmıştır. Ölçümler ortalama 20 ml/dak debi ile beslenen azot ortamında gerçekleştirilmiştir. İzlenen DSC prosedürü aşağıdaki gibidir:

- 30°C den 237°C'ye 20°C/dak hızla ısıtma (bunun amacı tahmin edilen Tg'nin çok az üzerine çıkarak malzemenin var olan termal hafızasını silmektir),
- 10 dak süre ile 237°C sabit sıcaklıkta bekleme,
- 237°C'den 180°C'ye 20°C/dak hızla soğutma,
- 180°C'den 450°C'ye 20°C/dak hızla ısıtma (Tg'nin görüleceği adım).

Camsı geçiş sıcaklıkları ikinci ısıtma verilerinden hesaplanmıştır.

3.4.2 Morfolojik karakterizasyon

Hazırlanan membranların morfoljik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopisi ile gerçkleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile bir numunenin yüzeyini tarayarak görüntü elde eden ve malzemelerin morfolojik karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Çözünürlüğe ve büyütmeye bağlı olarak nanometreden mikrometreye kadar görüntü alabilmektedir (Kertik, 2010). Bu çalışmada, ZIF-8 tanecik boyutunu belirlemek, membran kalınlıklarını ölçmek ve membranların morfolojilerini incelemek için Jeol marka cihaz kullanılarak SEM analizi yapılmıştır. Kuru numuneler, iki yüzeyi yapışkan olan bir karbon folyo kullanılarak numune tutucuya yapıştırılmış ve daha sonra iletken bir yüzey elde etmek için püskürtmeli kaplayıcı kullanılarak 20 mA'da 45 saniye altın/paladyum (Au/Pd) ile kaplanmıştır.

3.4.3 Yapısal karakterizasyon

Çapraz bağlanmanın destek membranının yapısında yarattığı değişimler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile takip edilmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)'nde bir kızıl ötesi kaynağından üretilen ışınım numunenin üzerine gönderilir. Bazı dalga boylarındaki ışınımlar, numune tarafından absorbe edilirken bazıları ise numuneden geçerler. Böylece absorbe edilen ışınımların dalga boyları dedektör yardımıyla bulunabilir. Farklı moleküler yapılar farklı dalga boylarını absorpladıklarından dedektörde ortaya çıkacak desen o yapılara özeldir (Avcı, 2013). Bu çalışmada, 600-4000 cm^{-1} dalga

boyu aralığında çalışılmış ve çapraz bağlanma imid ve amid piklerini takip ederek incelenmiştir.

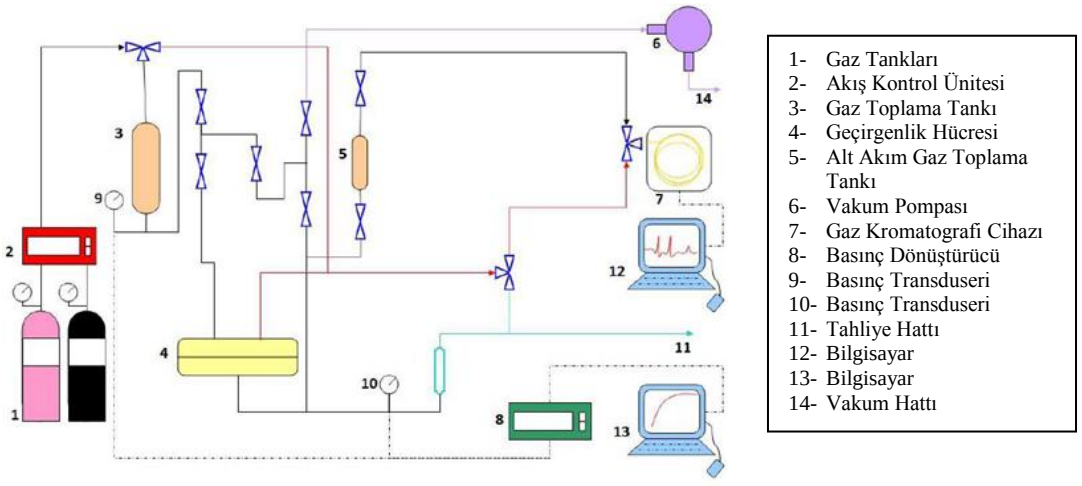
3.5 Membranların Gaz Ayırma Performanslarının Belirlenmesi

Hazırlanan membranların CO_2/CH_4 ve CO_2/N_2 gaz ayırma performansları yatışkın halde saf gaz geçirgenlik ölçümleri ile belirlenmiştir. Bunun için İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Membran Teknolojileri Laboratuvarı'nda bulunan sabit hacim-değişken basınç gaz geçirgenlik sistemi kullanılmıştır. Tüm ölçümler 35°C'de ve 4 bar besleme basıncında gerçekleştirilmiştir. Membranların A/B ideal seçicilikleri A ve B için ölçülen saf gaz geçirgenliklerinin (P_A ve P_B) oranı olarak hesaplanmştır:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \tag{3.1}$$

3.5.1 Gaz geçirgenlik ölçümü

Gaz geçirgenlik sisteminin şematik görüntüsü Şekil 3.7'de verilmiştir. Sistem başlıca bir membran geçirgenlik hücresi, besleme ve geçen akımların basıncını ölçen basınç transduserleri, bir vakum pompası, veri toplama sistemi ve gaz kromatografi (GC) cihazı içermektedir. Membran hücresi, boru-bağlantılar, gaz toplama tankları ve basınç transduserleri sabit sıcaklıkta tutulan bir kapalı bölme içinde yer almaktadır. Bu çalışmada tüm deneyler saf gazlarla yapıldığı için GC kullanılmamıştır.



Şekil 3.6: Gaz geçirgenlik sistemi (Kertik, 2010)

Gaz geçirgenlik deneyi membranın 4 numara ile gösterilen geçirgenlik hücresine yerleştirilmesi ile başlar. Membranın alt ve üst tarafları arasında basınç farkı

yaratılarak membrandan geçen gaz alt tarafta yer alan sabit hacimli ve kalibre edilmiş bir haznede toplanır. Bu hacimde biriken gaz basıncının değişimi bir basınç trasnduceri ile takip edilir ve veriler bilgisayarda kaydedilir. Ölçümü yapılacak olan gaz membran yerleştirilen hücreye beslenmeden önce sistem tamamen vakuma alınmış ve membran içerisinde ve borularda kalan gazların çıkması için bir gece boyunca bekletilmiştir. Besleme gazı önce 3 numaralı tank içerisine alınır ve sonra geçirgenlik hücresine aradaki iğne vana açılarak belirli bir basınçta beslenir. Beslenen gaz alt tarafı vakumda olan membrandan geçerek alt akıma geçer. Alt ve üst akım, basınç değişimleri basınç ölçerler ile kayıt edilir. Alt akım vakumda olduğundan boruların içerisi ve dışarısı arasında yaklaşık 1 atm fark bulunur. Bu da, dışarıdan içeriye sızıntı olmasına neden olabilir. Bu nedenle, tüm bağlantılarda ve membran hücresinde sızdırmazlık sağlamak önem taşımaktadır. Üst akımda ise 4 bar basınç olduğundan dışarıdan içeriye gaz sızıntısı olmayacaktır. Alt akımdaki önlenemeyen sızıntı miktarı geçirgenlik ölçümü öncesinde ölçülür ve geçirgenlik hesabında dikkate alnır. Hücreye gaz beslemesi yapıldıktan sonra membrandan gaz geçişinin yatışkın hale ulaşması beklenir. Yatışkın hale ulaşıldığı belirlendikten sonra sabit hacimli hazne içerisindeki basınç artışı kaydedilmeye başlanır. Bir gaz ölçümü bittikten sonra diğer gaza geçmeden önce bütün sistem bir gece boyunca yeniden vakuma alınmıştır.

Geçirgenlik Denklem 3.2 ile hesaplanmıştır. Bu denklemde P, Barrer cinsinden geçirgenliği; α_s, alt akım basıncının zamana göre değişimi doğrusunun eğimini (mbar/s); α_l, alt akımda meydana gelen sızıntının eğimini (mbar/s); V, alt akım hacmini (m^3); l, membranın kalınlığını (m); A, membran yüzey alanını (m^2); R, ideal gaz sabitini ((m^3Pa)/(Kmol)); T, sıcaklığı (K) ve Δp ise alt akım ve üst akım arasındaki basınç farkını (mbar) ifade etmektedir. Permeans ise geçirgenlik hesabında membran kalınlığının olmadığı Denklem 3.3 ile hesaplanmıştır.

$$P = \frac{(\alpha_s - \alpha_l)Vl}{ART(\Delta p)} \tag{3.2}$$

$$Permeans = \frac{(\alpha_s - \alpha_l)V}{ART(\Delta p)} \tag{3.3}$$

Membran alanı milimetrik kağıt yardımıyla hesaplanmıştır. Membran kalınlığı ise SEM görüntüleme cihazı ile ölçülmüştür. Geçirgenlik ölçümlerinin tekrarlanabilir olduğundan emin olmak için her membranın geçirgenlik ölçümü, her bir gaz için en az 3 kere tekrarlanmış ve bu ölçümlerin ortalaması raporlanmıştır.

3.5.2 Hacim kalibrasyonu

Sabit hcim-değişken basınç gaz geçirgenlik sistemlerinde alt akım hacmi kesin olarak bilinmelidir. Alt akım hacmini ölçmek için öncelikle bir yüzü yapışkanlı alüminyum folyo geçirgenlik hücresine yapıştırılarak hücre geçirimsiz hale getirilmiştir. Hacmi bilinen bir numune kabı, açma/kapama vanası vasıtasıyla alt akıma bağlanmıştır. Bu hacim, $(V_{alt\ akım} + V_{kap})$ olarak adlandırılmıştır. Daha sonra $(V_{alt\ akım} + V_{kap})$ hacmindeki basınç değeri 0 olana kadar boşaltılmış ve ardından vakum hattından izole edilmiştir. Daha sora aynı hacim 10-12 mbar civarında basınçlandırılmıştır. Kabı sistemden izole eden valf kapatılarak basınç değeri 0 olana kadar alt akım tahliye edilmiştir. Alt akım, vakum hattından izole edilmiş ve kap içindeki gazı $(V_{alt\ akım} + V_{kap})$ hacmine genişletmek için valf açılmıştır. Stabilize edilen basınç kaydedilmiş ve alt akım hacmi Denklem 3.4 ile hesaplanmıştır. Bu prosedür üç kez tekrarlanarak alt akım hacmi olarak üç ölçümün ortalaması kabul edilmiştir.

$$P_1 \times V_{kap} = P_2 \times (V_{alt\ akım} + V_{kap}) \tag{3.4}$$

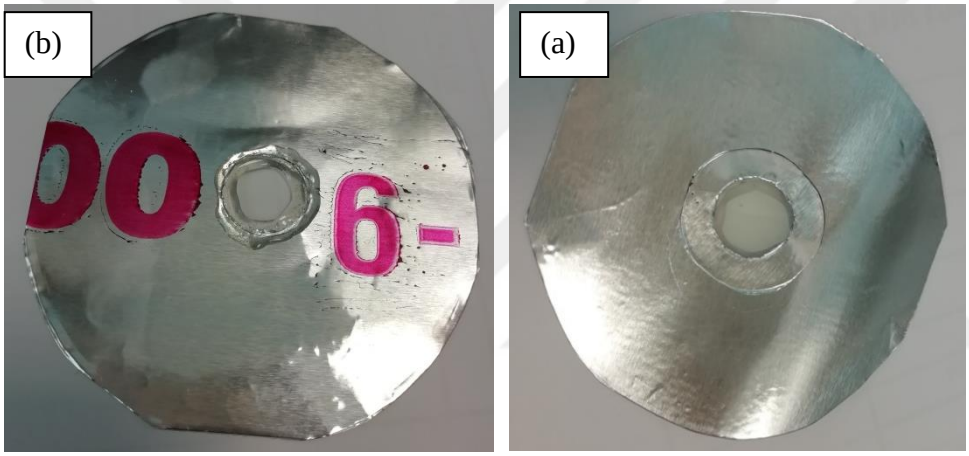
Burada, P_1 üst akım ile kaba beslenen gazın basıncını, V_{kap} kabın hacmini, P_2 alt akım ve kaba genişleyen gazın basıncı, $V_{alt\ akım}$ ise alt akım hacmidir. Denklemde bilinmeyen tek değer $V_{alt\ akım}$'dır ve diğer bütün bilinenler yerine koyulduğunda hesaplanır.

3.5.3 Sızıntı ölçümü

Sızıntı testi, numunenin ölçülmesinden önce alt akıma sızan hava miktarını görmek için uygulanmıştır. Sızıntı testi için öncelikle bir yüzü yapışkanlı alüminyum folyo, geçirgenlik hücresine yapıştırılarak hücre geçirimsiz hale getirilmiştir. Alt ve üst akımda bulunan gazlar, bir vakum pompası kullanılarak bir gün boyunca tahliye edilmiş ve böylece hücrede ve borularda kalmış olan gazlar çıkarılmıştır. Ardından alt akım ve üst akım arasındaki bağlantı vanası kapatılarak alt akım bir gün boyunca daha vakuma alınmıştır. Daha sonra vakum kapatılarak alt akımdaki basınç artış hızı kaydedilmiştir. Bir membran numunesinin geçirgenliği hesaplanırken sızıntı oranı, basınç artış oranından çıkarılmıştır.

3.5.4 Membran maskeleme

Membranlar geçirgenlik hücresine yerleştirilmeden önce maskelenmiştir. Membranı maskelemek için, bir yüzeyi yapışkanlı geçirimsiz alüminyum folyodan, analizi yapılacak membranın boyutundan biraz daha küçük bir daire kesilmiştir. Daha sonra membran, tabakanın yapışkan yüzüne yapıştırılmıştır. Alüminyum folyodan delik ile aynı büyüklükte iç deliği bulunan başka bir daire daha kesilmiş ve membran iki yapışkan folyo arasında kalacak şekilde sandviç yöntemi ile yapıştırılmıştır. Maskelenmiş membranın üst akım tarafı, membran ile alüminyum folyo arasındaki sınır kısmından sızıntıları önlemek için epoksi ile kapatılmıştır. Epoksinin tamamen sertleşmesi için 35°C etüvde 24 saat boyunca bekletilmiştir. Maskelenmiş membranın alttan ve üstten görüntüsü Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.7: Maskelenmiş membranın (a) alttan ve (b) üstten görüntüsü

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, baca gazından ve doğal gazdan CO_2 ayırma amaçlı ince film kompozit ve nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Nano dolgu madddesi olarak kullanılan ZIF-8 bu çalışma kapsamında sentezlenmiştir. İnce film kompozit ve ince film nanokompozit membran üretiminde kullanılan destek membranları da bu çalışmada hazırlanmıştır. Ayrıca kontrol membranları olarak yoğun simetrik polimerik ve karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Tez kapsamında hazırlanmış olan, ince film kompozit ve nanokompozit membranlar Çizelge 4.1'de, yoğun simetrik polimerik ve karışık matrisli kontrol membranları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. Hazırlanan membranların ısıl, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve CO_2/CH_4 ve CO_2/N_2 ayırma performansları belirlenmiştir. Bu bölümde çalışmanın sonuçları sunulacak ve irdelenecektir.

Çizelge 4.1: Bu çalışma kapsamında hazırlanan ince film kompozit ve nanokompozit membranlar.

Membran kodu	Membran tipi	ZIF-8 katkı miktarı (ağ. %)
TFC	İnce film kompozit	0
TFN-1-20	İnce film nanokompozit	20
TFN-2-20	İnce film nanokompozit	20
TFN-3-20	İnce film nanokompozit	20
TFN-4-20	İnce film nanokompozit	20
TFN-5-10	İnce film nanokompozit	10

4.1 ZIF-8 Karakterizasyonu

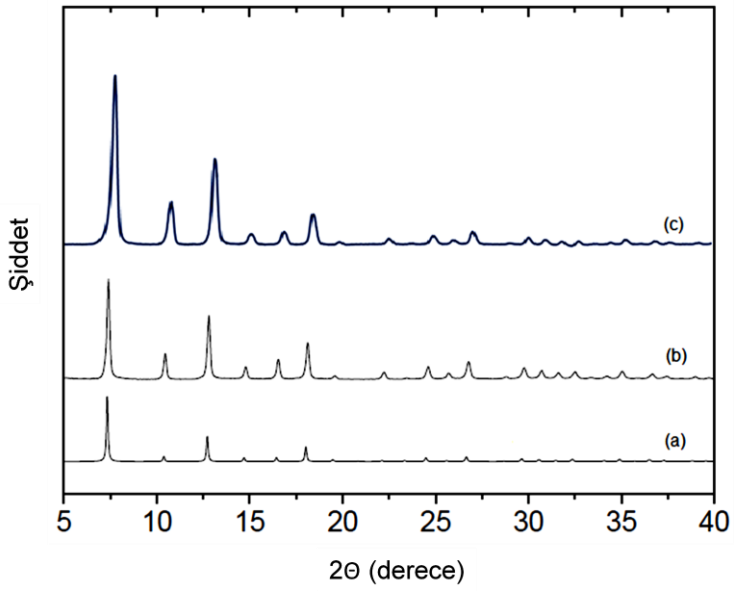
Sentezlenen ZIF-8 tanecilerinin kristal yapıları XRD ve tanecik boyutları SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.1 bu çalışmada sentezlenen ZIF-8 kristallerinine ait XRD desenlerini simülasyon ve lteratür verileri ile karşlaştırmalı olarak göstermektedir. Sentezlenen ZIF-8 taneciklerinin kristal yapısının literatürde yer alan hem simülasyon hem de deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.2: Bu çalışma kapsamında hazırlanan yoğun simetrik polimerik ve karışık matrisli membranlar**.**

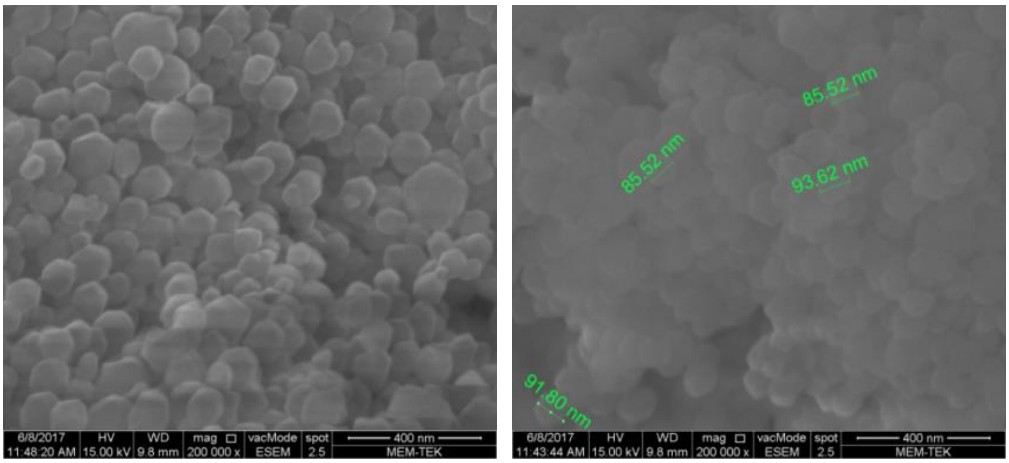
Membran Kodu	Membran tipi	ZIF-8 katkı miktarı (ağ. %)	ZIF-8 saklama koşulu	Döküm çözeltisi hazırlama yöntemi
Saf	Yoğun polimerik	0	ZIF-8 içermiyor	Karıştırma
MMM-1-20	KMM	20	Kurutularak	I. Yöntem
MMM-2-20	KMM	20	Çözelti içinde	I. Yöntem
MMM-3-20	KMM	20	Çözelti içinde	I. Yöntem
MMM-4-20	KMM	20	Çözelti içinde	I. Yöntem
MMM-5-20	KMM	20	Çözelti içinde	I. Yöntem
MMM-6-10	KMM	10	Çözelti içinde	I. Yöntem
MMM-7-10	KMM	10	Çözelti içinde	I. Yöntem
MMM-8-20	KMM	20	Çözelti içinde	II. Yöntem

*KMM=Karışık matrisli membran

Sentezlenen ZIF-8 taneciklerinin yaklaşık boyutu Şekil 4.2'de sunulan SEM görüntülerinden yaklaşık olarak ortalama 90 nm olarak belirlenmiştir. Görüntülerden taneciklerin boyutları arasında büyük farklar olmadığı görülmüş ve homojen boyutta olduğu kanısına varılmıştır. Tanecik boyutunu ve dağılımını daha hassas bir şekilde verebilecek analizler ne yazık ki cihazlara ulaşılamadığı için yapılamamıştır.



Şekil 4.1: Sentezlenen ZIF-8 kristallerine ait XRD deseni ve simlasyon ve literatür verileri ile karşılaştırması: (a) simulasyon (Song ve diğ., 2012), (b) literatür (Song ve diğ., 2012), (c) bu çalışma.



Şekil 4.2: ZIF-8 taneciklerinin SEM görüntüleri (x200000 büyütme).

4.2 Simetrik Yoğun Polimerik ve Karışık Matrisli Membranların Karakterizasyonu

4.2.1 Camsı geçiş sıcaklıkları

DSC analizi, malzemelerin ısıl davranışları ve yapıları hakkında fikir almak için yapılan bir analizdir. Çizelge 4.3 hazırlanan membranların DSC analizinden hesaplanan camsı geçiş sıcaklıklarını (Tg) göstermektedir. Saf polimer membranın Tg değeri 215°C iken karışık matrisli MMM-2-20 kodlu membranın Tg değeri 204°C'dir. ZIF-8 eklenmesiyle gerçekleşen 11°C'lik düşüş, ZIF-8 in polimer zincirleri arasında olmasının polimer zincirlerinin arasındaki bağı zayıflatmasına atfedilmiştir. Bu düşüş aynı zamanda ZIF-8 tanecikleri ile polimer arasında seçici olmaya boşluklar olduğuna da işaret etmektedir.

Çizelge 4.3: Saf polimerik ve karışık matrisli membranların camsı geçiş sıcaklıkları

Membran kodu	Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) (°C)
Saf	215
MMM-3-20	204

4.2.2 Termo Gravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, membran içinde hapsolmuş olan nem ve çözücü miktarını belirlemek için uygulanmıştır. Böylece, nem ve çözücünün varlığından olumsuz etkilenme ihtimali olan membranların ayırma performansına olan etkisini belirlemek mümkün olabilecektir. Şekil 4.3'te saf polimer (Ultem®) ve MMM-2-20 kodlu

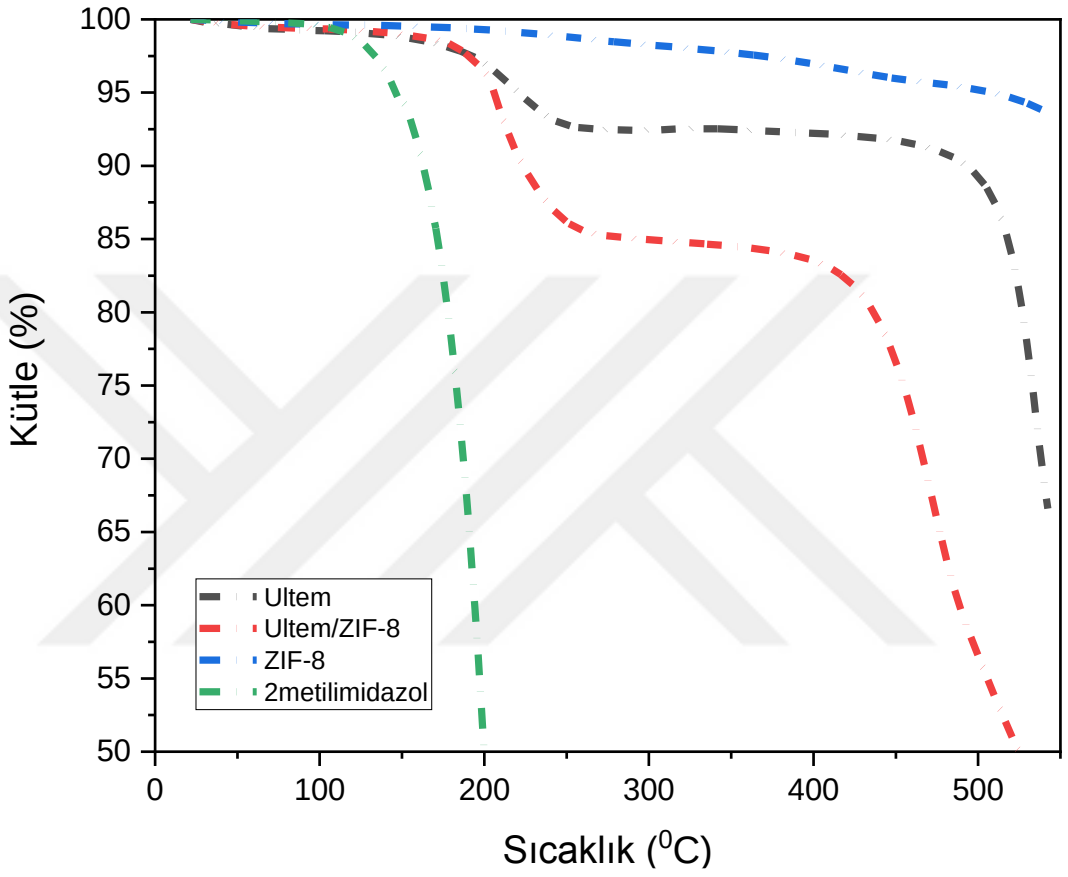
karışık matrisli (Ultem® + ZIF-8) membranların TGA grafikleri, Çizelge 4.4'te ise farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları verilmiştir. Membranların ısıl davranımlarının daha iyi anlaşılabilmesi için ZIF-8 kristallerinin ve ZIF-8'in organik bağlayıcısı olan 2-metilimidazol'un TGA grafikleri de Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Kütle kaybındaki eğim değişiklikleri sırasıyla çözücü (kloroform), su, polimer zincirleri arasında hapsolmuş çözücü, organik bağlayıcı ve ısıl bozunmayı göstermektedir.

Organik bağlayıcı tek başına iken 130°C civarında bozunmaya başlarken, ZIF-8 grafiğinde ilk gözle farkedilir kütle kaybının 100°C civarında başladığı ve 400°C'den sonra ısıl bozunmaya uğradığı görülmektedir. ZIF-8'deki ilk kütle kayıplarının hidrotermal sentez sonrasında uzaklaştırılamamış ve ZIF-8 gözenekleri içerisinde hapsolmuş olan olan su olduğu düşünülmektedir. Daha sonra organik bağlayıcının da kaybedilmesi ile birlikte bozunma gerçekleşmektedir. Saf polimer membrandan önce 0-80°C aralığında kaynama noktası 62,5°C olan ve membran hazırlanırken kullanılan kloroformun uzaklaştığı görülmektedir. Ultem®'in camsı geçiş sıcaklığı 215°C'dir. Bu sıcaklığa yaklaştıkça zincirler gevşediğinden polimerin serbest hacmi içerisinde hapsolmuş bulunan ve kurutma prosedürü ile çıkarılamamış olan kloroformun çıktığı ve 250°C'e kadar membranın tüm çözücüsünden arındırırldığı görülmektedir. Polimerin ısıl bozunmasının 500°C civarında gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Ultem®/ZIF-8 karışık matrisli membrana ait grafik eğrisi incelendiğinde, 0°C-80°C aralığında kloroformun uzaklaştığı görülmektedir. 150-350°C sıcaklık aralığındaki kütle düşüşü 2-metilimidazol'ün bozunması ve ZIF-8 kafes yapısı ve polimer serbest hacmi içerisinde hapsolmuş olan kloformun çıkmasına karşılık gelmektedir. Ultem®/ZIF-8 karışık matrisli membranın 150-350°C arasındaki kütle kaybı saf Ultem® membranın aynı sıcaklık aralığındaki kütle kaybından yaklaşık %8 daha fazladır. Karışık matrisli membranın ısıl bozunması 400°C civarında başlamaktadır, bu değer saf polimer membrana kıyasla daha düşüktür. Bunun nedeni, 400°C civarında ZIF-8'in organik kafes yapısının bozunmasıdır. Bu nedenle karışık matrisli membranın 400°C üzerindeki kütle kaybı saf polimere kıyasla daha fazladır.

Çizelge 4.4: TGA analizinde elde edilen kütle kayıpları.

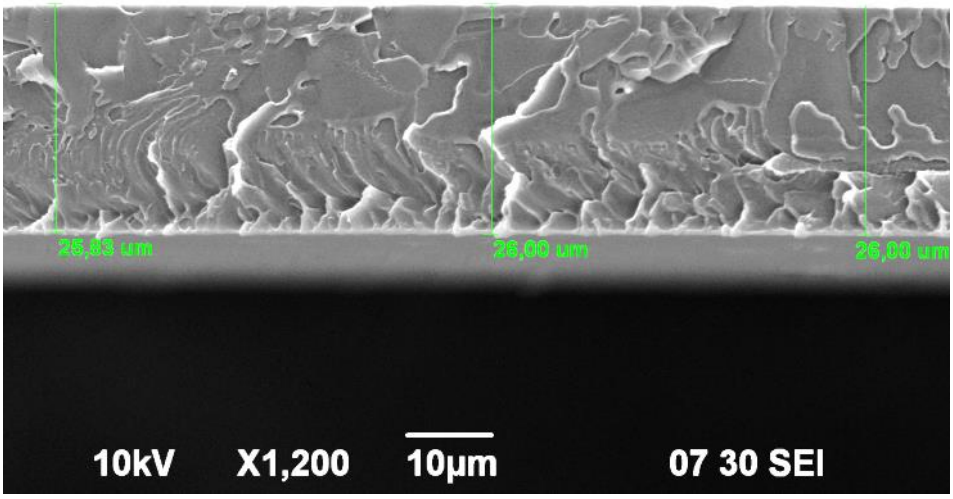
Membran	Kütle kaybı (%)			Kalan kütle (%)
	30-80°C	80-130°C	150-350°C	550°C
Ultem	0,48	0,27	6,37	67,7
Ultem/ZIF-8	0,71	0,24	14,7	47,2



Şekil 4.3: Saf Ultem® ve Ultem®/ZIF-8 karışık matrisli membranlar ile 2-metilimidazol ve ZIF-8'in TGA grafikleri.

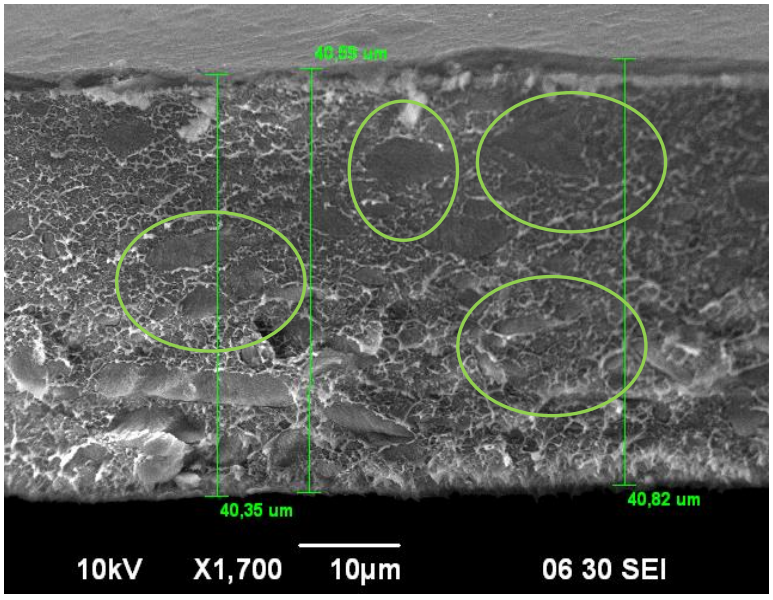
4.2.3 Morfolojik karakterizasyon

Hazırlanan saf polimerik membranın SEM kesit görüntüsü Şekil 4.4'de verilmiştir. Yoğun polimerik membranın 3 farklı yerden ölçüm alınarak hesaplanan ortalama kalınlık değeri 26 µm'dir.



Şekil 4.4: Saf polimerik membranın SEM kesit görüntüsü.

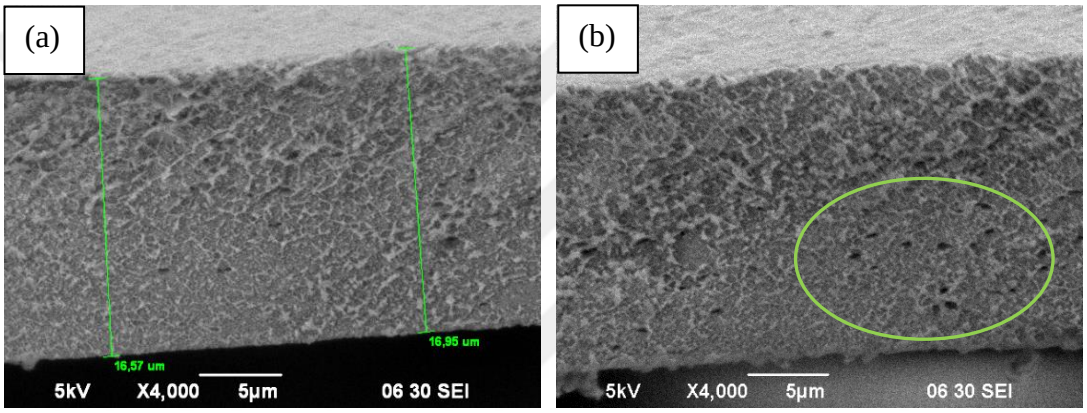
MMM-1-20 kodlu ve ağırlıkça %20 ZIF-8 içeren karışık matrisli membranın SEM görüntüsü Şekil 4.5'te verilmiştir. Membranın 3 farklı yerinden alınan ölçümlerden ortalama kalınlık 40 µm olarak belirlenmiştir. Sentez sonrası kurutulmuş olan ZIF-8 kristalleri kullanılarak hazırlanmış olan bu membranın SEM görüntüsünde kesitin hemen her tarafında aglomere olmuş ZIF-8 topakları olduğu görülmektedir. Bu membranın topaklanma bölgelerinde seçici olmayan çok sayıda kusur içermesi nedeniyle geçirgenlik ölçümü alınmamıştır.



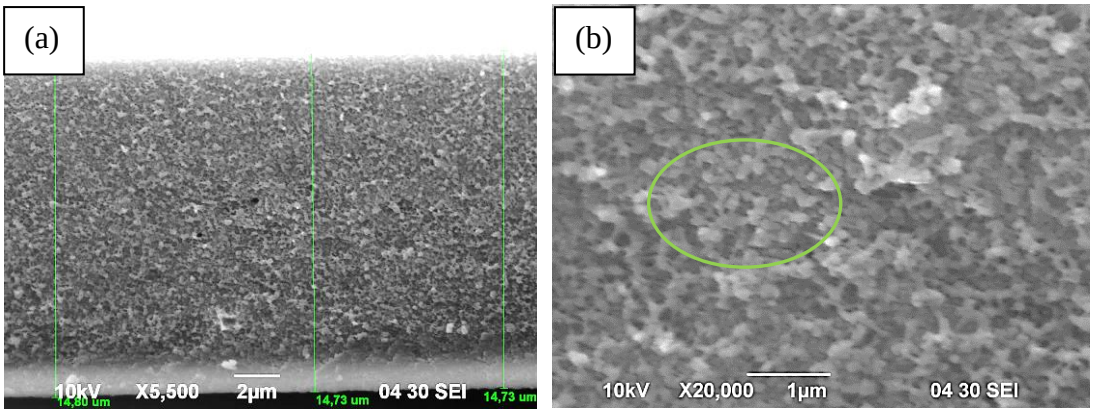
Şekil 4.5: MMM-1-20 kodlu karışık matrisli membranın SEM kesit görüntüsü.

Bölüm 3'te de belirtildiği üzere ZIF-8 kristallerinin agglomere olması sorununun üstesinden gelmek amacıyla sentez sonrası kurutulmadan ZIF-8 kloroform çözeltisi

içerisinde saklanmıştır. Çözelti içinde saklanan ZIF-8 tanecikleri ile hazırlanan MMM-2-20 kodlu membranın SEM kesit görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. MMM-2-20 membranın kalınlığının 16 µm olduğu ve içerisinde ZIF-8 kristallerinin homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Ancak bu membranın da seçici olmayan boşluklar içerdiği tespit edildiğinden gaz geçirgenlik performans ölçümü yapılamamıştır. Bunun üzerine hazırlama prosedüründeki ultrasonik karıştırma süresi uzatılmıştır. Hazırlanan MMM-3-20 kodlu membranının SEM kesit görüntüleri Şekil 4.7'de yer almaktadır. Bu membranın da oldukça ince (14 µm) olduğu ve çok sayıda seçici olmayan kusurlar içerdiği görülmektedir.



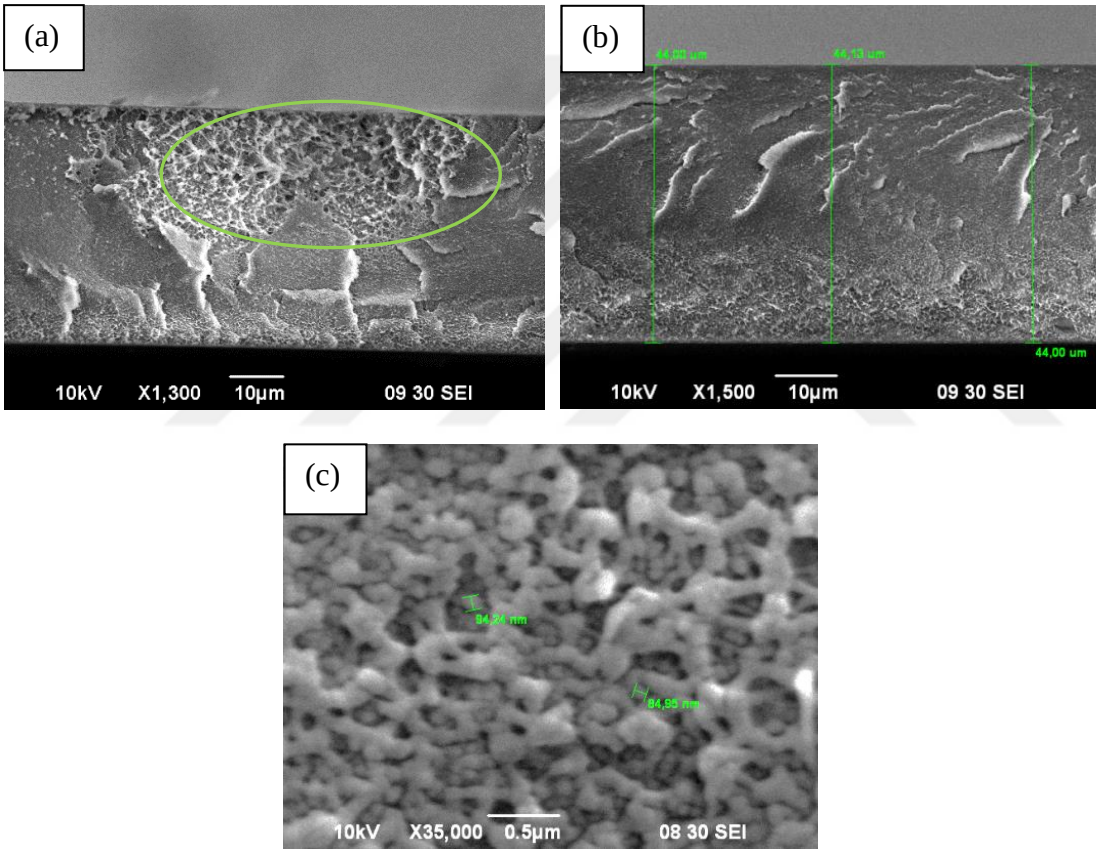
Şekil 4.6: MMM-2-20 kodlu karışık matrisli membranın SEM kesit görüntüleri (x4000 büyütme).



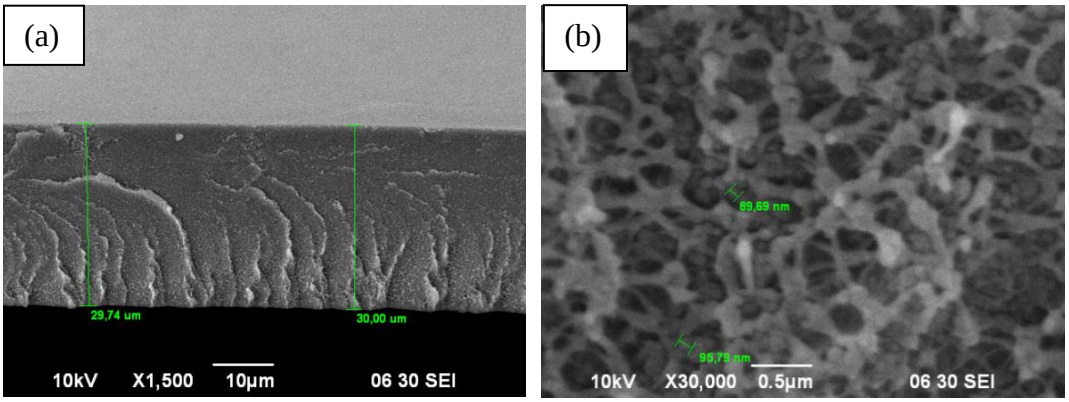
Şekil 4.7: MMM-3-20 kodlu karışık matrisli membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x5500 büyütme ve (b) x20000 büyütme.

MMM-3-20 kodlu membranının ince olması nedeniyle kusurlar oluştuğu düşünüldüğünden daha kalın olarak MMM-4-20 kodlu membran hazırlanmıştır. Bu membranın Şekil 4.8'de sunulan SEM kesit görüntülerinden kalınlığı 44 µm olan bu

membranda bölgesel olarak ZIF-8 topaklanması olduğu ve homojen bir membran hazırlanamadığı tespit edilmiştir. Geçirgenlik ölçümlerinın de bu durumu teyit eder nitelikte olduğu ileride gösterilecektir. Membran hazırlama prosedürü dikkatle uygulanarak bir membran daha hazırlanmıştır. Hazırlanan MMM-5-20 kodlu membranın SEM kesit görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Bu membranın ortalama kalınlığı 30µm olup ZIF-8 taneciklerinin homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

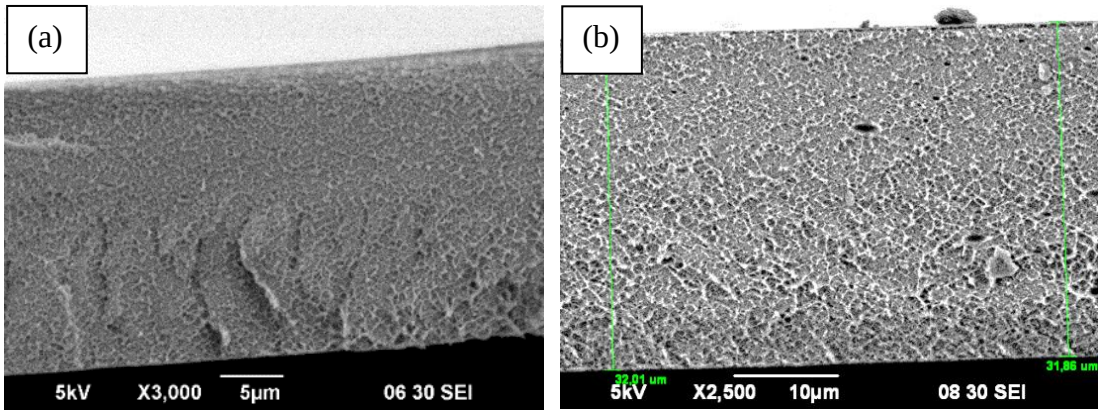


Şekil 4.8: MMM-4-20 kodlu karışık matrisli membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x1300 büyütme, (b) x1500 büyütme ve (c) x30000 büyütme.

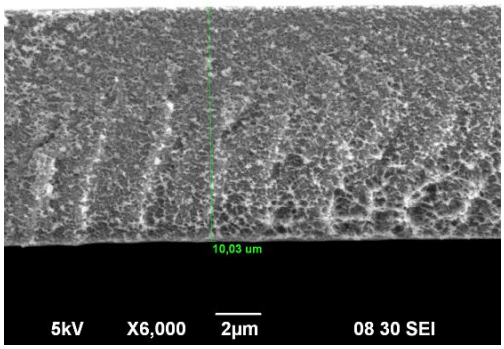


Şekil 4.9: MMM-5-20 kodlu karışık matrisli membranınn SEM kesit görüntüleri: (a) x1500 büyütme ve (b) x30000 büyütme.

%20 ZIF-8 içeren membranların hazırlanmasındaki zorluklar nedeniyle ZIF-8 miktarının azaltılmasına karar verilmiştir. ZIF-8 ve toplam katı oranı değiştirilerek ağırlıkça %10 oranında ZIF-8 içeren MMM-6-10 ve MMM-7-10 iki kodlu membran hazırlanmıştır. Şekil 4.10 bu membranların SEM kesit görüntülerini göstermektedir. Her ki membranda da ZIF-8 dağılımının hemen hemen homojen olduğu görülmüş ancak az da olsa bazı bölgelerde ZIF-8 topaklarına rastlanmıştır. Uygulanan membran hazırlama prosedürünün %10 ZIF-8 içeren karışık matrisli membran hazırlamada daha iyi sonuç verdiği ancak bu oranın üzerinde prosedürün değiştirilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10: (a) MMM-6-10 (x3000 büyütme) ve (b) MMM-7-10 (x2500 büyütme) kodlu karışık matrisli membranların SEM kesit görüntüleri



Şekil 4.11: MMM-8-20 kodlu membranın SEM kesit görüntüsü (x6000 büyütme).

Buraya kadar hazırlanan tüm karışık matrisli membranlarda döküm çözeltisi, ZIF-8 çözeltisine katı polimerin kademeli olarak eklenmesi ile hazırlanmıştı. Bu yöntemin ağırlıça %20 ZIF-8 içeren membranların hazırlanmasına olanak vermediği görüldüğünden Bölüm 3'te Şekil 3.6'da gösterilen ikinci yönteme geçilmiştir. Buna göre, ZIF-8 çözeltisi ve polimer çözeltisi ayrı ayı hazırlanmış ve daha sonra birbirine eklenek döküm çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 4.11'de MMM-8-20 kodlu ve %20 ZIF-8 içeren bu membranın SEM kesit görüntüsü görülmektedir. SEM görüntülerinden membran kalınlığının 10 µm olduğu ve ZIF-8 taneciklerinin homojen olarak dağıldığı tespit edilmiştir. Bu membranın geçirgenlik ölçümleri çok ince olduğu için gerçekleştirilememiştir ancak ZIF-8 taneciklerinin topaklanması sorununun ikinci yöntemle aşıldığı söylenebilir.

4.3 Destek Membranı Karakterizasyonu

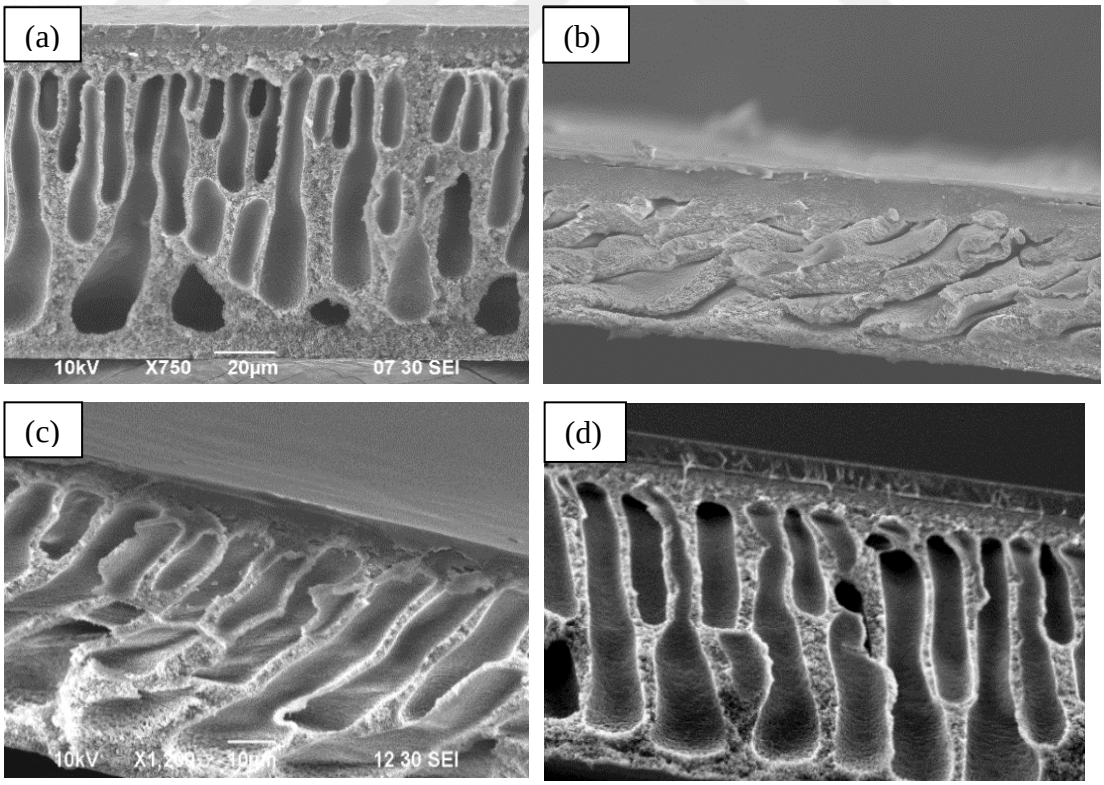
Destek membranının seçici tabakanın kaplanması sırasında kullanılan çözücü ile etkileşime girmemesi ve çözünmemesi için çapraz bağlama işlemi yapılmıştr. Bu işlemde bir çapraz bağlama ajanı kulanılarak polimer zincirleri birbirine kimyasal yolla bağlanmıştır. Hazırlanan destek memranlarının morfolojk analizleri SEM ile gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlanmanın gerçekleşip gerçekleşmediği FTIR analizi ile takip edilmiş, Matrimid®'in kimyasal yapısındaki değişim kontrol edilmiştir.

Destek tabakası olarak kullanılacak olan asimetrik polimerik membran örneklerine uygulanan çapraz bağlanma süreleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. En uygun çapraz bağlanma süresini belirlemek üzere farklı sürelerde çapraz bağlama işlemi uygulanmış destek membranları üzerine, kloroform içerisinde %5'lik Ultem® çözeltisi kullanılarak, seçici tabaka kaplanmış ve destek membranının çözücü ile etkileşime girip girmediği SEM analizi ile kontrol edilmiştir.

Çizelge 4.5: Destek membranlarına uygulanan çapraz bağlanma süreleri

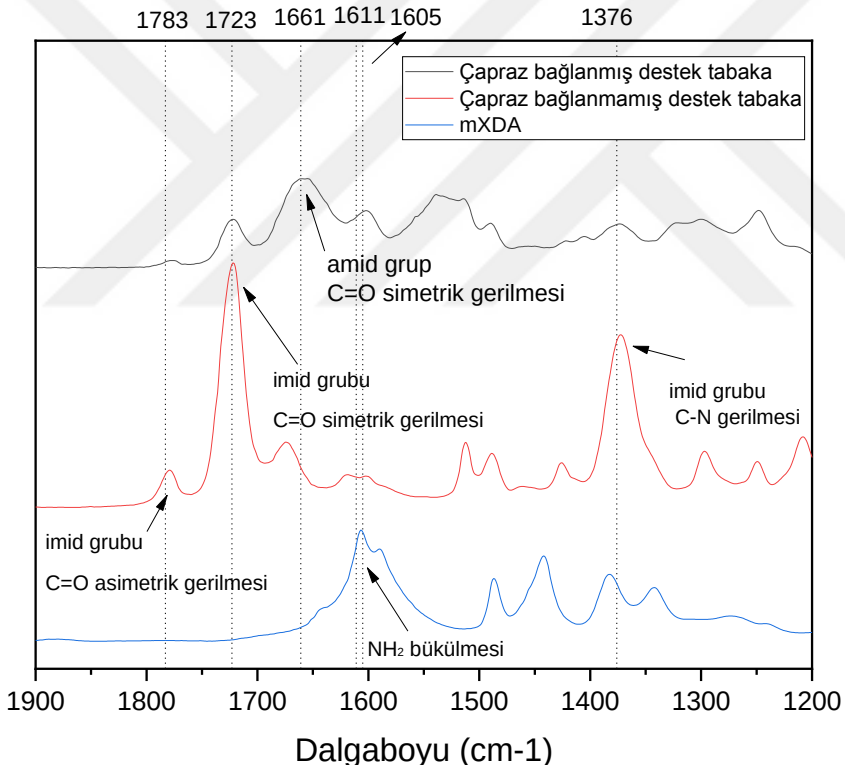
Membran kodu	Çapraz bağlama çözeltisine daldırma süresi (saat)
Matrimid-1	1
Matrimid-6	6
Matrimid-24	24

Şekil 4.12 farklı destekler üzerinde hazırlanan ince film kompozit membranların SEM kesit görüntülerini işlem görmemiş destek membranı ile karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Bir saat süre ile çapraz bağlanmış Matrimid-1 membranın SEM görüntüsünde çapraz bağlama süresinin yeterli olmadığı, destek tabakadaki parmaksı yapıların bozulmasından anlaşılmaktadır. Matrimid-6 kodlu membranın yapısında da bozulmalar gözlenirken, Matrimid-24 kodlu destek membranın korumuş olduğu görülmektedir. Sonuç olarak destek membranının hacimce yüzde 1'lik m-XDA çözeltisine 24 saat süre ile daldırılmasının uygun olduğuna karar verilmştir. Çalışmanın devamında hazırlanan TFC ve TFN membranlarında 24 saat süre ile çapraz bağlanmış destek membranları kullanılmıştır.



Şekil 4.12: (a) İşlem görmemiş ve (b) 1, (c) 6 ve (d) 24 saat süre ile çapraz bağlanmış ve seçici tabaka ile kaplanmş destek membranlarının SEM kesit görüntüleri

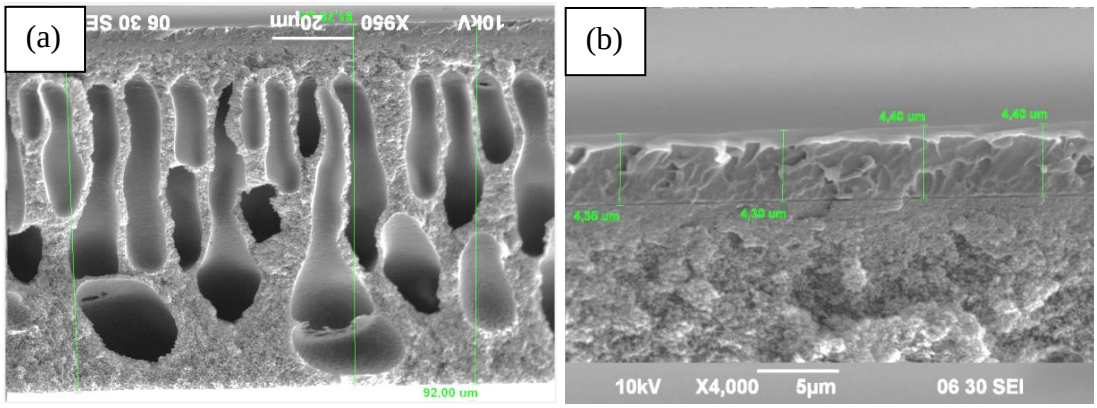
Şekil 4.14'de 24 saat süre ile çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış destek tabakasının ve çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan m-XDA'in FTIR spektrumları verilmiştir. Poliimiddeki imid gruplarının kimyasal olarak amid gruplarına dönüşmesi çapraz bağlanmasının oluşumunu kanıtlar. Saf mXDA'in spektrumunda karakteristik amin piki (NH_2 bükümü) 1611cm^{-1} 'de görülmektedir. Bu amin piki, çapraz bağlı Matrimid membranlarında da görülmektedir. Çapraz bağlama yapılmamış membranda 1376 cm-1 (imid grubunun C-N gerilmesi), 1723 cm-1 (imid grubunun C=O simetrik gerilmesi) ve 1783 cm-1 (imid grubunun C=O asimetrik gerilmesi) dalga boylarındaki karakteristik imid pikleri bulunmaktadır. Çapraz bağlama gerçekleştiğinde bu pikler azalırken, 1661 cm-1'de (amid gruplarının C=O simetrik gerilmesi) karakteristik amid piki ortaya çıkmaktadır. Bu da çapraz bağlanmanın gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13: Çapraz bağlanmış ve çapraz bağlanmamış destek membranları ve çapraz bağlanma ajanı m-XDA'in FTIR spektrumları.

4.4 İnce Film Kompozit ve Nanokompozit Membranların Morfolojik Karakterizasyonu

Hazırlanan ince film kompozit ve nanokompozit membranların SEM analizleri bu bölümde sunulacaktır. Şekil 4.15'te ZIF- içermeyen TFC kodlu ince film kompozit membranın SEM kesit görüntüleri verilmiştir.



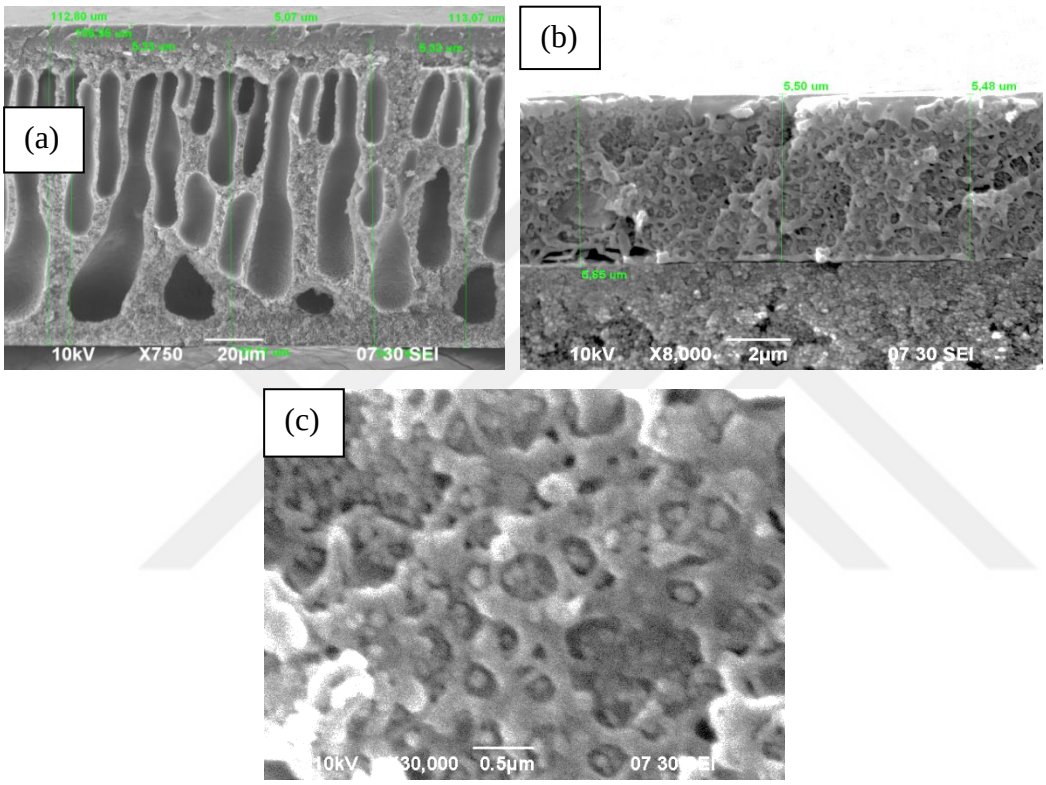
Şekil 4.14: TFC kodlu ince film kompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x950 büyütme, (b) x4000 büyütme.

SEM görüntülerinden TFC membranın seçici tabakasının kalınlığı yaklaşık olarak 4,3-4,4 µm olarak tespit edilmiştir. Toplam membran kalınlığı yani seçici ve destek tabakanın toplamı ise 91 µm'dur. İki tabakanın birbirine iyi bir şekilde yapışmış olduğu ve destek membranının çözücüden etkilenmemiş olduğu söylenebilir.

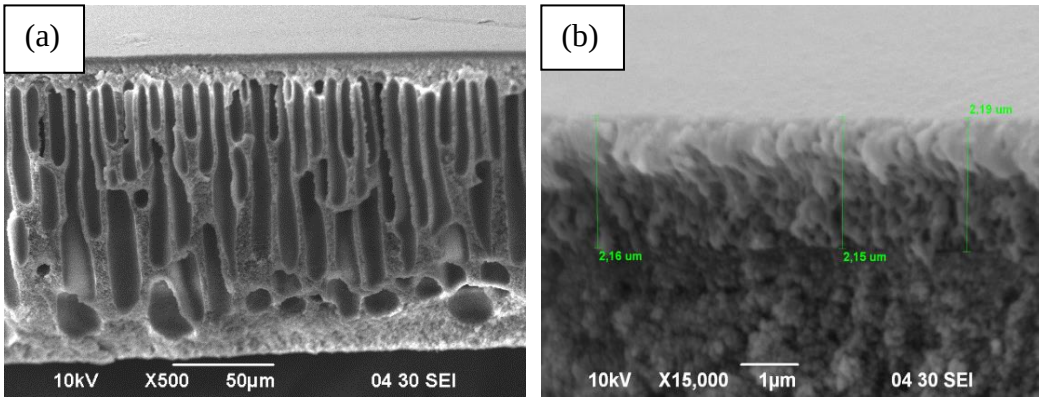
TFN-1-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Membranın seçici tabakasının kalınlığının 5,5 µm olduğu görülmektedir. Seçici tabakanın Şekil 4.16 (b)'de verilen yakın plan görüntüsü ZIF-8 ve polimer arasında seçici olmayan boşluklar olduğunu göstermektedir. Şekil 4.17'de TFN-2-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri yer almaktadır. TFN-2-20 membranının seçici tabakasının kalınlığı SEM görüntüsünden yaklaşık 2,15 µm olarak ölçülmüştür. Bu membranın seçicilik değerleri beklenenin altında çıkmıştır. Bu durum seçici tabakanın kusurlar içerdiğine işaret ettiğinden TFN-3-20 kodlu membran seçici tabakanın döküm çözeltisi 15 dak daha ultrasonik karıştırıcıda bekletildikten sonra kaplama yapılarak hazırlanmıştır. TFN-3-20 membranının seçici tabakanın kalınlığı şekil 4.18'de verilen SEM kesit görüntülerinden görüldüğü gibi 3,3 µm'dir. Aynı şartlarda bir membran daha hazırlanmıştır. TFN-4-20 kodlu membranın SEM kesit görüntüleri de Şekil 4.19'da sunulmuştur. Bu membranın seçici tabakasının kalınlığının 5,25 µm olduğu görülmektedir. TFN membranların SEM analizleri başarılı bir şekilde ince film nanokompozit membran hazırlanabildiğini ve seçici tabaka kalınlıklarının 2-5 µm arasında değiştiğini göstermektedir. Döküm-buharlaştırma yöntemi ile daha ince TFC ve TFN membran hazırlamak mümkün olmamıştır.

Son olarak ağırlıkça % 10 ZIF-8 içeren seçici tabakaya sahip TFN-5-10 kodlu ince film nanokompozit membrana ait SEM kesit görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir. TFN-5-10 kodlu membranın seçici tabakasının kalınlığı 3,24 µm'dir. Bu membranın da destek veseçici tabakalarının birbirine yapışmış olduğu ve destek membranının çözücü ile etkileşime girmediği görülmektedir.

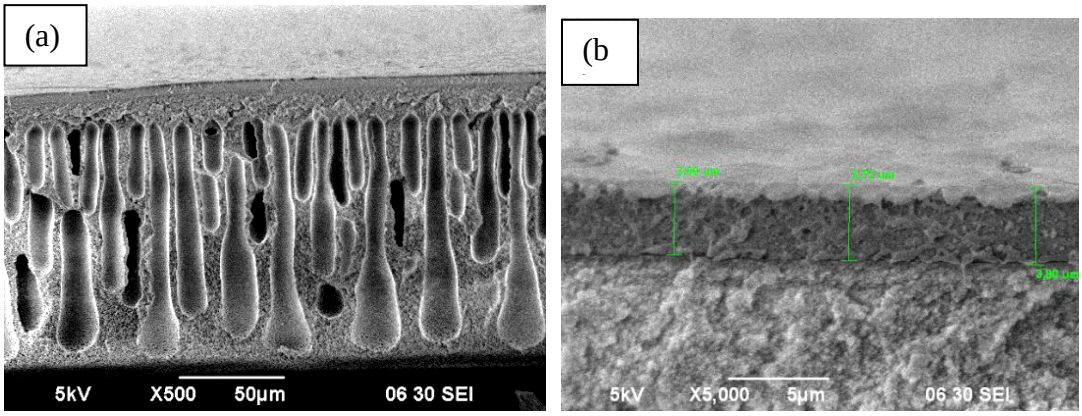
Hazırlanan tüm membranların seçici tabakalarının SEM analizi ile ölçülen yaklaşık kalınlıkları Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.



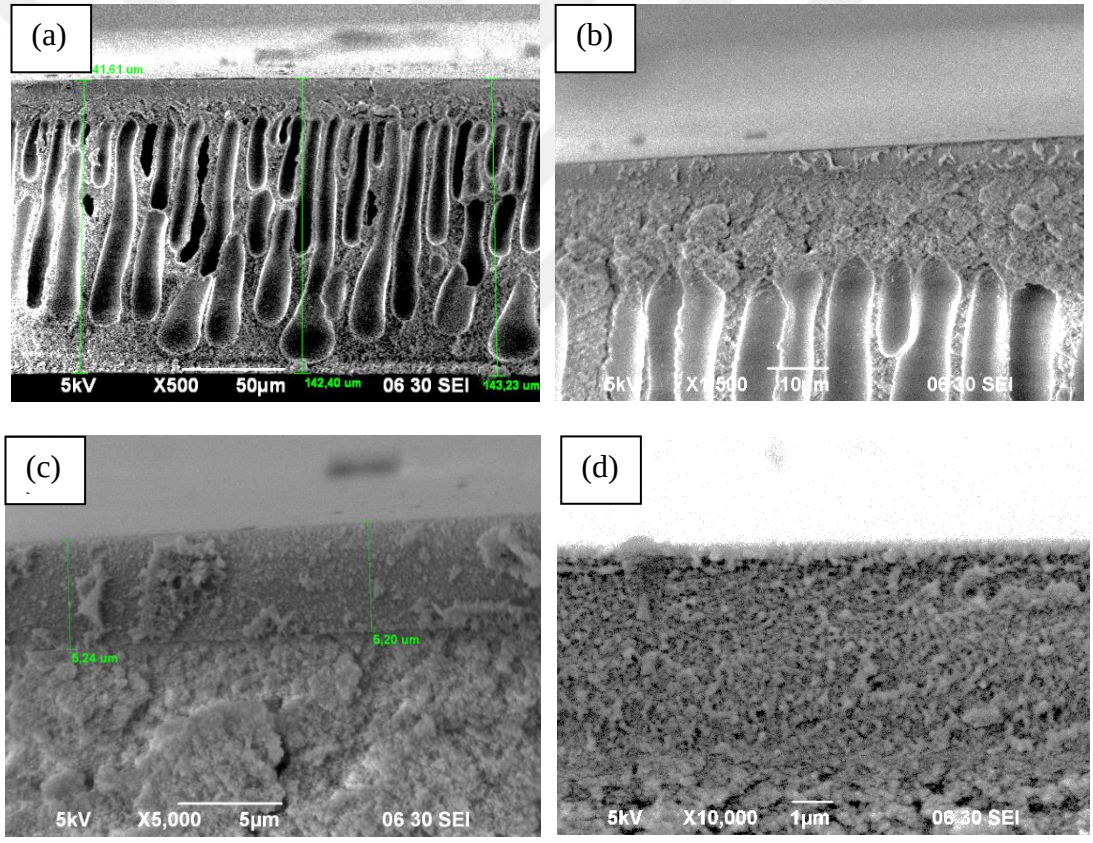
Şekil 4.15: TFN-1-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x750 büyütme, (b) x8000 büyütme ve (c) x30000 büyütme.



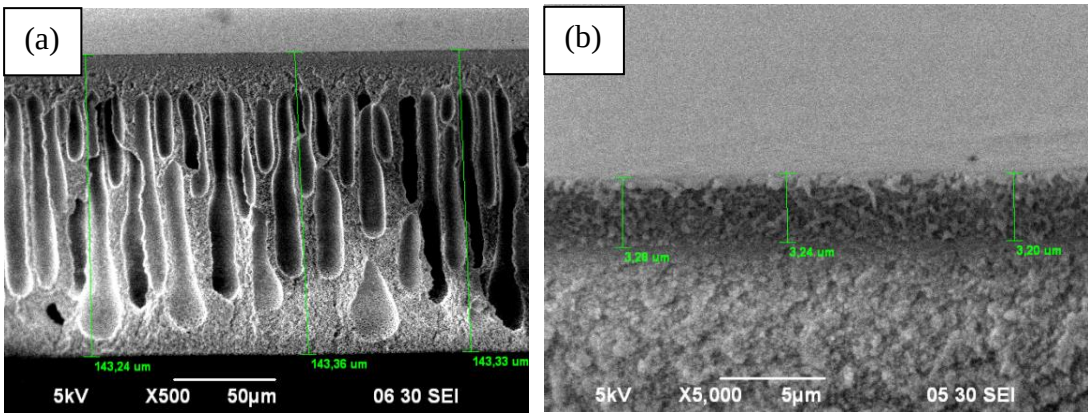
Şekil 4.16: TFN-2-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x500 büyütme ve (b) x15000 büyütme.



Şekil 4.17: TFN-3-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x500 büyütme ve (b) x5000 büyütme.



Şekil 4.18: TFN-4-20 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x500, (b) x1500, (c) x5000 ve (d) x10000 büyütme.



Şekil 4.19: TFN-5-10 kodlu ince film nanokompozit membranın SEM kesit görüntüleri: (a) x500 büyütme ve (b) x5000 büyütme.

Çizelge 4.6: Hazırlanan membranların seçici tabaka kalınlıkları

Membran kodu	**Kalınlık (µm)**	**Membrandaki ZIF-8 oranı (ağ. %)**
Saf	26	0
MMM-1-20	40	20
MMM-2-20	16	20
MMM-3-20	15	20
MMM-4-20	44	20
MMM-5-20	32	20
MMM-6-10	22	10
MMM-7-10	32	10
MMM-8-20	10	20
TFC	4,3	0
TFN-1-20	5,5	20
TFN-2-20	2,3	20
TFN-3-20	3,8	20
TFN-4-20	3,3	20
TFN-5-10	5,2	10

4.5 Membranların CO_2 Ayırma Özellikleri

Bu çalışmada karbon dioksit ayırma amaçlı ince film kompozit ve nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Kontrol membranı olarak ise saf polimerik ve karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Seçicilik ve geçirgenlik malzemeye özgü bir özellik iken permeans kalınlığa bağlı olarak değişebilen bir performans ölçütüdür. Kontrol membranları, destek tabaka üzerinde hazırlanan ince seçici tabakaya sahip membranın ayırma özelliklerini kıyaslamada kullanılacaktır. İnce film kompozit ve nanokompozit yapıdaki membranların seçicilik değerleri değişmezken permeans değerlerinin saf polimerik ve karışık matrisli membranlara kıyasla artması beklenir.

Hazırlanan tüm membranlar için elde edilen geçirgenlik, permeans ve seçicilik değerleri Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Şekil 4.19'da ise CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri için seçicilik ve permeans değerleri grafiklenmiştir. Saf polimerik membranın geçirgenlik ve seçicilik değerleri literatür değeri ile uyumludur. Çizelge 4.7'deki değerler karşılaştırıldığında, saf polimerik ve TFC membranların CO_2, N_2 ve CH_4 permeans değerlerinin sırasıyla 27,4, 30,5 ve 27,7 kat arttığı görülmüştür. Seçilik malzeme özelliği olduğundan iki membran arasında çok büyük bir fark olması beklenmez. Nitekim saf polimerik ve TFC membranların seçicilikleri arsında önemli bir fark görülmemiştir. Saf polimerik membranın CO_2/CH_4 seçicilik değeri 38,8 iken TFC membranının CO_2/CH_4 seçicilik değeri 39,2'dır. Polimerik membranın CO_2/N_2 seçicilik değeri 26,2 iken TFC membranının CO_2/N_2 seçicilik değeri 28,6'dır. Aradaki küçük farklar, ölçüm sırasındaki hatalar ve polimer kurutulurken içerisinde kalan çözücü miktarı ile açıklanmaktadır. Şekil 4.19'da da saf polimerik ve TFC membranların CO_2/CH_4 ve CO_2/N_2 seçicilik değerleri sabit kalırken TFC membranın CO_2 permeans değerinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir.

Ağırlıkça %20 ZIF-8 içeren tüm karışık matrisli membranların seçicilik değerleri saf polimerik membrana kıyasla değişik oranlarda daha düşük, geçirgenlik değerleri ise daha yüksek elde edilmiştir. Bu sonuçlar ZIF-8 taneciklerinin polimer ile iyi sarmalanmadığını ve membranın seçici olmayan boşluklar veya kusurlar içerdiğini göstermektedir. Bu durum daha önce sunulmuş olan SEM analizi sonuçları ile de uyumludur. Ayrıca TGA analizi membranların serbest hacmi içerisinde bir miktar çözücünün hapsolmuş olduğunu göstermiştir. Bu çözücü molekülleri polimerin bir miktar şişmesine sebep olup seçicilikleri düşürebilir.

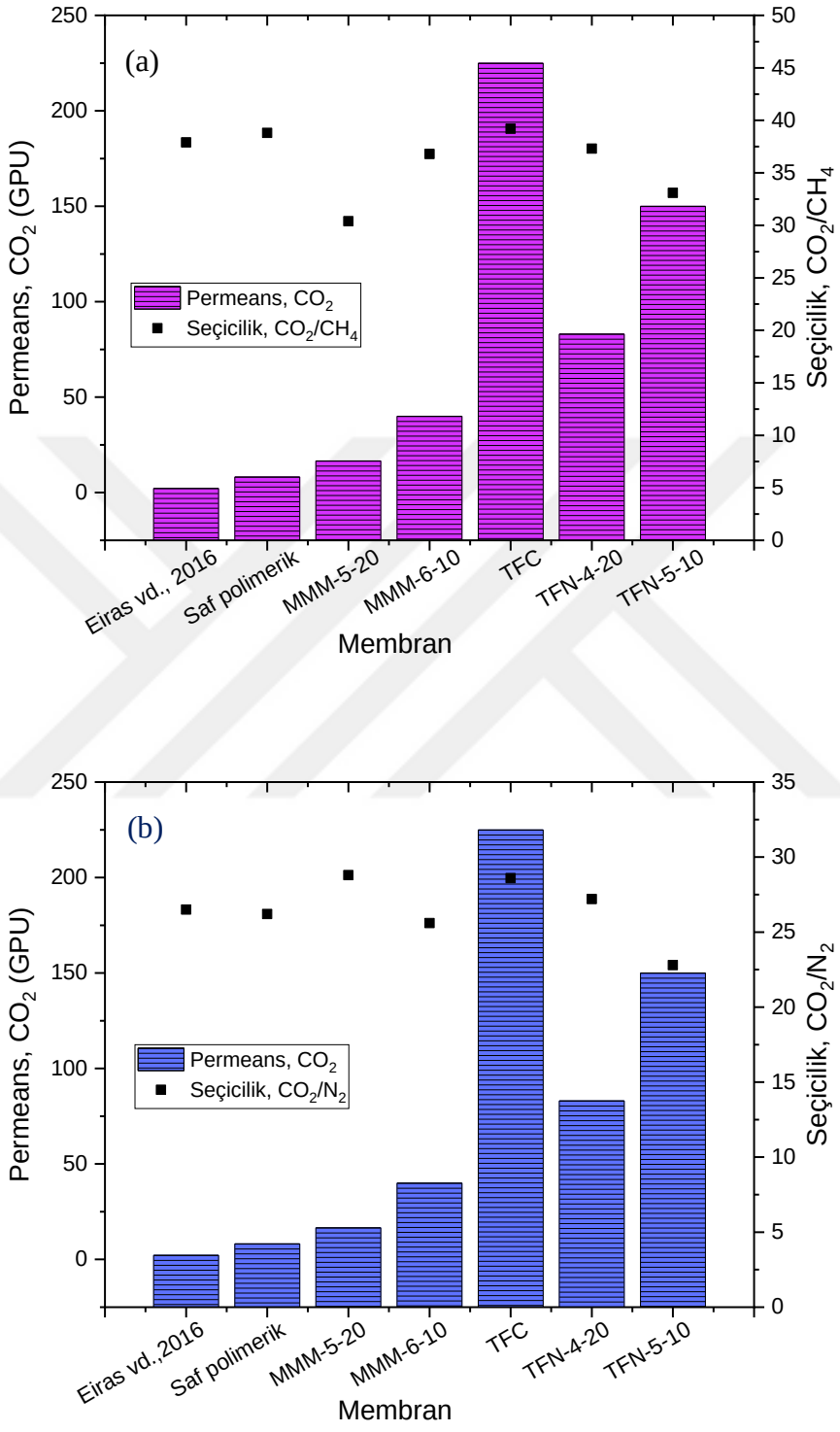
Çizelge 4.7: Hazırlanan membranların CO_2/CH_4 ve CO_2/N_2 ayırma performansları

Membran kodu	Kalınlık (μm)	Permeans × 100 (GPU)			Geçirgenlik (Barrer)			Seçicilik	
		J_{CO_2}	J_{N_2}	J_{CH_4}	P_{CO_2}	P_{N_2}	P_{CH_4}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}
Saf (Eiras ve diğ., 2016)	66	2,2	0,1	0,1	1,54	0,04	0,06	37,9	26,5
Saf *	26	8,2	0,3	0,2	2,1	0,05	0,08	38,8	26,2
MMM-3-20	15	152	112	114	23,7	17,9	17,8	1,32	1,31
MMM-4-20	44	24,2	2,60	1,81	10,2	1,15	0,80	12,8	8,92
MMM-5-20	32	16,6	0,57	0,54	5,32	0,18	0,17	30,4	28,8
MMM-6-10	22	40,0	1,56	1,22	9,14	0,36	0,28	36,8	25,6
MMM-7-10	32	21,5	0,74	0,70	6,04	0,21	0,19	31,4	29,6
TFC *	***	225	7,90	5,80	**	**	**	39,2	28,6
TFN-2-20	***	799	51,8	67,7	**	**	**	11,8	15,4
TFN-3-20	***	101	3,00	3,00	**	**	**	35,1	29,6
TFN-4-20	***	83,1	3,05	2,22	**	**	**	37,3	27,2
TFN-5-10	***	150	6,56	4,53	**	**	**	33,1	22,8

* Ölçüm aynı membranın iki farklı noktasından numune alınarak tekrarlanmış ve ortalaması raporlanmıştır.

** İnce film kompozit ve nano kompozit membranlarda seçici tabaka kalınlığı belirlenemediğinden geçirgenlik değeri hesaplanmamıştır.

*** İnce film kompozit ve nano kompozit membranlarda seçici tabaka kalınlığı belirlenememiştir.



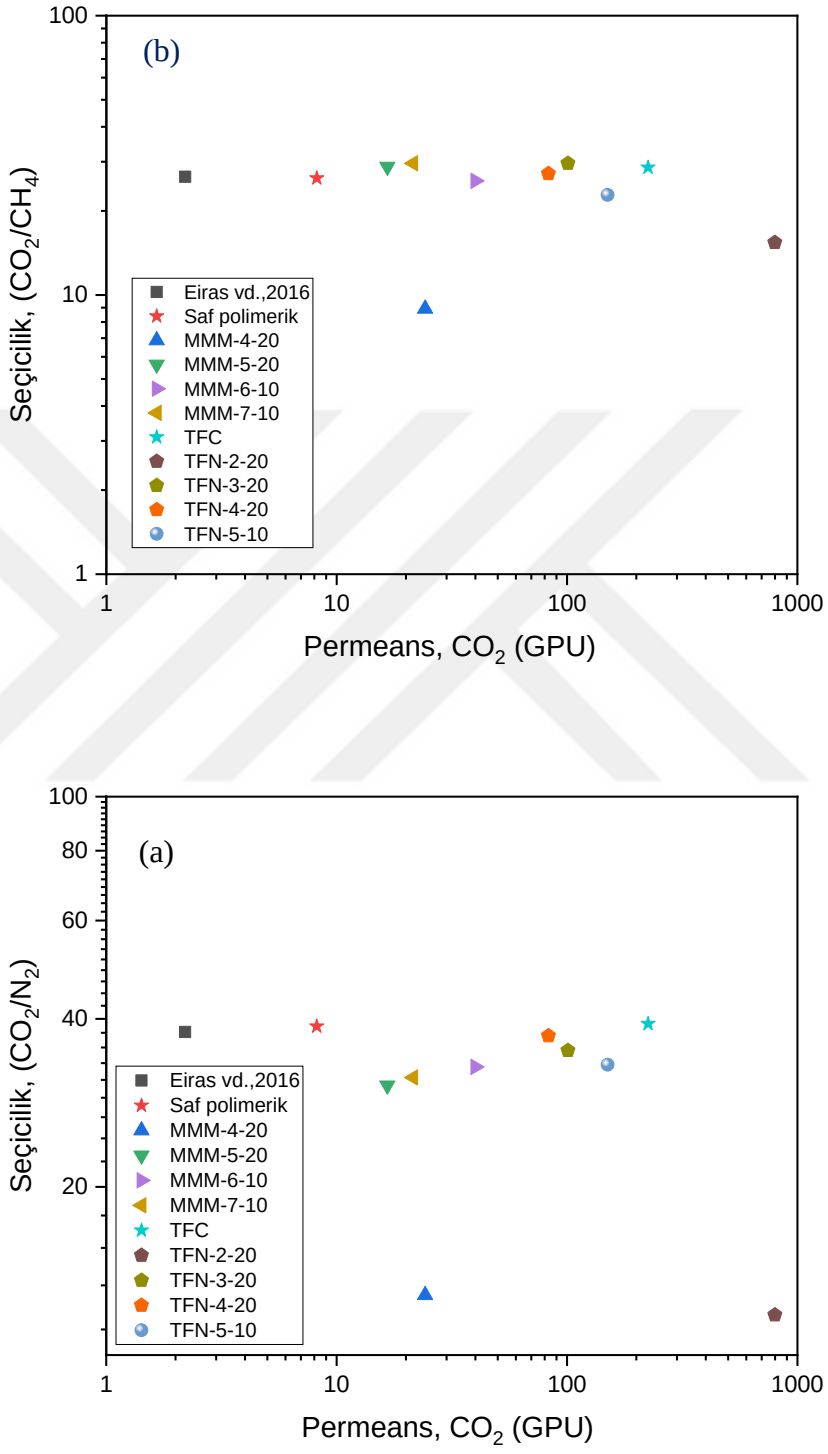
Şekil 4.20: Hazırlanan membranların (a) CO_2/CH_4 ve (b) CO_2/N_2 gaz çiftleri için ayırma performansları.

Ağrılıkça %10 ZIF-8 içeren membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri membranların nispeten daha iyi hazırlanabildiğine işaret etmektedir. ZIF-8 katkısı polimerin geçirgenliğini arttırmış ancak seçiciliğinde kayda değer bir değişiklik yaratmamıştır. Seçiciliğin düşmemiş olması seçici olmayan boşlukların olmadığına işaret etmektedir. Geçirgenliklerin artmış olması ZIF-8 katkısına bağlanabilir. Öte yandan ZIF-8 katkısının azot ve metan gazlarının kinetik çapından daha küçük sınırlayıcı gözenek çapına sahip olması nedeniyle seçicilikleri arttırması beklenirdi. Böyle bir artış görülmemiş olması ZIF-8 kafes yapısının esnek olmasından kaynaklanmaktadır. ZIF-8 ve bir çok başka MOF kafeslerinin esnek olduğu literatürde bilinmektedir (Sun ve diğ., 2018). Bu esneklik nedeniyle saf gaz geçirgenliklerinin oranı şeklinde hesaplanan seçicilik değerleri gerçek davranımı temsil etmemektedir. ZIF-8'in seçiciliğinin gösterilebilmesi için ikili gaz karışımları ile deney yapılması gerekmektedir.

Hazırlanan ince film nanokompozit membranlar en iyi sonucu veren MMM-5-20 ve MMM-6-10 karışık matrisli membranları ile kıyaslanmıştır. Hazırlanan tüm ince film nanokompozit membranların permeansları seçici tabakalarının ince olması nedeniyle karışık matrisli membranlardan daha yüksektir. TFN-2-20 kodlu ince film nanokompozit ve MMM-5-20 kodlu karışık matrisli membranların seçicilik değerleri kıyaslandığında seçicilikler arasındaki büyük farklar TFN-2-20 kodlu membranın seçici tabakasında seçici olmayan boşluklar ve kusurlar içerdiğine işaret etmektedir. Öte yandan TFN-3-20 ve TFN-4-20 kodlu membranların seçiciliklerinin karışık matrisli membrana yakın olduğu ve permeans değerinde ise 8 kat artış olduğu görülmektedir. TFN-5-10 kodlu membran MMM-6-10 kodlu karışık matrisli membran ile kıyaslandığında ise permeans değerinde 3,75 kat artış meydana gelmiştir. Beklendiği gibi seçicilikten ödün vermeden permeans değeri artmıştır. Bu da ince film nanokompozit membranın başarılı bir şekilde hazırlanmış olduğunu göstermektedir.

Son olarak, hazırlanan tüm membranların Robeson diyagramı üzerindeki konumları Şekil 4.20'de gösterilmiştir. İnce film nanokompozit membranların permeanslarındaki artış burada da net bir şekilde gözükmektedir. En yüksek seçicilik ve permeans değerleri TFC kodlu ince film kompozit membran için elde edilmiştir. Seçici tabakasında ZIF-8 içeren TFN membranların seçici tabaka kalınlıkları TFC

membrandan daha fazla olduğu için TFN membranların permeansları TFC membrandan düşük kalmıştır.



Şekil 4.21: TFC ve TFN membranların (a) CO_2/N_2 ve (b) CO_2/CH_4 ayırma performanslarının Robeson grafiğindeki konumları.

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada karbon dioksit ayırma amaçlı ince film kompozit (TFC) ve ince film nanokompozit (TFN) membranlar hazırlanmıştır. TFN membranlarda nano dolgu malzemesi olarak ZIF-8 kullanılmıştır. ZIF-8'in gözenek çapı, N_2 ve CH_4 gazlarının kinetik çaplarından küçükken CO_2 gazının kinetik yarıçapından büyüktür. Bu sayede membranların ayırma performanslarının iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca TFC ve TFN membranların performanslarının kıyaslanması amacıyla kontrol membranları olarak saf polimerik ve karışık matrisli simetrik membranlar hazırlanmıştır. Tüm membranlar döküm-evaporasyon yöntemi ile hazırlanmış, morfolojik karakterizasyonları SEM analizleri ile, CO_2/CH_4 ve CO_2/N_2 ayırma performansları ise 35°C ve 4500 mbar besleme basıncında yatışkın hal saf gaz geçirgenlik ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

ZIF-8 tanecikleri tez kapsamında sentezlenmiştir, yaklaşık 85 nm ortalama tanecik boyutunda kristaller elde edilmiş ve kristal yapısı literatür ile uyumlu bulunmuştur. Sentezlenen ZIF-8 kristalleri iki farklı şekilde depolanmıştır. Kurutularak saklanan taneciklerle hazırlanan membranlarda topaklanma sorunu ile karşılaşılmıştır. Çözücü içerisinde dağıtılarak saklanan taneciklerle hazırlanan membranlarda daha az topaklanma oluşmuştur.

TFC ve TFN membranlarda seçici katmanın oluşturulmasında, çözücü olarak kaynama noktası düşük olan ve ZIF-8 taneciklerinin içerisinde iyi dağıtılabildiği kloroform ($CHCl_3$) seçilmiştir. İnce film kompozit/nanokompozit membran hazırlanırken destek tabakasının seçici tabakaya iyi yapışması ve destek tabakanın mekanik dayanımının yüksek olması gerekmektedir. Bu çalışmada seçici ve destek tabaka polimerleri olarak birbirine iyi yapışacağı ön görülen iki polimer kullanılmıştır: sırasıyla Ultem® (polieterimid) ve Matrimid® 5218 (poliimid). Destek tabakası olarak Matrimid® 5218 ile seçici katmana yeterince destek verebilecek mekanik dayanıklılıkta ancak gaz geçişine direnç göstermeyecek gözeneklilik özelliklerine sahip asimetrik membran hazırlanmıştır. TFC ve TFN membranların hazırlanması sırasında seçici tabaka çözücüsünün destek tabakası polimeri ile

etkileşime girmemesi için hazırlanan destek membranları çapraz bağlama ajanı olarak m-XDA kullanılarak çapraz bağlanmıştır. Çapraz bağlanma membranların 24 saat süre ile metanol içerisinde %1'lik m-XDA çözeltisine daldırılarak Çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleştiği FTIR analizi ile kanıtlanmıştır.

Kloroform çözücüsü kullanılarak hazırlanan saf polimerik (Ultem®) membranın seçicilikleri ve geçirgenlikleri literatür ile uyumlu bulunmuştur. ZIF-8 dolgulu simetrik karışık matrisli membranların hazırlanmasında nano boyuttaki ZIF-8 taneciklerinin topaklanması kusurlar içermeyen membranlar hazırlanabilmesini zorlaştırmıştır. ZIF-8 taneciklerinin polimerle iyi sarmalanmamış olması nedeniyle seçici olmayan boşluklar oluşmuştur. Sorunun çözülmesi için, hazırlama prosedüründe ZIF-8 ve polimer çözeltileri ayrı ayrı hazırlanarak birbirine karıştırılmış ve ultrasonik karıştırma süreleri uzatılmıştır. Karışık matrisli membranlar saf polimerik membrana kıyasa daha yüksek geçirgenlikler vermiş ancak seçicilik değerlerinde kayda değer bir değişme görülmemiştir. Bu durum ZIF-8 kafes yapısının esnek olmasına ve membranların içerdiği kalıntı çözücüye bağlanmıştır. ZIF-8 katkısının etkisini daha iyi görebilmek için ikili gaz karışımları ile geçirgenlik deneyleri yapılması önerilmektedir.

TFC ve TFN membranların SEM analizleri, destek ve seçici tabakalarının ayrılma olmadan birbirine yapıştıklarını göstermiştir. Seçici tabaka kalınlıkları yaklaşık 3-5 μm olarak elde edilmiştir. Döküm-buharlaştırma yöntemi ile daha ince seçici tabakası elde etmek mümkün olmamıştır. Daha ince seçici tabaka elde etmek için daldırma kaplama (dip-coating) veya döner kaplama (spin-coating) yöntemleri denenebilir. TFC ve TFN membranlarda seçicilik değerleri korunurken permeans değerleri sırasıyla 27 kat ve 4,5 kat artmıştır. Seçicilikten ödün vermeden gerçekleşen bu artış ince film kompozit/nanokompozit membran hazırlamada başarılı olunduğu göstermektedir.

KAYNAKLAR

Adewole, J. K., A.L. Ahmad, S. Ismail, ve C.P. Leo. (2013). "Current challenges in membrane separation of CO_2 from natural gas : A review". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17: 46–65. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.04.012.

Ahmadi, Mahdi. (2016). "Metal organic framework (MOF) based mixed matrix membranes for CO_2 separation: microporous metal imidazolate framework (MMIF) and trontium-based MOFs". *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*.

Avcı, Ahmet. H. (2013). "Üç bileşenli karışık matrisli membranlarla CO_2 ayırma". *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*.

Alberto, M., R. Bhavsan, J. M. Luque-Alled, E. Prestat, L. Gao, P. M. Budd, A. Vijayaraghavan, G. Szekely, S. M. Holmes, P. Gorgojo. (2018). "Study on the formation of thin film nanocomposite (TFN) membranes of polymers of intrinsic microporosity and graphene-like fillers : Effect of lateral flake size and chemical functionalization". *Journal of Membrane Science* 565: 390–401. https://doi.org/10.1016/j.memsci. 2018.08.050.

Ansaloni, L. ve L. Deng. (2017). Advances in Polymer-Inorganic Hybrids as Membrane Materials. In P. M. Visakh, G. Markovic, D. Pasquini (Eds.), *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends* (pp. 162-206). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100408-1.00007-8.

Baker, R. (2002). "Future directions of membrane gas-separation technology". *Ind. Eng. Chem. Res.* 41: 1393-1411. https://doi.org/10.1016/S09582118 (01)80332-3.

Baker, R. (2004). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley & Sons Ltd.

Buonomenna, M. G. (2013). "Nano-enhanced reverse osmosis membranes". *Journal of Membrane Science* 314: 73–88. https://doi.org/10.1016/j.desal. 2013.01.006.

Chawla, M., H. Saulat, M. Khan, S. Rafiq, M. Farooq, M. Saeed, N. Ahmad, vd. (2020). "Membranes for CO2/CH4 and CO2/N2 Gas Separation". *Chemical Engineering & Technology* 43 (2): 184–99. https://doi.org/ 10.1002/ceat.201900375.

Cheng, X., F. Pan, M. Wang, W. Li, Y. Song. (2017). "Hybrid membranes for pervaporation separations". *Journal of Membrane Science* 541: 329–46. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.009.

Dai, Z., L. Ansaloni, L. Deng. (2016). "Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO 2 separation : A review". *Green Energy*

& Environment 1:102–28. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.gee.2016.08.001.

Eiras, D., Y. Labreche, L. A. Pessan. (2016). "Ultem /ZIF-8 Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: Transport and Physical Properties". *Materials Research* 19 (1): 220–28. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0621.

Goh, P.S., A. F. Ismail, S. M. Sanip, B.C. Ng, M. Aziz. (2011). "Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation". *Separation and Purification Technology* 81(3): 243–64. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.042.

Gooding, Charles H. (1997). "Characterization of the porous support layer of composite gas permeation membranes". *Journal of Membrane Science* 132: 213–27.

Han, Y. ve W. S. W.Ho. (2018). "Recent advances in polymeric membranes for CO 2 capture". *Chinese Journal of Chemical Engineering* 26: 2238–54. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.010.

Yin, H. ve A. C. K. Yip. (2017). "A Review on the Production and Purification of Biomass-Derived Hydrogen Using Emerging Membrane Technologies". *Catalysts*, 1–31. https://doi.org/10.3390/catal7100297.

Junaidi, M. U. M., C. P. Leo, A. L. Ahmad, S. N. M. Kamal, T. L. Chew. (2014). "Carbon dioxide separation using asymmetric polysulfone mixed matrix membranes incorporated with SAPO-34 zeolite". *Fuel Processing Technology* 118: 125–32. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.009.

Karode, S. K., V. S. Patwardhan, S. S. Kulkarni. (1996). "An improved model incorporating constriction resistance in transport through thin film composite membranes-1". *Journal of Membrane Science* 114: 157–70.

Kertik, Aylin. (2010). "Gas Purification Using Polymer/Zeolite Composıte Membranes". *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*.

Kılıç, Ayşe. (2013). "Sod-ZMOF/Matrimid mixed matrix membranes for CO_2 separation". *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi*.

Koros, W. J. ve C. Zhang. (2017). "Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes". *Nature Materials*, 16 (3): 289–97. https://doi.org/10.1038/nmat4805.

Li, P., Z. Wang, Z. Qiao, Y. Liu, X. Cao, W. Li, J. Wang, S. Wang. (2015). "Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification". *Journal of Membrane Science* (495): 130–68. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.010.

Lim, D-W., M. Sadakiyo, H. Kitagawa. (2019). "Proton transfer in hydrogen-bonded degenerate systems of water and ammonia in metal–organic frameworks". *Chemical Science*, 10, 16-33. https://doi.org/10.1039/C8SC04475A

Martin-Gil, V., M. Z. Ahmad, R. Castro-Muñoz, V. Fila. (2019). "Economic Framework of Membrane Technologies for Natural Gas Applications". *Separation & Purification Reviews* 48 (4): 298–324.

https://doi.org/10.1080/15422119.2018.1532911.

Martin-Gil, V., W. Dujardin, P. Sysel, G. Koeckelberghs, I. F. J. Vankelecom, V. Fila. (2019). "Effect of benzoic acid content on aging of 6FDA copolyimides based thin film composite (TFC) membranes in CO_2/CH_4 environment". *Separation and Purification Technology* 210: 616–26. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.047.

Moghadam, F., M. R. Omidkhah, M. Z. Pedram, F. Dorosti. (2011). "The effect of TiO 2 nanoparticles on gas transport properties of Matrimid5218-based mixed matrix membranes". *Separation and Purification Technology* 77: 128–36. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.032.

Mohammad M., R. Abedini, A. Rahimpour. (2018). "Zr-MOFs-incorporated thin film nanocomposite Pebax 1657 membranes dip-coated on polymethylpentyne layer for efficient separation of CO2/CH4". *Journal of Materials Chemistry*, 12380–92. https://doi.org/10.1039/c8ta04806a.

Oyama, S. T., M. Yamada, T. Sugawara, A. Takagaki, R. Kikuchi. (2011). "Review on mechanisms of gas permeation through inorganic membranes". *Journal of the Japan Petroleum Institute* 54 (5): 298–309. https://doi.org/10.1627/jpi.54.298.

Peter, J. ve K. Peinemann. (2009). "Multilayer composite membranes for gas separation based on crosslinked PTMSP gutter layer and partially crosslinked Matrimid®5218 selective layer" 340: 62–72. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.009.

Powell, C. E. ve G. G. Qiao. (2006). "Polymeric CO2/N2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases". *Journal of Membrane Science* 279: 1–49. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.12.062.

Robeson, L. M. (2008). "The upper bound revisited". *Journal of Membrane Science* 320(1–2): 390–400. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030.

Salim, W. ve W. S. W. Ho. (2015). "Recent developments on nanostructured polymer-based membranes". *Current Opinion in Chemical Engineering* 8: 76–82. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2015.03.003 2211-3398/#.

Sanders, D. F., Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, D. R. Paul, B. D. Freeman. (2013). "Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future : A review". *Polymer* 54: 4729–61. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.075.

Scholes, C. A., G. W. Stevens, S. E. Kentish. (2012). "Membrane gas separation applications in natural gas processing". *Fuel* 96: 15–28. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.074.

Selyanchyn, R., M. Ariyoshi, S. Fujikawa. (2018). "Thickness Effect on CO2/N2 Separation in Double Layer Pebax-1657®/PDMS Membranes". *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*. https://doi.org/10.3390/membranes8040121.

Sheng, L., F. Yang, C. Wang, J. Yu, L. Zhang, Y. Pan. (2017). "Comparison of the hydrothermal stability of ZIF-8 nanocrystals and polycrystalline membranes derived from zinc salt variations". *Materials Letters* 197: 184–87. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.077.

Sirkar, K. K., A. G. Fane, R. Wang, S. R. Wickramasinghe. (2015). "Process Intensification Process intensification with selected membrane processes". *Chemical Engineering and Processing* 87: 16–25. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2014.10.018.

S**ong, Q., S. K. Nataraj, M. V. Roussenova, J. C. Tan, D. J. Hughes, W. Li, P. Bourgoin**, (2012). "Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation". *Energy and Environmental Science* 5 (8): 8359–69. https://doi.org/10.1039/c2ee21996d.

Suhaimi, H. S. M., C. P. Leo, A. L. Ahmad. (2014). "Preparation and characterization of polysulfone mixed matrix membrane incorporated with palladium nanoparticles in the inversed microemulsion for hydrogen separation". *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* 77: 30–37. https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.01.004.

Sun, Y., Y. Li, Tan, J-C. (2018). "Framework flexibility of ZIF-8 under liquid intrusion: discovering time-dependent mechanical response and structural relaxation". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 10108-10113. https://doi.org/10.1039/C8CP00447A.

Wang, J., D. S. Dlamini, A. K. Mishra, M. Theresa, M. Pendergast, M. C. Y. Wong, B. B. Mamba, V. Freger, A. R. D. Verliefde, E. M. V. Hoek. (2014). "A critical review of transport through osmotic membranes". *Journal of Membrane Science* 454: 516–37. https://doi.org/10.1016/ j.memsci.2013.12.034.

Wang, Y., X. Wang, J. Guan, L. Yang, Y. Ren, N. Nasir, H. Wu, Z. Chen, Z. Jiang.(2019). "110th Anniversary : Mixed Matrix Membranes with Fillers of Intrinsic Nanopores for Gas Separation". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58: 7706–24. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01568.

Wong, K. C., P. S. Goh, A. F. Ismail. (2015). "Gas separation performance of thin film nanocomposite membranes incorporated with polymethyl methacrylate grafted multi-walled carbon nanotubes". *International Biodeterioration & Biodegradation* 102: 339–45. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.02.007.

Wong, K. C., P. S. Goh, A. F. Ismail. (2016). "Thin film nanocomposite : the next generation selective membrane for CO_2 removal". *Journal of Materials Chemistry A* 4: 15726–48. https://doi.org/10.1039/c6ta05145f.

Wong, K. C., P. S. Goh, B. C. Ng, A. F. Ismail. (2015). "Thin film nanocomposite embedded with polymethyl methacrylate modified multi-walled carbon nanotubes for CO_2 removal". *RSC Advances* 5: 31683–90. https://doi.org/10.1039/C5RA00039D.

Xiang, L., Y. Pan, J. Jiang, Y. Chen, Jing Chen, L. Zhang. (2017). "Thin

poly(ether-block-amide)/ attapulgite composite membranes with improved CO2 permeance and selectivity for CO_2/N_2 and CO_2/CH_4". *Chemical Engineering Science* 160: 236–44. https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.037.

Xie, K., Q. Fu, G. G. Qiao, P. A. Webley. (2019). "Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO2 capture". *Journal of Membrane Science* 572: 38–60. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.049.

Xu, R., Z. Wang, M. Wang, Z. Qiao, J. Wang. (2019). "High nanoparticles loadings mixed matrix membranes via chemical bridging-crosslinking for CO_2 separation". *Journal of Membrane Science* 573: 455–64. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.027.

Yu, S., S. Li, S. Huang, Z. Zeng, S. Cui, Y. Liu. (2017). "Covalently bonded zeolitic imidazolate frameworks and polymers with enhanced compatibility in thin fi lm nanocomposite membranes for gas separation". *Journal of Membrane Science* 540: 155–64. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.047.

Zeng, C., T.-S. Chung, J.-Y. Lai. (2019). "A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production". *Progress in Polymer Science* 97: 101141–50. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.06.001.

Zhang, Y., H. Wang, Y. Zhang, X. Ding, J. Liu. (2017). "Thin film composite membranes functionalized with montmorillonite and hydrotalcite nanosheets for CO2/N2 separation". *Separation and Purification Technology* 189: 128–37. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.078.

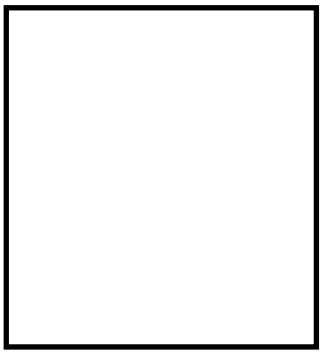
Zhang, Y., J. Sunarso, S. Liu, R. Wang. (2013a). "Current status and development of membranes for CO_2/CH_4 separation : A review". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12: 84–107. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.10.009.

Zhang, Y., J. Sunarso, S. Liu, R. Wang. (2013b). "Current status and development of membranes for CO2/CH4 separation: A review". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12 (Ocak): 84–107. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.10.009.

Zhao, J., Z. Wang, J. Wang, S. Wang. (2006). "Influence of heat-treatment on CO2 separation performance of novel fixed carrier composite membranes prepared by interfacial polymerization". *Journal of Membrane Science* 283 (1–2): 346–56. https://doi.org/10.1016/ j.memsci.2006.07.004.

Zhu, S., M. Shi, S. Zhao, Z. Wang. (2015). "Preparation and characterization of a polyethersulfone_polyaniline nanocomposite membrane for ultrafiltration and as a substrate for a gas separation membrane". *RSC Advances*, 27211–23. https://doi.org/10.1039/c4ra16951d.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad **: Gülen BÜYÜKOLCA**

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** **:** 2014, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü