



**Metal Organik Ağ Yapılarının (MOF) Sentezlenmesi ve Metan
Reformer Çıkış Gazının Saflaştırılması için Kullanılması**

Program Kodu: 1001

Proje No: 112M294

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Seher Fehime ÇAKICIOĞLU ÖZKAN

Araştırmacılar:

Prof. Dr. Şerife Şeref HELVACI

Dr. Huriye Banu YENER

Bursiyerler:

Ahmet Uğur ÇİÇEK

Deniz ANGI

Gaye KANALTI

Gonca ÇALIŞKAN

Dr. Alev GÜNEŞ YERKESİKLİ

Gizem DİKİCİ

Kadir Can YILMAZ

OCAK 2016

İZMİR

ÖNSÖZ

“Metal Organik Ağ Yapılarının (MOF) Sentezlenmesi ve Metan Reformer Çıkış Gazının Saflaştırılması için Kullanılması” başlıklı 112M294 numaralı TÜBİTAK tarafından 01/11/2012-01/11/2015 tarihleri arasında desteklenen proje tamamlanarak iş bu sonuç raporu oluşturulmuştur. Proje kapsamında bakır temelli (Cu-TPA), titanyum temelli (Ti-TPA), çinko temelli (Zn-TPA) ve alüminyum temelli (Al-TPA) organik ağ yapılarının sentez yöntemleri ve senteze etki eden çeşitli parametreler detaylı olarak incelenmiştir. Sentezlenen metal organik ağ yapılarından en yüksek yüzey alanına sahip olanları temiz enerji kaynağı olan hidrojenin saflaştırılmasında kullanılabilirliği test edilmiştir.

Bu projenin gerçekleştirilmesi için destek veren TÜBİTAK' a teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No.
Önsöz	i
İçindekiler	ii
Şekiller Listesi	iii
Tablolar Listesi	xi
Özet	xx
Abstract	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Metal Organik Ağ Yapıları	3
2.2. Gözenekli Ortamda Difüzyon	11
2.3. Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Dinamiği	14
2.4. Adsorpsiyon ile Gaz Saflaştırma	17
3. GEREÇ ve YÖNTEM	19
3.1. Kimyasallar	19
3.2. Gereçler	20
3.3. Sentez Yöntemleri	21
3.4. MOF' ların Özelliklerinin Belirlenmesi	35
3.5. Difüzyon Katsayısı Ölçüm Çalışmaları	35
3.6. Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	41
4.1. Sentez Çalışmaları	41
4.1.1. Ti-TPA Sentezi	41
4.1.2. Zn-TPA Sentezi	59
4.1.3. Cu-TPA Sentezi	81
4.1.4. Al-TPA Sentezi	96
4.2. Gazların Difüzyon Katsayıları	127
4.3. Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları	133
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	191
6. KAYNAKLAR	193
EKLER	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No.

Şekil 3.3.1. Ti-TPA MOF üretim aşamalarının şematik gösterimi	22
Şekil 3.3.2. Zn-TPA MOF üretim aşamalarının şematik gösterimi	25
Şekil 3.3.3. Cu-TPA sentez şeması (Carson ve ark., 2009)	27
Şekil 3.3.4a. Hidrotermal metod ile Al-TPA sentezi (Kalsinasyon yöntemi ile aktivasyon)	30
Şekil 3.3.4b. Hidrotermal metod ile Al-TPA sentezi (çözücü ekstraksiyonu ile aktivasyon)	31
Şekil 3.3.4c. Solvotermal metod ile Al-TPA sentezi	33
Şekil 3.5.1. ZLC deney düzeneği	36
Şekil 3.6.1. Gaz adsorpsiyon sistemi; VTP1, VTP2, ve VTP3: üç yollu vanalar, MFC1 ve MFC2 : akış kontrol elemanları, M1: manifold, F1: filtre, BPR: geri basınç regülatörü	38
Şekil 4.1.1.1. (a) TPA ve (b) DMF FTIR spektrumları	43
Şekil 4.1.1.2. Ti-TPA MOF tanelerine reaktör tipinin ve yıkama tekniklerinin etkisini gösteren FTIR spektrumları ($T_{reaksiyon}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{reaksiyon}=72$ saat, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$)	44
Şekil 4.1.1.3. Ti-TPA MOF tanelerine reaktör tipi ve yıkama tekniklerinin etkisini gösteren XRD spektrumları ($T_{reaksiyon}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{reaksiyon}=72$ saat, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$)	45
Şekil 4.1.1.4. Ti-TPA MOF tanelerine reaktör tipi ve yıkama tekniklerinin etkisini gösteren TGA eğrileri ($T_{reaksiyon} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{reaksiyon}=72$ saat, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$)	46
Şekil 4.1.1.5. Ti-TPA MOF tanelerine reaktör tipinin ve yıkama tekniklerinin etkisini gösteren SEM fotoğrafları a. Karıştırmalı reaktör - Oda sic. DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama b. Otoklav reaktör - Oda sic. DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama c. Karıştırmalı reaktör – Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama d. Otoklav reaktör – Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama e. Karıştırmalı reaktör – Sıcak DMF – Sokslet MeOH yıkama ($T_{reaksiyon}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{reaksiyon}=72$ saat, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$)	47
Şekil 4.1.1.6. Ti-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren FTIR spektrumları (Otoklav reaktör, $t_{reaksiyon}=72$ saat, Sıcak DMF–Karıştırmalı MeOH yıkama)	52

Şekil 4.1.1.7. Ti-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren XRD spektrumları (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, Sıcak DMF–Karıştırmalı MeOH yıkama)	52
Şekil 4.1.1.8. Ti-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren TGA eğrileri (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, Sıcak DMF–Karıştırmalı MeOH yıkama)	53
Şekil 4.1.1.9. Ti-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren SEM fotoğrafları a. $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$ - 120°C b. $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$ - 140°C c. $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$ - 60°C d. $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/8$ - 120°C e. $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/8$ – 140°C (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, Sıcak DMF–Karıştırmalı MeOH yıkama)	54
Şekil 4.1.1.10. Ti-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren FTIR spektrumları (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$, Sıcak DMF Karıştırmalı MeOH yıkama)	56
Şekil 4.1.1.11. Ti-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren XRD spektrumları (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$, Sıcak DMF Karıştırmalı MeOH yıkama)	57
Şekil 4.1.1.12. Ti-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren TGA sonuçları (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$, Sıcak DMF–Karıştırmalı MeOH yıkama)	58
Şekil 4.1.2.1. Zn-TPA MOF tanelerine reaktör ve yıkama etkisini gösteren FTIR spektrumları ($T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}} = 1.5$, $[\text{Zn}]=0.1$)	61
Şekil 4.1.2.2. Zn-TPA MOF tanelerine reaktör ve yıkama etkisini gösteren TGA sonuçları ($T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, $[\text{Zn}]=0.1$)	62
Şekil 4.1.2.3. Zn-TPA MOF tanelerine reaktör ve yıkama etkisini gösteren SEM fotoğrafları a. Karıştırmalı reaktör - Sıcak. DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama b. Otoklav reaktör - Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama c. Karıştırmalı reaktör – Oda sıc. DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama d. Karıştırmalı reaktör - Sıcak. DMF–Sokslet MeOH yıkama ($T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, $[\text{Zn}]=0.1$)	63
Şekil 4.1.2.4. Zn-TPA MOF tanelerine yıkama etkisini gösteren XRD spektrumları ($T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}}=1.5$, $[\text{Zn}]=0.1$)	65
Şekil 4.1.2.5. Zn-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren FTIR spektrumları (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	68

Şekil 4.1.2.6. Zn-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren XRD spektrumları (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	69
Şekil 4.1.2.7. Zn-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren TGA sonuçları (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	70
Şekil 4.1.2.8. Zn-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren SEM fotoğrafları a. $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$ -120°C b. $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}} = 1.5$ -140°C c. $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}}=1.5$ -160°C d. $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}}=3$ -120°C e. $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}}=3$ -140°C f. $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}} = 6$ -140°C (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	72
Şekil 4.1.2.9. Zn-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren FTIR spektrumları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=120^\circ\text{C}$, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}}=1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	74
Şekil 4.1.2.10. Zn-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren XRD spektrumları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=120^\circ\text{C}$, $n_{\text{Z}} / n_{\text{TPA}}=1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	75
Şekil 4.1.2.11. Zn-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi ve Zn konsantrasyon etkisini gösteren TGA sonuçları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^\circ\text{C}$, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}}=1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	75
Şekil 4.1.2.12. Zn-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresinin etkisini gösteren SEM fotoğrafları a. 24 saat b. 144 saat (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=120^\circ\text{C}$, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}}=1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	76
Şekil 4.1.2.13. Zn-TPA MOF tanelerine Zn^{+2} konsantrasyon etkisini gösteren FTIR spektrumları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=120^\circ\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması)	78
Şekil 4.1.2.14. Zn-TPA MOF tanelerine Zn^{+2} konsantrasyon etkisini gösteren XRD spektrumları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=120^\circ\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}}=1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması)	79
Şekil 4.1.2.15. Zn-TPA MOF tanelerine Zn^{+2} konsantrasyon etkisini gösteren TGA sonuçları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=120^\circ\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması)	80

Şekil 4.1.3.1: Schott şişe (CuTPA-F48-MSx-R50-C) (a) ve Parr reaktörde (CuTPAP48-MSx-R50-C) (b) sentezlenmiş Cu-TPA ların SEM fotoğrafları. (reaksiyon süresi: 48 saat; Metanol ile sokslet yıkama)	82
Şekil 4.1.3.2. Reaksiyon süresine bağlı olarak sentezlenen Cu-TPA MOF' larının FTIR soğurmalarındaki değişim.	83
Şekil 4.1.3.3. Reaktör tipi ve süresine bağlı olarak Cu-TPA MOF yapılarının ısıt ağırlık eğrilerinin değişimi	84
Şekil 4.1.3.4. 50°C de (F36-MSx-R50 (50°C)) (a) ve 110°C (F36-MSx-R50) (b) de sentezlenen Cu-TPA MOF' ların SEM fotoğrafları (Schott şişe de reaksiyon süresi: 36 saat; Metanol sokslet yıkama)	85
Şekil 4.1.3.5. 110°C (F36-MSx-R50) ve 50°C (F36-MSx-R50 (50°C))de sentezlenen Cu-TPA MOF' ların X ışınları kırınımı	86
Şekil 4.1.3.6. 110°C (CuTPA-F36-MSx-R50) ve 50°C (CuTPA-F36-MSx-R50 (50°C))de sentezlenen MOF' lar ile saf TPA ve DMF' nin FTIR soğurum eğrileri.	87
Şekil 4.1.3.7. Sentezlenen Cu-TPA MOF' larına yıkama çözücüsünün (DMF, metanol) etkisi FTIR spektrumu (schott şişesinde reaksiyon süresi: 36 saat; sokslet yöntemi ile yıkama; direkt 225°C ısıt aktivasyon (R225))	90
Şekil 4.1.3.8. Sentezlenen Cu-TPA MOF' ların ısıt aktivasyon metodu ve yıkama çözücüsüne bağlı olarak ısıt davranış eğrilerindeki değişim (schott şişe reaksiyon sıcaklığı 36 saat)	90
Şekil 4.1.3.9. 36 saat süre schott şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan Cu-TPA MOF' larının SEM fotoğrafları: CuTPA-F36-MSt-R225-C(a), CuTPA-F36-MSx-R225-C(b)	92
Şekil 4.1.3.10. 36 saat süre ile schott şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan MOF (Cu-TPA)' larının SEM fotoğraflarına aktivasyon sıcaklığının etkisi: CuTPA-F36-MSx-R50-C(a), CuTPA-F36-MSx-R225-C(b)	93
Şekil 4.1.3.11. 36 saat süre ile schott şişede sentezlenen, metanol ile yıkanan MOF (Cu-TPA)' larının ısıt ağırlık eğrilerine aktivasyon sıcaklığının etkisi	94
Şekil 3.1.3.12. 24 saat schott şişede sentezlenen Cu-TPA' nın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü	95
Şekil 4.1.4.1. Karıştırma süresinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren FTIR spektrumları ($T_{kri}= 220^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/su}= 1/0.5/80$)	98

Şekil 4.1.4.2. Karıştırma süresinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren XRD spektrumları ($T_{kri}= 220^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/su}= 1/0.5/80$)	99
Şekil 4.1.4.3. Karıştırma süresinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri ($T_{kri}= 220^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/su}= 1/0.5/80$)	100
Şekil 4.1.4.4. Farklı aktivasyon sıcaklıklarının Al-TPA örneklerine olan etkisini gösteren XRD spektrumları ($T_{kri}= 220^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$, yıkama=5defa su, $t_{akt}= 72s$)	105
Şekil 4.1.4.5. Farklı aktivasyon sıcaklıklarının Al-TPA örneklerine olan etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri ($T_{kri}= 220^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$, yıkama=5 defa su, $t_{akt}= 72s$)	106
Şekil 4.1.4.6. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren SEM görüntüleri $200^{\circ}C$ kristalizasyon sıcaklıkları (solvotermal sentez, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama=2D(ab)+1M(sx), $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)	108
Şekil 4.1.4.7. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerinin bağ yapısına olan etkisini gösteren FTIR spektrumu (solvotermal sentez, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama=2D(ab)+1M(sx), $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)	109
Şekil 4.1.4.8. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren XRD spektrumu (solvotermal sentez, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama=2D(ab)+1M(sx), $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)	110
Şekil 4.1.4.9. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri (solvotermal sentez, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama=2D(ab)+1M(sx), $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)	111
Şekil 4.1.4.10. Farklı çözücü kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren SEM görüntüleri a. DMF ve metanol ile yıkama b. Metanol ile yıkama (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130^{\circ}C(72s)$)	113
Şekil 4.1.4.11. Farklı çözücü kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin bağ yapısına olan etkisini gösteren FTIR spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130^{\circ}C(72s)$)	114
Şekil 4.1.4.12. Farklı çözücü kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren XRD spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130^{\circ}C(72s)$)	115

Şekil 4.1.4.13. Farklı çözücü kullanımının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130^{\circ}\text{C}(72\text{s})$)	116
Şekil 4.1.4.14. Farklı aktivasyon sıcaklığında sentezlenen Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren SEM görüntüleri 130°C aktivasyon sıcaklığı (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $2\text{D}(\text{ab})+1\text{M}(\text{sx})$, $t_{akt}=72\text{s}$)	118
Şekil 4.1.4.15. Farklı aktivasyon sıcaklığında sentezlenen Al-TPA örneklerinin bağ yapısına olan etkisini gösteren FTIR spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $2\text{D}(\text{ab})+1\text{M}(\text{sx})$, $t_{akt}=72\text{s}$)	119
Şekil 4.1.4.16. Farklı aktivasyon sıcaklığında sentezlenen Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren XRD spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $2\text{D}(\text{ab})+1\text{M}(\text{sx})$, $t_{akt}=72\text{s}$)	120
Şekil 4.1.4.17. Farklı aktivasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $2\text{D}(\text{ab})+1\text{M}(\text{sx})$, $t_{akt}=72\text{s}$)	121
Şekil 4.1.4.18. Aldrich TPA kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin bağ yapısını gösteren FTIR spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $1\text{M}(\text{sx})$, $t_{akt}=72\text{s}$)	123
Şekil 4.1.4.19. Aldrich TPA kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerine ait TGA eğrileri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $1\text{M}(\text{sx})$, $t_{akt}=72\text{s}$)	124
Şekil 4.1.4.20. Kirli TPA kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin bağ yapısını gösteren FTIR spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $1\text{M}(\text{sx})$, $t_{akt}=72\text{s}$)	125
Şekil 4.1.4.21. Aldrich TPA kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerine ait TGA eğrileri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $1\text{M}(\text{sx})$, $t_{akt}=72\text{s}$)	126
Şekil 4.3.1. Cu-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO_2 salınımı eğrilerine beslenen CO_2/H_2 gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	137
Şekil 4.3.2. Cu-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO_2 salınımı eğrilerine beslenen CO_2/H_2 gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	138

Şekil 4.3.3. Cu-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	141
Şekil 4.3.4. Cu-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	141
Şekil 4.3.5. Cu-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO ₂ salınımı eğrilerine beslenen CO ₂ /CH ₄ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	145
Şekil 4.3.6. Cu-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO ₂ salınımı eğrilerine beslenen CO ₂ /CH ₄ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	145
Şekil 4.3.7. Ti-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO ₂ salınımı eğrilerine beslenen CO ₂ /H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	147
Şekil 4.3.8. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO ₂ desorpsiyon eğrilerine beslenen helyum akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	147
Şekil 4.3.9. Ti-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO ₂ salınımı eğrilerine beslenen CO ₂ / H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	148
Şekil 4.3.10. Ti -TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	151
Şekil 4.3.11. Ti -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	151
Şekil 4.3.12. Ti -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CH ₄ salınımı eğrilerine beslenen CH ₄ /H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	154
Şekil 4.3.13. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO ₂ ve CH ₄ salınım eğrilerine beslenen CO ₂ /CH ₄ gaz karışımı hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar, düz çizgi –CO ₂ fraksiyonu, kesikli çizgi--CH ₄ fraksiyonu)	156
Şekil 4.3.14. Ti -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO ₂ salınımı eğrilerine beslenen CO ₂ /CH ₄ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	157
Şekil 4.3.15. Ti -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CH ₄ salınımı eğrilerine beslenen CO ₂ /CH ₄ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	157
Şekil 4.3.16. Zn -TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO ₂ salınımı eğrilerine beslenen CO ₂ /H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	160
Şekil 4.3.17. Zn -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO ₂ salınımı eğrilerine beslenen CO ₂ /H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	160

Şekil 4.3.18. Zn-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	163
Şekil 4.3.19. Zn-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H ₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)	163
Şekil 4.3.20. Al-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO ₂ ve CH ₄ mol fraksiyonları (CO ₂ /CH ₄ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)	169
Şekil 4.3.21. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH ₄ /H ₂ , CO ₂ /H ₂ ve CO/H ₂ beslemesiyle elde edilen CH ₄ ve CO ₂ ve CO salınım eğrileri	169
Şekil 4.3.22. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO ₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO ₂ /He saf bileşen besleme hızı: 20mL/dk)	174
Şekil 4.3.23. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/He saf bileşen besleme hızı: 20mL/dk)	175
Şekil 4.3.24. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CH ₄ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CH ₄ /He saf bileşen besleme hızı: 20mL/dk)	176
Şekil 4.3.25. Cu-TPA ile doldurulan beş farklı basınca yükseltilmiş kolona 20mL/dk akış hızındaki CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q _{ads}) kıyaslaması	177
Şekil 4.3.26. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle elde edilen CO ₂ , CO ve CH ₄ salınım eğrileri	179
Şekil 4.3.27. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında helyum süpürücü gaz beslenmesiyle elde edilen CH ₄ ve CO ₂ ve CO desorpsiyon eğrileri	179
Şekil 4.3.28. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle elde edilen CO ₂ , CO ve CH ₄ salınım eğrileri	182
Şekil 4.3.29. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle elde edilen CO ₂ , CO ve CH ₄ salınım eğrileri	184

TABLolar LİSTESİ	Sayfa No.
Tablo 2.1. Hidrojen üretimi sonucu elde edilen gaz karışımı yüzdeleri	3
Tablo 2.1.1. Metal organik ağ yapılarının sentezlenmesinde kullanılan metaller, ligandlar ve yapısal özellikleri	4
Tablo 2.1.2. Çeşitli metal iyonların organik bağlayıcılara tutunmasıyla oluşan 3 boyutlu MOF yapıları ve yapısal özellikleri (Nandasiri vd., 2015)	6
Tablo 2.1.3. Literatürde yer alan Al-TPA MOF sentez çalışmaları	7
Tablo 2.1.4. Literatürde yer alan Ti-TPA MOF sentezi çalışmalarının özeti	9
Tablo 2.1.5. Literatürde yer alan Zn-TPA MOF sentezi çalışmalarının özeti	10
Tablo 2.2.1. Literatürde yer alan ZLC çalışmaları	15
Tablo 3.1.1. MOF' ların üretimde kullanılan kimyasalların özellikleri	19
Tablo 3.3.1. Ti-TPA MOF üretiminde incelenen parametreler	23
Tablo 3.3.2. Zn-TPA MOF üretiminde incelenen parametreler	24
Tablo 3.3.3. Cu-TPA sentez koşulları ve kodlamalar*	28
Tablo 3.3.4. Al-TPA sentezinde kullanılan yöntem ve incelenen parametreler	34
Tablo 3.6.1. Dolgulu kolon karakteristiği ve kolona doldurulan Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA, Al-TPA ve zeolit 13-X özellikleri	39
Tablo 4.1.1.1. Farklı reaktör sistemleri kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları	42
Tablo 4.1.1.2. Reaktör tipinin Ti-TPA MOF tanelerinin yüzey özelliklerine etkisi ($T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$, Karıştırmalı MeOH–Sıcak DMF)	48
Tablo 4.1.1.3. Farklı yıkama teknikleri kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları	48
Tablo 4.1.1.4. Ti-TPA MOF tanelerinin yüzey özelliklerine yıkama tekniğinin etkisi (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$)	50

Tablo 4.1.1.5. Ti-TPA MOF tanelerine yıkama tekniğinin etkisini gösteren yasak bant enerji değerleri (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}} = 1/2$)	50
Tablo 4.1.1.6. Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve Ti/TPA mol oranları kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları	51
Tablo 4.1.1.7. Ti-TPA MOF tanelerinin yüzey özelliklerine sıcaklık ve mol oranı etkisi (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, Sıcak DMF–Karıştırmalı MeOH yıkama)	55
Tablo 4.1.1.8. Farklı reaksiyon süreleri kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları	56
Tablo 4.1.1.9. Ti-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren yüzey özellikleri (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$, Sıcak DMF–Karıştırmalı MeOH yıkama)	59
Tablo 4.1.2.1. Farklı reaktör sistemleri kullanılarak gerçekleştirilen Zn-TPA MOF üretimlerinin reaksiyon koşulları	60
Tablo 4.1.2.2. Farklı yıkama teknikleri kullanılarak gerçekleştirilen Zn-TPA MOF üretimlerinin reaksiyon koşulları	64
Tablo 4.1.2.3. Zn-TPA MOF tanelerine yıkama etkisini gösteren yüzey özellikleri (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}}=1.5$, Sıcak DMF yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	66
Tablo 4.1.2.4. Zn-TPA MOF tanelerine yıkama etkisini gösteren yasak bant enerji değerleri (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}}=1.5$, Sıcak DMF yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	67
Tablo 4.1.2.5. Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve Zn/TPA mol oranları kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları	67
Tablo 4.1.2.6. Zn-TPA MOF tanelerine $n_{\text{Zn}}/n_{\text{TPA}}$ mol oranı etkisini gösteren yüzey özellikleri (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}}=20^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}}=72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)	73
Tablo 4.1.2.7. Farklı reaksiyon süreleri kullanılarak gerçekleştirilen Zn-TPA MOF üretimlerinin reaksiyon koşulları	73
Tablo 4.1.2.8. Farklı Zn^{+2} derişimleri kullanılarak gerçekleştirilen Zn-TPA MOF üretimlerinin reaksiyon koşulları	77

Tablo 4.1.2.9. Zn-TPA MOF tanelerine Zn ⁺² derişimleri etkisini gösteren yüzey özellikleri (Otoklav reaktör, T _{reaksiyon} =120°C, t _{reaksiyon} =72 saat, n _{Zn} /n _{TPA} =1.5, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması)	80
Tablo 4.1.3.1. Yüzey özellikleri ve kimyasal analiz	84
Tablo 4.1.3.2. 36 saat schott şişede sentezlenen Cu-TPA MOF' larının açıklamaları ve BET yüzey alanları	85
Tablo 4.1.3.3. 168 ve 240 saatte, schott şişede, oda sıcaklığında sentezlenen CuTPA MOF' larının açıklamaları ve BET yüzey alanları.	88
Tablo 4.1.3.4. 36, 48 ve 168 saat schott şişede sentezlenen Cu-TPA MOF' larının açıklamaları ve BET yüzey alanları	89
Tablo 4.1.3.5. 36 saat schott şişede sentezlenen Cu-TPA MOF' larının yüzey özellikleri ve kimyasal bileşimi	91
Tablo 4.1.3.6. 36 saat süre ile schott şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan Cu-TPA MOF' larının yüzey alanları ve kimyasal analiz sonuçları	92
Tablo 4.1.3.7. 36 saat süre ile schott şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan MOF (Cu-TPA)' larının yüzey alanı ve kimyasal bileşimine aktivasyon sıcaklığının etkisi.	95
Tablo 4.1.4.1. Ön karıştırma süreler uygulanarak gerçekleştirilen sentez koşulları	96
Tablo 4.1.4.2. Karıştırma süresinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey özellikleri (T _{kri} = 220°C, t _{kri} =72sa, n _{Al/TPA/su} = 1/0.5/80)	100
Tablo 4.1.4.3. Farklı yıkama sayısı uygulanıp farklı pH değerleri elde edilerek gerçekleştirilen sentez koşulları	101
Tablo 4.1.4.4. Yıkama sayısının ve pH değerinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey özellikleri (T _{kri} = 220 °C t _{kri} =72sa, n _{Al/TPA/su} = 1/0.5/80)	102
Tablo 4.1.4.5. Kullanılan farklı çözücü ve yıkama basamaklarının uygulandığı sentez koşulları* s= su, d= dmf, ab= otoklav, m= metanol, sx= sokslet, st= karıştırmalı yıkama	103
Tablo 4.1.4.6. Çözücü seçimi ve yıkama basamaklarının Al-TPA ürünlerine etkisini gösteren yüzey alanı sonuçları (T _{kri} = 220°C, t _{kri} =72sa, n _{Al/TPA/su} =1/0.5/80)	104

Tablo 4.1.4.7. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında sentezlenen ürünlerin deney koşulları	104
Tablo 4.1.4.8. Aktivasyon sıcaklıklarının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey özellikleri ($T_{kri}=220\text{ °C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$, yıkama=5defa su, $t_{akt}=72\text{s}$)	107
Tablo 4.1.4.9. Farklı kristalizasyon sıcaklığı uygulanarak gerçekleştirilen sentez koşulları	107
Tablo 4.1.4.10. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey alanı sonuçları (solvotermal sentez, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama=2D(ab) +1M(sx), $T_{akt}=200\text{°C}(72\text{s})$)	112
Tablo 4.1.4.11. Farklı kristalizasyon sıcaklığı uygulanarak gerçekleştirilen sentez koşulları	112
Tablo 4.1.4.12. Farklı çözücü kullanımının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey özellikleri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130\text{°C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130\text{°C}(72\text{s})$)	117
Tablo 4.1.4.13. Farklı aktivasyon sıcaklığı uygulanarak gerçekleştirilen sentez koşulları	118
Tablo 4.1.4.14. Farklı aktivasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey alanı sonuçları (solvotermal sentez, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama=2D(ab)+1M(sx), $T_{akt}=200\text{°C}(72\text{s})$)	122
Tablo 4.2.1. Adsorban gazların termofiziksel özellikleri	128
Tablo 4.2.2. CO_2 , CH_4 , H_2 ve CO gazlarının Al-TPA üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler ($F=100\text{ mL/dk}$, % 10 adsorption gazı, $V_s=5e^{-3}\text{ cm}^3$)	129
Tablo 4.2.3. CO_2 , CH_4 , H_2 ve CO gazlarının Zn-TPA üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler ($F=100\text{ mL/dk}$, % 10 adsorpsiyon gazı, $g_s=2.095$; $V_s=5.25e^{-4}$)	130
Tablo 4.2.4. CO_2 , CH_4 , H_2 ve CO gazlarının Ti-TPA üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler ($F=100\text{ mL/dk}$, % 10 adsorpsiyon gazı, $g_s=1.4371\text{ cm}^3/\text{g}$, $V_s=7.65e^{-4}$)	131
Tablo 4.2.5. CO_2 , CH_4 , H_2 ve CO gazlarının Cu-TPA üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler ($F=100\text{ mL/dk}$, % 10 adsorpsiyon gazı, $g_s=0.35\text{cm}^3/\text{g}$, $V_s=3.14\text{cm}^3$)	132

Tablo 4.3.1 Ticari zeolit 13X üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi	133
Tablo 4.3.2 Sentezlenen Cu-TPA üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi	134
Tablo 4.3.3. Sentezlenen Ti-TPA üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi	134
Tablo 4.3.4. Sentezlenen Zn-TPA üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi	135
Tablo 4.3.5. Sentezlenen Al-TPA üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi	135
Tablo 4.3.5. Zeolite-13X ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /H ₂ besleme hızında elde edilen adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ile adsorplanan CO ₂ miktarları (q_{ads}).	136
Tablo 4.3.6. Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /H ₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO ₂ miktarları (q_{ads})	139
Tablo 4.3.7. Zeolite-13X ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /H ₂ besleme hızında adsorplanan CO ₂ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması	140
Tablo 4.3.8. Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO/H ₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO miktarları (q_{ads}).	142
Tablo 4.3.9. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO ₂ /H ₂ ve CO/H ₂ gaz karışımlarının üç farklı kolon basıncı ve üç farklı akış hızında adsorplanan CO ₂ ve CO miktarları (q_{ads}) kıyaslaması	143
Tablo 4.3.10. Cu-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH ₄ /H ₂ beslemesiyle elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CH ₄ miktarı (q_{ads})	144
Tablo 4.3.11. Cu-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH ₄ /H ₂ , CO ₂ /H ₂ ve CO/H ₂ beslemesiyle adsorplanan CH ₄ ve CO ₂ ve CO miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması	144

Tablo 4.3.12. Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /CH ₄ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO ₂ miktarları (q_{ads}).	146
Tablo 4.3.13. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /H ₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ve bu sürelerin Cu-TPA ile doldurulan kolondan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması	149
Tablo 4.3.14. Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /H ₂ besleme hızında adsorplanan CO ₂ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması	150
Tablo 4.3.15. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO/H ₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO miktarları (q_{ads})	152
Tablo 4.3.16. Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO/H ₂ besleme hızında adsorplanan CO miktarları (q_{ads}) kıyaslaması	153
Tablo 4.3.17. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı akış hızında adsorplanan CO ve CO ₂ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması	153
Tablo 4.3.18. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CH ₄ /H ₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CH ₄ miktarları (q_{ads}).	155
Tablo 4.3.19. Ti-TPA ile doldurulan kolonda 20mL/dk hızında CH ₄ /H ₂ , CO ₂ /H ₂ ve CO/H ₂ beslemesiyle adsorplanan CH ₄ ve CO ₂ ve CO miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması	155
Tablo 4.3.20. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /CH ₄ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO ₂ miktarları (q_{ads}).	158

Tablo 4.3.21. Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /CH ₄ besleme hızında adsorplanan CO ₂ miktarları (q _{ads}) kıyaslaması	159
Tablo 4.3.22. Zn-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /H ₂ besleme hızında elde edilen salıverme (t _{breakthrough}), adsorpsiyon (t _{ads}), desorpsiyon (t _{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z _a) ile adsorplanan CO ₂ miktarları (q _{ads})	161
Tablo 4.3.23. Zn-TPA, Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonlarda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /H ₂ besleme hızında adsorplanan CO ₂ miktarları (q _{ads}) kıyaslaması	162
Tablo 4.3.24. Zn-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO ₂ /H ₂ besleme hızında elde edilen salıverme (t _{breakthrough}), adsorpsiyon (t _{ads}), desorpsiyon (t _{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z _a) ile adsorplanan CO miktarları (q _{ads})	164
Tablo 4.3.25. Zn-TPA, Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO/ H ₂ besleme hızında adsorplanan CO miktarları (q _{ads}) kıyaslaması	165
Tablo 4.3.26. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH ₄ /H ₂ beslemesiyle elde edilen salıverme (t _{breakthrough}), adsorpsiyon (t _{ads}), desorpsiyon (t _{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z _a) ile adsorplanan CH ₄ miktarı (q _{ads})	166
Tablo 4.3.27. Zn-TPA, Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonlarda 20mL/dk hızında CH ₄ /H ₂ beslemesiyle adsorplanan CH ₄ miktarları (q _{ads}) kıyaslaması	166
Tablo 4.3.28. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO ₂ /CH ₄ beslemesiyle elde edilen salıverme (t _{breakthrough}), adsorpsiyon (t _{ads}), desorpsiyon (t _{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z _a) ile adsorplanan CO ₂ (q _{ads})	167
Tablo 4.3.29. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO ₂ /CH ₄ ve CO ₂ /H ₂ karışımları beslenmesi durumlarında adsorplanan CO ₂ miktarları (q _{ads}) kıyaslaması	168
Tablo 4.3.30. Çalışılan gazların bazı moleküler özellikleri	168

Tablo 4.3.31. Al-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO ₂ /H ₂ , CO/H ₂ , CH ₄ /H ₂ ve CO ₂ /CH ₄ beslemesiyle elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q_{ads})	170
Tablo 4.3.32. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO ₂ /H ₂ , CO/H ₂ ve CH ₄ /H ₂ , beslemesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması	170
Tablo 4.3.33. Sentezlenen Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a kolonlara 20mL/dk akış hızında CO ₂ /H ₂ , CO/H ₂ ve CH ₄ /H ₂ ve CO ₂ /CH ₄ ikili gaz karışımlarının beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarlarının kıyaslaması (q_{ads})	172
Tablo 4.3.34. Proje kapsamında sentezlenen Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA MOF' ların bazı yapısal karakteristikleri	172
Tablo 4.3.35. Cu-TPA ile doldurulan kolonda beş farklı kolon basıncında ve 20mL/dk CO ₂ /He besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO ₂ miktarları (q_{ads}).	174
Tablo 4.3.36. Cu-TPA ile doldurulan kolonda beş farklı kolon basıncında ve 20mL/dk CO/He besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO miktarları (q_{ads}).	176
Tablo 4.3.37. Cu-TPA ile doldurulan kolonda beş farklı kolon basıncında ve 20mL/dk CH ₄ /He besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CH ₄ miktarları (q_{ads}).	177
Tablo 4.3.38. Cu-TPA ile doldurulan beş farklı basınca çıkarılmış kolona 20mL/dk hızındaki CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması	178
Tablo 4.3.39. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q_{ads})	180

Tablo 4.3.40. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle ve 20mL/dk hızında CO ₂ /H ₂ , CO/H ₂ ve CH ₄ /H ₂ ikili gaz karışımlarının beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q _{ads}).	181
Tablo 4.3.41. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle edilen salıverme (t _{breakthrough}), adsorpsiyon (t _{ads}), desorpsiyon (t _{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z _a) ile adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q _{ads}).	182
Tablo 4.3.42. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle ve 20mL/dk hızında CO ₂ /H ₂ , CO/H ₂ ve CH ₄ /H ₂ ikili gaz karışımlarının beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q _{ads}).	183
Tablo 4.3.43. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle edilen salıverme (t _{breakthrough}), adsorpsiyon (t _{ads}), desorpsiyon (t _{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z _a) ile adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q _{ads}).	185
Tablo 4.3.44. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO ₂ /He ve CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle ve 20mL/dk hızında CO ₂ /H ₂ , CO/H ₂ ve CH ₄ /H ₂ ikili gaz karışımlarının beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q _{ads})	186
Tablo 4.3.45. Sentezlenen Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a kolonlara 20mL/dk akış hızında CO ₂ /He, CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarlarının kıyaslaması (q _{ads})	187
Tablo 4.3.46. Cu-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO ₂ /He, CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q _{ads}) ile seçicilik kıyaslaması	188
Tablo 4.3.47. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO ₂ /He, CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q _{ads}) ile seçicilik kıyaslaması	189
Tablo 4.3.48. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO ₂ /He, CO/He ve CH ₄ /He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO ₂ , CO ve CH ₄ miktarları (q _{ads}) ile seçicilik kıyaslaması	189

Tablo 4.3.49. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO₂/He, CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslemesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

190

ÖZET

Bu projede metal organik ağ yapısına sahip çinko, titan, alüminyum ve bakır temelli tereftalatlar (sırası ile Zn-TPA, Al-TPA, Ti-TPA ve Al-TPA) başarı ile sentezlenmiştir. Karakterizasyon yöntemlerinden XRD ve yüzey alanı ölçümü sonuçlarının belirleyici olduğu MOF sentezinde, kristalizasyon basamağında Metal+TPA/çözücü veya Metal/TPA oranının, yıkama basamağında ise DMF' nin gözeneklerde kalan TPA' nın uzaklaştırılmasında etkili olduğu, DMF' nin de MetOH ile yapıdan uzaklaştırılabileceği sonucuna varılmıştır. Sentezlenen MOF' lardan en yüksek yüzey alanına sahip MOF seçilerek CO₂, CO, H₂ ve CH₄ gazlarının tekli ve ikili adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. ZLC (zero lenght column) tekniği kullanılarak 34°C, 70°C ve 100°C çalışma sıcaklıklarında belirlenen CO₂, CO, H₂ ve CH₄ gazlarının difüzyon zaman sabitleri sıcaklıkla artarken Henry katsayıları düşmüştür. CO gazının seçilen MOF örnekleri üzerinde en yüksek Henry katsayısına ve adsorpsiyon ısısına (-13 kJ/mol) sahip olduğu görülmüştür. En küçük molekül olan H₂ ise en yüksek difüzyon zaman sabitine sahiptir. Hidrojence zengin metan reformer çıkış gazının içeriğinde bulunan CO₂, CO ve CH₄ bileşenlerinin dolgulu kolonda eş molar CO₂/H₂, CO/H₂, CH₄/H₂ ve CO₂/CH₄ ikili gaz karışımları ve Helyum gazının taşıyıcı olduğu saf bileşenlerinin adsorpsiyon çalışmalarından oluşmaktadır. Gazların dolgulu kolon salıverme eğrileri 1, 5, ve 10 bar basınçlarda değişen akış hızlarında (10 mL/dk 20 mL/dk ve 30 mL/dk) elde edilmiştir. Kolon basıncı ve gaz akış hızı arttıkça Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA MOF yapıları tarafından adsorplanan gaz miktarlarının arttığı gözlenmiştir. Tamamlanan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon sistemine dayalı gaz ayırma/saflaştırma süreçlerinin iyileştirilmesinde ve geliştirilmesinde önemli faktörlerden olan adsorplanan madde miktarı ile seçicilik katsayıları hesaplanmıştır. En yüksek yüzey alanına (1270 m²/g) ve mikro gözenek hacmine (0.68 cm³/g) sahip Al-TPA' nın en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu; CO₂ gazının en fazla tutulan bileşen (3.36 mmol/g Al-TPA) iken H₂ gazı sentezlenen MOF yapıları tarafından tutulmadığı olduğu sonucuna varılmıştır. Kolon basıncı ve akış hızı arttıkça seçicilik artmakla beraber basıncın gaz seçiciliğinde daha önemli olduğu gözlenmiştir. Bu proje kapsamında başarı ile sentezlenen MOF yapılarının, CO₂ gazını seçimli olarak adsorplarken H₂ gazını adsorplamaması, metan reformer çıkış gazının saflaştırılmasında kullanımı umut vaat etmektedir.

ABSTRACT

Zinc, aluminum, titanium and copper based metal organic frameworks (Zn-TPA, Al-TPA, Ti-TPA and Cu-TPA) were synthesized. XRD and surface area measurement are predictive methods in MOF synthesis. Metal+TPA/solvent ratio, metal/TPA ratio and removal of terephthalic acid from structure with DMF, exchange of MeOH with DMF are effective parameters in crystallization and in washing steps, respectively. Synthesized MOF with highest surface area were selected as adsorbent for CO₂, CO, H₂ ve CH₄ pure component and binary mixture adsorption. With ZLC technique performed in the range of 34°C-100°C and it was observed that gas diffusion rate constants were increased while Henry's constant increased with temperature. CO gases has highest Henry's constant and heat of adsorption (-13 kJ/mol). The smallest molecule H₂ has highest diffusion rate constant ($\approx 1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). MOF packed column performance to adsorb hydrogen rich reformer off gas components (pure and binary) were studied at 1, 5 and 10 bars with various gas flow rate (10 mL/dk 20 mL/dk and 30 mL/dk). From breakthrough curves gas adsorption capacity and the selectivity of the metal based MOFs (Zn-TPA, Al-TPA, Ti-TPA and Cu-TPA) were calculated. The amount adsorbed was increased with column pressure and gas flow rates. It was conclude that Al-TPA which has the highest surface area (1270 m²/g) with micropore volume of 0.68 cm³/g among the adsorbents has the highest adsorption capacity; and CO₂ is the most adsorptive (3.36 mmol/g Al-TPA) and H₂ is the least one among the adsorptive gases. Even the gas flow rate is also important, column pressure is the most important parameter in the selective adsorption.

In this project, successfully synthesized MOFs can adsorb CO₂ selectively and promises for purification of methane reformer off gas.

1. GİRİŞ

Geleceğin temiz enerji kaynağı olan hidrojenin yaygın olarak kullanılabilmesi, yakıt pillerine dayalı teknolojilerin geliştirilmesine bağlıdır. Yakıt pilleri vasıtası ile elektrik üretimi sırasında yüksek saflıkta hidrojene ($H_2 > 99.99\%$) ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen gazı metan, etanol, metanol ve biyo kütlelerin hava ve /veya buhar ile reaksiyonu sonucunda üretilebilir. Metanın (CH_4) reformasyon işlemi ise hidrojen üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak reformer çıkış gazı $70-80\% H_2$, $15-25\% CO_2$, $3-6\% CH_4$, $1-3\% CO$ içermesi nedeni ile yakıt pillerinde kullanılmadan önce saflaştırılması gerekmektedir. Gazlardaki safsızlıkların giderilmesi amacıyla çeşitli yöntemler (adsorpsiyon, kriyojenik damıtma yöntemleri gibi) mevcut olmasına rağmen basınç sıyırma işlemi (PSA) teknolojisi, gözenekli adsorbentın tekrar tekrar kullanılabilmesi, düşük enerji gereksinimi ve düşük yatırım maliyeti nedeni ile ilgi kazanmıştır. PSA yüksek basınçlarda gözenekli katılarda istenen gazın tercihen adsorplanmasını temel alır. Adsorpsiyon ile gaz ayırma teknikleri geliştikçe, bu sistemlerin verimliliği ile doğrudan ilgili olan yüksek basınçta ölçümler ve korelasyonlar daha önemli olmuştur. Gazın adsorpsiyon dengesi ve kinetiği verileri gaz ayırma sistemlerinin tasarımı ve geliştirilmesi için temeldir. PSA sistemlerindeki yüksek basınç dolgulu kolonlarında kullanılacak adsorbentlerin, reformer çıkış gazındaki en büyük safsızlık olan CO_2 gazı adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalıdır.

Bu projede reformer çıkış gazının adsorpsiyon yöntemi ile saflaştırılması amaçlanmıştır. Reformer çıkış gazının içindeki en büyük safsızlık olan CO_2 gazının karışımdaki diğer gazlara göre seçimli olarak adsorplayan bir adsorbentın geliştirilmesi amacıyla, bağlayıcı olarak tereftalik asit ve metal olarak alüminyum, bakır, çinko ve titanın kullandığı metal organik ağ yapıları (MOF) geliştirilmiştir.

Reformer çıkış gazının saflaştırılmasında kullanılan ve adsorpsiyonu temel alan sistemlerin (PSA, TSA ve VSA gibi) anahtar bileşeni adsorbent dolgulu kolondur. Basınç özellikle MOF ların adsorpsiyonunu etki eden en önemli faktörlerden birisidir.

Proje kapsamında sentezlenen bakır telefitalat (Cu-TPA), titanyum telefitalat (Ti-TPA), çinko telefitalat (Zn-TPA) ve alüminyum telefitalat (Al-TPA) yapıları üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları laboratuvarımızda bulunan el-yapımı sistemimizde yürütülmüştür. Ayrıca alternatif yöntemler ile karşılaştırıldığında ucuz bir yöntem olan ZLC metodu kullanılarak metan reformer çıkış gazlarının (H_2 , CO_2 , CH_4 , CO) difüzyon zaman sabitleri, Henry katsayıları ve adsorpsiyon ısıları belirlenmiştir. Hidrojence zengin metan reformer çıkış gazının içeriğinde bulunan CO_2 , CO ve CH_4 bileşenlerinin adsorpsiyon çalışmaları iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım eş molar CO_2/H_2 , CO/H_2 , CH_4/H_2 ve CO_2/CH_4 ikili gaz

karışım sistemlerinin; ikinci kısım ise CO₂/He, CO/He ve CH₄/He saf bileşen akımlarının sentezlenen MOF yapıları ile doldurulmuş kolonlara beslenmesiyle elde edilmiş sonuçları kapsamaktadır. Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA dolgulu kolonlar üzerindeki ikili gaz karışım sistemlerinin adsorpsiyon dinamiklerini incelemek amacıyla kolonlar 1 bar, 5 bar ve 10 bar'lık basınçlara yükseltilmiş ve 10mL/dk, 20mL/dk ve 30mL/dk akış hızındaki CO/H₂, CH₄/H₂ ve CO₂/CH₄ karışımlar kolona beslenmiştir. Ayrıca, MOF yapıları ile doldurulmuş ve 1bar, 3 bar, 5 bar, 8 bar ve 10 bar'lık basınçlara yükseltilmiş kolonlardan 20 mL/dk hızındaki CO₂/He, CO/He ve CH₄/He saf bileşen akımları geçirilerek CO₂, CO ve CH₄ saf bileşen salınım eğrileri elde edilmiştir. Tamamlanan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon sistemine dayalı gaz ayırma/saflaştırma süreçlerinin iyileştirilmesinde ve geliştirilmesinde önemli faktörlerden olan adsorplanan madde miktarı ile seçicilik katsayıları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarındaki akış hızı ve basınç ile sentezlenen Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA absorbanlarının yüzey alanı, mikro-gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapının yanı sıra, adsorplanan bileşenlerin polarizabilitesi, kuadropol momenti ve kinetik çapı gibi moleküler özelliklerinin adsorplanan madde miktarlarına ve seçicilik katsayılarına olan etkileri tartışılmıştır.

Bu projede temiz enerji için akıllı ve ucuz malzemeler üretilmesi ve test edilmiştir. Metal organik ağ yapılarının sentezlenmesi, bu yapıların adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi ve dolgulu kolonda metan reformer çıkış gazının saflaştırılması amacı ile kullanılması bu projenin konusunu teşkil etmektedir

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Hidrojen, yakıt pillerinin keşfi ile geleceğin temiz enerji kaynağı olarak görülmektedir. Metan (Sırcar vd., 2000), metanol (Lin vd., 2001) veya etanolün (Diagne vd., 2002) buhar ve/veya hava ile reformasyonu sonucu oluşan bir seri reaksiyon ile hidrojen gazı ile zengin sentetik gaz elde edilmektedir (Tablo 2.1). Hidrojenin büyük bir kısmı metanın su buharı ile reformasyonu sonucu üretilmektedir. Metandan üretilen sentetik gaz H₂, CO, CO₂ ve CH₄ karışımı olup reformer çıkış gazı olarak adlandırılmaktadır. Hidrojen, üretilen reformer çıkış gazından ayrılmaz ise Polimer elektrolit membran (PEM) kullanılan yakıt pillerine zarar vermesi kaçınılmazdır (Lyuke vd., 2000).

Tablo 2.1. Hidrojen üretimi sonucu elde edilen gaz karışımı yüzdeleri

Kaynak	Reformer çıkış gazı bileşimi (%)				Kaynak
	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	
Metan	70-80	15-25	3-6	1-3	Sırcar vd., 2000
Metanol	75	20	-	5	Lin vd., 2001
Etanol	69.1-70.3	19.1-20.9	6-8.5	1.5-3.5	Diagne vd., 2002

Literatürdeki çalışmalar PEM kullanan yakıt pilleri için yeterli saflıkta (99%) hidrojen elde edilmesi için katalizör geliştirilmesine yoğunlaşmış durumdadır. Bu projede ise hidrojen ile zengin metan reformer çıkış gazının saflaştırılarak yeni adsorban sistemlerinin geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır.

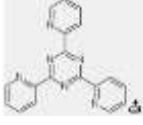
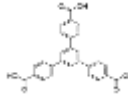
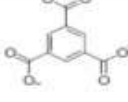
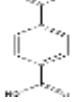
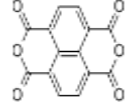
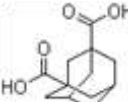
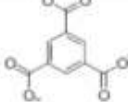
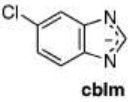
2.1 Metal Organik Ağ Yapıları

Metal organik ağ yapıları, metal (Yb, Er, Zn, Al, Co, Cu, Mn, Mg, Cd) kümeler ile bağlayıcı görevini yapan ligandların reaksiyonu sonucu oluşur. Her metal iyonu birden fazla ligand ile bağ yaparak mikro-gözenekli MOF yapılarını oluşturur. Bu yapılar moleküler boyuttaki bal peteklerine benzemektedir. MOF' ların gözenek boyutları, gözenek hacimleri ve yüzey alanları organik bağlayıcıların ve metallerin seçimi ile ayarlanabilir.

Metal organik ağ yapılarının oluşturulmasındaki genel strateji uygun inorganik yapı bloklarının (metal iyonu kaynaklarının) ve organik bağlayıcıların seçimine dayanmaktadır. Metal kaynaklarının organik bağlayıcılar ile olan koordinasyonları yapısal özellikleri birbirinden farklı olan MOF yapılarının oluşmasına imkan vermektedir. Tablo 2.1.1.' den görüleceği üzere farklı metal kaynaklarının ve organik bağlayıcıların kullanılması ile çok

çeşitli yapısal özelliklere sahip (gözenek boyutu, gözenek hacmi vb.) MOF' ların oluşturulması mümkündür.

Tablo 2.1.1. Metal organik ağ yapılarının sentezlenmesinde kullanılan metaller, ligandlar ve yapısal özellikleri

Metal organik ağ yapıları	Gözenek boyutu (Å)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Metal	Bağlayıcı(Ligand)		Kaynak
				İsim	Şekil	
PCN-17	3,5	0,37	Yb(NO₃)	H ₃ TATB: 4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate		Ma vd., 2008
MOF 177	7.1-7,8	1,31	Zn(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O	H ₃ BTB		Li vd., 2007
CuBTC	10.8-11.8	1,96	CuNO ₃ (2.5H ₂ O)	H ₃ BTC: Trimesic acid		Yazaydın vd., 2009
MIL 53	8-9	1,07	Al(NO ₃) ₃ 9 H ₂ O	H ₂ BDC: terephthalic acid		Bourrelly vd., 2005
MIL-100	4,4	0,2	Cr(NO ₃) ₃ 9 H ₂ O	C ₁₀ H ₄ (CO ₂ H) ₄ : naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid		Surble vd., 2006
PCN-13	3,5	0,3	Zn(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O	H ₂ ADC: 1,3-adamantanedicarboxylic acid		Ma vd., 2007
MIL-96	2,5-3,5	0,32	Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O:	H ₃ BTC: 1,3,5-benzenetricarboxylic acid		Loiseau vd., 2006
ZIF-95	3,65	0,59	Zn(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O	cbIM: (C ₇ H ₅ N ₂ Cl) 5-chlorobenzimidazole		Wang vd., 2008

Farklı metal ve organik bağlayıcıların koordinasyonları sayesinde oluşturulan MOF yapıları, farklı yapısal özellikleri sayesinde çok çeşitli alanlarda kullanıma olanak sağlar. Tablo 2.1.2.' de yer aldığı gibi, MOF-5, ZIF-8, MOF-177 yapıları çinko, UIO-66 yapısı zirkonyum, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ yapısı bakır ve MIL-101(Cr) yapısı ise krom temelli olup, farklı 3 boyutlu kristal yapılarına ve zengin kullanım alanlarına sahiplerdir.

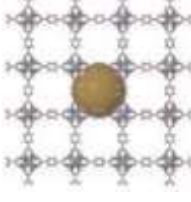

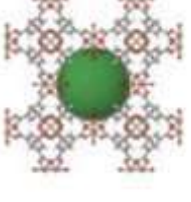



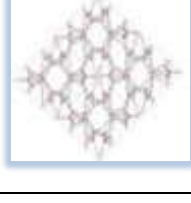
Literatürde, geçiş elementlerinin metal kaynağı olarak kullanıldığı metal organik ağ yapılarının sentez çalışmalarına sıklıkla yer verilmiştir. MOF yapıları seçimli gaz ayırma işleminden (Morris ve Wheatley, 2008), ışıltamaya (*lüminesans*) duyarlı işlemlere ((Lu vd., 2011; Sun vd., 2013), boyut ve şekil seçici katalizörden (Arnanz vd., 2012) ilaç taşınımına (Lucena vd., 2013) kadar bir çok alanda kullanım potansiyeli bulunduğu görülmüştür.

Bu projede metal olarak bakır, alüminyum, titan veya çinko, ligand olarak tereftalik asitin kullanıldığı metal organik ağ yapıları sentezlenmiştir. Cueto vd. (1991) bakır temelli karboksilat yapısını, iletkenlik ve manyetik duyarlılıklarını incelemek amacıyla sentezlerken, yüksek yüzey alanlı bakır telefitalat yapısı ilk kez Mori vd. (1997) tarafından sentezlenerek, adsorplama kapasitesi incelenmiştir. Mori vd. (2005) ve Carson vd. (2009) farklı Cu-TPA sentez basamakları uygulayarak yüksek yüzey alanlı ($625 \text{ m}^2/\text{g}$) bakır telefitalat sentezlemeyi başarmışlardır. Proje kapsamında, bakır temelli metal organik ağ yapısının (Cu-TPA) sentezinde Carson vd. (2009) ve Carson vd. (2014) tarafından önerilen basamaklar uygulanmıştır.

Literatürde Alüminyum temelli MOF yapılar, çözücü olarak sırasıyla H_2O ve $((\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ (N,N dimetil formamid, DMF) 'in kullanıldığı hidrotermal ve solvotermal metodlarla sentezlenmiştir. Sentez metodları farklı metal kaynakları ve bağlayıcılar ile yürütülmüştür (Tablo 2.1.3).

Hidrotermal sentez metodu ilk olarak Loiseau tarafından 2004 yılında öne sürülmüştür (Loiseau vd., 2004). Alüminyum kaynağı olarak Alüminyum klorür heksahidrat ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve bağlayıcı olarak 2-aminotereftalik asit ($\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$)'in kullanıldığı hidrotermal metodla da kullanılmıştır

Tablo 2.1.2. Çeşitli metal iyonların organik bağlayıcılara tutunmasıyla oluşan 3 boyutlu MOF yapıları ve yapısal özellikleri (Nandasiri vd., 2015)

MOF Türü	Kristal Yapı	Metal Kaynağı	Organik Bağlayıcı	Kullanım Alanları
MOF-5		$[Zn_4O]^{6+}$	1,4-benzen dikarboksilat (BDC)	Hidrojen depolama, metan adsorpsiyonu ve VOC hassasiyeti
UIO-66		$Zr_6O_4(OH)_4$	1,4-benzen dikarboksilat BDC	CO ₂ adsorpsiyonu, zehirli gaz giderme, katalizör, sıvı faz ayrıştırılması
Cu ₃ (BTC) ₂		Cu ₂	Karboksilat	Su ve CO ₂ adsorpsiyonu, zehirli gaz giderme, sıvı faz ayrıştırılması
ZIF-8		Zn	2-metil imidazole	Katalizör, iyot depolaması, H ₂ S adsorpsiyonu, organiklerin ayrıştırılması
MIL-53		MO ₄ (OH) ₂ [M = Al, Fe, Cr, In, etc.]	BDC	Asidik gaz ve hidrokarbon saflaştırılması,
MIL-101 (Cr)		Cr	Terefitalat	Hidrojen depolama, su ve CO ₂ adsorpsiyonu, sıvı faz ayrıştırılması
MOF-177		Zn ₄ O	Benzentri-benzat	Hidrojen depolama

(Ahnfeldt vd., 2009). Rallapalli vd. (2010), solvatermal metod ile sentezledikleri Al-TPA kristallerini önce sıcak DMF yarımiş ardından DMF yi metanol ile değiştirerek sentezde yıkama basamağının etkisini incelemişlerdir. Chen vd., (2012) ise sentez sonrasında DMF'yi uzaklaştırmak için kristalleri 130°C'de bir gün boyunca ısıtılıp ardından DMF yi buharlaşma sıcaklığı daha düşük olan (100°C) aseton ile değiştiriler (solvent değiştirme işlemi). Saha vd. (2012) metal kaynağı olarak $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, bağlayıcı olarak 1,3,5-Tris(4'-karboksil[1,1'-bifenil]-4-il)benzen (TCBPB) kullanarak solvatermal olarak sentezledikleri MOF kristallerindeki DMF'yi kloroform ile yer değiştirilmiştir ve aktivasyon aşamasında ısl işlem uygulayarak kloroformu da yapıdan uzaklaştırılmışlardır. Benzer solvent değiştirme işlemini Saha vd., (2011) metal kaynağı olarak $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, bağlayıcı olarak 1,3,5-benzenetribenzoat (BTB) kullanarak solvatermal (solvent: etanol ve DMF) olarak sentezledikleri MOF kristallerini elde etmek için kullanmışlardır.

Tablo 2.1.3. Literatürde yer alan Al-TPA MOF sentez çalışmaları

Sentez Yöntemi	Alüminyum Kaynağı	Organik Bağlayıcı	Kullanım Alanları	Referans
Hidrotermal	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	TPA	Sentez çalışması	Loiseau vd., 2004
Hidrotermal	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	TPA	CH ₄ adsorplama kapasitesi	Rallapalli vd., 2010
Solvotermal	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	TPA	CO ₂ /CH ₄ ayrıştırılması	Chen vd., 2012
Solvotermal	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	H ₂ BDC-NH ₂	Sentez çalışması	Ahnfeldt vd., 2009
Solvotermal	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	TCBPB	H ₂ adsorplama kapasitesi	Saha vd., 2012
Solvotermal	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	BTB	H ₂ adsorplama kapasitesi	Saha vd., 2011

Literatürde verilen titanyum temelli metal organic ağ yapılarının (MOF) çalışmaları incelendiğinde (Tablo 2.1.4) titanyum tetraisopropoksitin (TTIP) Ti⁴⁺ kaynağı, tereftalik asit (TPA) ve/veya NH₂- tereftalik asit (NH₂-TPA) organik ligand, dimetil formamid (DMF) ve metanol (MeOH) çözügen olarak kullanılmıştır. Sentezler 150-160°C'de otoklav reaktörde

farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası elde edilen yapılar DMF ve Metanol (MetOH) ile yıkanarak safsızlıklardan temizlenmiş ve farklı uygulamalarda kullanılmıştır. Tablodan da görüldüğü üzere çalışmalarda çoğunlukla benzer üretim aşamaları kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiş, reaksiyon koşullarının yapıların özellikleri dolayısı ile de kullanılacakları uygulama alanlarındaki performansları üzerine olan etkileri detaylı olarak incelenmemiştir. Bu nedenle, projede reaksiyon koşullarının üretilen Ti-TPA ve Zn-TPA MOF yapılarının özelliklerine olan etkileri farklı analiz yöntemleri ile detaylı olarak incelenmiş ve optimum reaksiyon koşullarına karar verilmiştir. Bunun dışında, literatür çalışmaları incelendiğinde reaksiyonların otoklav reaktörde ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği görülürken, proje kapsamında karıştırmalı reaktör kullanılarak 95 °C gibi daha düşük sıcaklıklarda yüksek yüzey alanlarına sahip Ti-TPA ve Zn-TPA MOF yapıları sentezlenebilmiştir. Literatürde yer alan Zn-TPA MOF sentezi için yapılan çalışmalardaki reaksiyon koşulları Tablo 2.1.5.' de verilmiştir.

Metal organik ağ yapılarının (MOF) sentezi kristalizasyon, yıkama/safılaştırma ve aktivasyon basamaklarından oluşmaktadır. Bu sentez basamaklarındaki koşullar ve uygulanan yöntemlerin MOF' un yapısal özelliklerini direk olarak etkilemektedir. Kristalizasyon sıcaklığının kristal gelişimi üzerinde en önemli faktör olduğu; yıkama/safılaştırma basamağında kullanılan yöntem ve solvent türü ile aktivasyon sıcaklığı ve sıcaklık artış hızı gibi parametrelerin sentezlenen MOF yapılarını önemli ölçüde etkilediği sonucuna varılmıştır. MOF' ların yapısal özelliklerine bu basamakların etkisi, taramalı elektron mikroskopu (SEM), ısıt ağırlık analizi (TGA) ve X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier-Transform kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) analizleri ile incelenmektedir (Carson vd., 2009).

Tablo 2.1.4. Literatürde yer alan Ti-TPA MOF sentezi çalışmalarının özeti

Referans	Reaktant	Çözücü	Karıştırma		Reaksiyon		Ayırma	Yıkama	Kurutma		Parametreler	Uygulama
			T (°C)	t(sa)	T (°C)	t (sa)			T(°C)	t(sa)		
X. Zhang vd., 2013	TTIP ve TPA	DMF MeOH	25	-	150	15	-	DMF, Dry MeOH	220	12	Hidrojen depolanması için farklı kütlelerde MIL-125 kullanımı	Hidrojen depolanması
Dan- Hardi vd., 2009	TPA ve TTIP	DMF MeOH	25	5 min	150	15	Filtrasyon	Aseton	25 Kals. 200	- 12	Sentez teknikleri	-
Zlotea vd., 2011	TPA ve TTIP	DMF MeOH	25	5 min	150	15	Filtrasyon	Aseton DMF MeOH	25	-	NH ₂ and CF ₃ modifikasyon etkisi	Hidrojen emilimi
Guo vd., 2015	TTIP ve NH ₂ -BDC	DMF MeOH Asetik asit	-	-	160	48	-	DMF MeOH	120	Gece boyu	Farklı membranlar	CO ₂ /CH ₄ karışımları ayırma performansı
Sun vd., 2015	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ ^d ve H ₂ AT ^e	DMF MeOH	25	0.5	150	72	-	DMF MeOH	-	-	-	Aminlerin iminlere seçici fotokatalitik oksidasyonu
Wang vd., 2014	TBT, H ₂ ATA ve BDC	DMF MeOH	-	-	150	48	-	DMF MeOH	180	2	İki çeşit Ti-MOF	Cr(VI) indirgenmesindeki fotokatalitik performans
Kim vd., 2012	TTIP ve TPA ^a	DMF MeOH	-	-	150	16	Filtrasyon	DMF	150	12	Sentez teknikleri	H ₂ O ve CO ₂ adsorpsiyonu
	150				1	Santrifüj						
Kim vd., 2013	TTIP ve TPA	DMF MeOH	-	-	150	16	Filtrasyon	DMF, MeOH	150	12	Farklı kloroaromatik bileşikler	Sıvı faz adsorpsiyonu
Mc Namara vd., 2013	TTIP ve TPA	DMF - MeOH	25	0.5	150	20	Filtrasyon	DMF, MeOH	50	12	Katalitik performans ve kararlılık	Oksidatif desülfürizasyon
Xu vdd., 2014	TBT ^d ve TPA-NH ₂	DMF MeOH	-	-	150	24	Filtrasyon	DMF, MeOH	150	12	NH ₂ - MIL-125(Ti) miktarı	Foto-oksidasyon karakteri
Martis vd., 2013	TTIP, TPA TPA-NH ₂	DMF MeOH	-	-	150	16	Santrifüj	DMF, MeOH	150	6	Sentez teknkleri	H ₂ adsorpsiyonu
Y. Zhang vd., 2013	TTIP ve TPA-NH ₂	DMF MeOH	25	2	150	20	-	DMF, MeOH	70	-	Farklı FeCl ₃ içeriği	Nemlilik duyarlılığı

^a Tereftalik asit, ^b2-amino tereftalik asit, ^c Tetrabutil titanat, ^d Tetra-n-bütül titanat, ^e 2-aminotereftalat

Tablo 2.1.5. Literatürde yer alan Zn-TPA MOF sentezi çalışmalarının özeti

Referans	Reaktant	Çözücü	Karıştırma		Reaksiyon		Ayırma	Yıkama	Kurutma		Parametreler	Uygulama
			T(°C)	t(sa)	T(°C)	t(sa)			T(°C)	t(sa)		
Dikio ve Farah, 2013	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O ^a , TPA, TEA ^b	DMF	25	3	100	4	Santrifüj	DMF	-	-	Çinko ve bakır MOF karşılaştırması	-
Biemmi vd., 2009	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O TPA	DEF ^c	25	> 0,17	110	48	-	-	-	-	Zn ²⁺ kaynağı, pH, co-solvent	-
Zhao vd., 2013	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, TPA	DMF	-	-	130	18	-	DMF Kloroform	-	-	MOF-5, MOF-5/GO ^e ve MOF-5/AGO ^f	CO ₂ adsorpsiyonu
Tranchemontagne vd., 2008	Zn(OAc) ₂ .2H ₂ O ^d TPA, TEA	DMF	25	0.25	25	2.5	Filtrasyon	DMF Kloroform	120	6 (vakum altında)	Farklı MOF sentezleri	-
	Zn(OAc) ₂ .2H ₂ O, 2,5-Dihydroxy terephthalic acid	DMF	25	> 0,17	25	18	Santrifüj	DMF MeOH	110-260	10-12 (vakum altında)		
	Zn(OAc) ₂ .2H ₂ O, Benzen tribenzoik asit	DEF	-	-	25	3	Filtrasyon	DEF Kloroform	120	12 (vakum altında)		
	Zn(OAc) ₂ .2H ₂ O, Asetilen dikarboksilik asit, TEA	DMF	-	-	25	Gece boyu	Filtrasyon	DMF Dietileter	-	Gece boyu (vakum altında)		
Saha vd., 2007	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O TPA, TEA	DMF	-	-	25	0,5-0,75	Filtrasyon	DMF Kloroform	-	-	Farklı MOF-5 sentezleri	Hidrojen adsorpsiyonu
	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O TPA, TEA, Hidrojen peroksit	DMF			25	0,5-0,75	Filtrasyon	DMF Kloroform				
	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O TPA, TEA, Klorobenzen, Hidrojen peroksit	DMF			25	0,5-0,75	Filtrasyon	DMF				
Yang vd., 2011	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, TPA	DMF	-	-	105	24	Filtrasyon	DMF Kloroform	-	-	ZnO nano tanecekleri ve ZnO@C hibrit kompozitleri	Fotokatalitik aktivite ve adsorpsiyon kapasitesi
Kim vd., 2011	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, TPA	DMF	-	-	85	86	-	-	-	-	Üretim metodu	-

^aÇinko nitrat heksadhidrat, ^b Trietilamin, ^c Dietil formamid, ^dZn asetat, ^e Grafit oksit kompozitleri, ^f Aminlenmiş grafit oksit

2.2 Gözenekli Ortamda Difüzyon

Metal organik ağ yapısı, zeolit, silikajel, aktif karbon gibi gözenekli katılardaki adsorpsiyon yüzeydeki kinetikten ziyade gözenek ağı içerisindeki transfer mekanizması tarafından kontrol edilir. Tanecik içi transfer ise difüzyon olayı olup Fick'in birinci yasasıyla ifade etmek mümkündür.

$$J = -D(c) \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

Çoğu sistemlerde difüzyon katsayısı sabit kabul edilmekle beraber gerçekte difüzyon katsayısı sabit değildir. Gerçek itici güç ise kimyasal potansiyeli olup (1) eşitliği

$$J = -Bc \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (2)$$

haline gelir.

$$J = -BRT \frac{d \ln P}{d \ln c} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

$$D = D_0 \frac{d \ln P}{d \ln c} \quad (4)$$

$$D_0 = BRT \quad (5)$$

D_0 düzeltilmiş difüzyon hızı olarak tanımlanır. Sistem termodinamik olarak ideal ise ($P \ll P_0$) $d \ln P / d \ln c \rightarrow 1$ ve Fick difüzyon hızı (D) ile düzeltilmiş difüzyon hızı (D_0) birbirine eşit olur. Termodinamik idealiteye yaklaşan moleküller arası etkileşimin ihmal edildiği seyreltik sistemlerde (düşük kısmi basınçlı gazlar, düşük basınçlı buhar veya seyreltilmiş sıvı çözeltiler) yaklaşılır. Gerçekte (seyreltilmiş sistemler hariç) Fickian difüzyon hızının derişime bağımlı olduğu bulunmuştur (Karger ve Ruthven, 1992). (4) eşitliğinden görüldüğü gibi derişime bağımlılık $d \ln P / d \ln c$ veya D_0 'ın derişime bağımlılığından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon sistemlerinde doyma basıncına yaklaşıldığında $d \ln P / d \ln c \rightarrow \infty$ nedeni ile adsorpsiyon izotermi düzleşirken,

düşük basınçlarda (“Henry Bölgesinde”) ise $d\ln P/d\ln q \rightarrow 1$ olup derişimden bağımsızdır. UIPAC gözenek sınıflandırması farklı gözenek aralıklarında (mikrogözenek, mezogözenek, makrogözenek) adsorpsiyon davranışını kontrol eden kuvvetlerin farklı olmasını temel alır. Mikro, mezo ve makrogözeneklerdeki taşınım farklı difüzyon mekanizmaları tarafından kontrol edilir. Makrogözenekler taşınım özelliklerinde önemli rol oynamalarına rağmen, adsorpsiyon kapasitesine çok küçük katkıda bulunurlar. Mezogözeneklerde kapiler kuvvetler önemli olmaya başlar. Mikrogözeneklerdeki difüzyonda ise adsorpsiyon kuvvetleri baskın olup adsorplanmış moleküller yüzeyin kuvvet alanlarından kaçamazlar (Ruthven, 1985). Mikro ve makro gözeneklerin hangisinin önemli olduğu sistem ve koşullara bağlı olarak değişen difüzyonal zaman sabitleri ile tespit edilir. Bazı durumlarda her ikisinin birden göz önüne alınması gerekir.

Mikrogözeneklerdeki difüzyondan gözenek duvarları ve difüzlener moleküller arasındaki etkileşim baskın olup sterik etkiler önemlidir ve difüzyon aktive edilmiş bir işlemdir. Difüzlener moleküller gözenek duvarlarının kuvvet alanlarından asla kaçamadıkları için mikrogözeneklerdeki akışkanı sadece adsorplanmış faz olarak düşünmek mümkündür. Bu neden ile difüzyon “konfigurasyonel difüzyon”, “kristal içi difüzyon” veya kısaca “mikrogözenek difüzyonu” olarak tanımlanır. Mikrogözenekli katılarda görülen bu tip difüzyonda mikrogözenek içindeki gaz fazındaki ve katı yüzeyindeki madde arasında kesin bir ayırım yoktur. Bu nedenle (1) eşitliğini sadece toplam kristal içi derişim (q) cinsinden

$$J = -D \frac{dq}{dx}, D = D_o \frac{d\ln P}{d\ln q} \quad (6)$$

ifade etmek mümkündür. Ayrıca düzeltilmiş difüzyon hızının derişimden bağımsız olduğunu saptamıştır (Ruthven vd.,1982).

Adsorpsiyon işlemlerinde adsorbentler genellikle dolgulu kolonda temas halinde olmasına rağmen sorpsiyon kinetiği çalışmaları genellikle homojen kapalı bir sistemde yapılır. Heterojen gözenekli tanecik içinde adsorbatın taşınımı uygun sınır koşulları ile Fick Tipi ilişki ile tanımlanır. Gözenekli adsorbentlerde adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı aktif yüzeylere has adsorpsiyon kinetiğinden ziyade ısı ve kütle transferi tarafından kontrol edildiği için fiziksel adsorpsiyon çok hızlı bir işlemdir.

Adsorpsiyon hızının tanecik boyutundan bağımsız olduğu mikrogözenek kontrolünde tanecik içinde adsorptif fazı derişim profili oluşmadığı kabul edilerek tek bir mikrokristal için yatışkın olmayan koşullar altında kütle dengesi Fick’in birinci yasası geçerli olduğu düşünülerek

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (7)$$

şeklinde yazılabilir. Adsorplanmış fazın derişiminde küçük değişiklikler oluyor ise mikrogözenek difüzivitesi (Dc) derişimden bağımsız olduğu kabul edilebilir.

Difüzivitenin sıcaklığa bağımlılığı Arhenius eşitliği (Ruthven ve Doetsch, 1976)

$$D_o = D_* \exp(-E / RT) \quad (8)$$

şeklinde dir.

Adsorpsiyon adsorpsiyon dengesinin sıcaklığa bağımlılığı Henry katsayısı (K)' nın adsorpsiyon ısısına bağımlı olarak değiştiiği Van Hoff eşitliği

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (9)$$

ile ifade edilir (Lee ve Ruthven, 1979). Adsorptif derişimindeki (veya basıncındaki) artışın yüksek olmasına bağlı değildir.

Tanecik içi difüzyon katsayısının deneysel olarak tespit edilmesinde için alıkoyma hızı ölçümleri (up take rate measurement), Wilke- Kallenbach yöntemi, Kromatografi, ZLC yöntemi veya NMR yöntemi kullanılabilir.

1988 yılında Eic ve Ruthven tarafından öne sürülmüş olan ZLC (Zero Length Column) metodu, adsorpsiyonun denge ve kinetik özelliklerinin incelenmesine, ve Henry sabiti, difüzivite, aktivasyon enerjisi gibi denge ve kinetik parametrelerinin hesaplanmasına olanak sağlar. ZLC tekniği ile kütle transferinin tanecik içi difüzyon (Eic ve Ruthven vd., 1988; Ruthven ve Brandani vd., 2000), yüzey gerilimi (Vidoni ve Ruthven vd., 2012) yada makro gözenek difüzyonu (Hu vd., 2014) gibi farklı difüzyon mekanizmaları altında nasıl ilerlediği tespit edilebilir. ZLC metodu silikalit, zeolit, ve MOF gibi farklı yapılarıdaki adsorbent çeşitlerine uygulanmıştır (Tablo 2.2.1). Lineer parafin gibi düşük ve yüksek karbon sayısı içeren hidrokarbonların NaCaA (Brandani ve Gunadi vd., 2006) ve Silikalit (Guimarães vd., 2010) adsorbenti üzerindeki transferinin ZLC

metodu ile incelendiği adsorpsiyon çalışmaları literatürde mevcuttur. Benzene türevleri gibi aromatik hidrokarbonların, Silikalit (Brandani vd., 2000) ve ZSM Zeolit (Ma vd., 2014) adsorbentleri üzerindeki adsorpsiyon çalışmaları ZLC metodu yardımı ile yapılabilmektedir. Hidrokarbon karışımları yanısıra CO₂, N₂ gibi basit gazların 13X zeolit (Silva vd., 2012) ve Zeolit-X (Ruthven vd., 2003) gibi farklı ticari adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu ZLC metodu ile incelenmiştir.

MOF yapıları, ayarlanabilir gözenek büyüklükleri, fonksiyonellikleri ve yüksek yüzey alanları sayesinde CO₂ adsorpsiyonuna dayalı hidrojen saflaştırma, depolama ve kinetik esaslı çalışmalarda (Nobar ve Farooq, 2012) son zamanlarda dikkat çekmektedir. Literatürde farklı gaz akış hızları altında, hekzan ve CO₂ gazının Kobalt ve Çinko esaslı MOF üzerinde, denge ve kinetik özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır (Smith vd., 2007; Mangano vd., 2013).

2.3 Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Dinamiği

Gazların PSA sistemi ile saflaştırılması işleminde adsorbent dolgulu kolon anahtar birimdir. Bu projede de basınç altında çalışacak dolgulu kolonun ayırma etkinliği incelenmiştir. Adsorbent dolgulu kolona adsorbentlerin başlangıç konsantrasyonundan daha yüksek derişimde akışkan gönderildiğinde adsorbentler akışkan içindeki adsorbatı adsorplar. Kolon çıkışındaki adsorbat derişimi akışkanın kolona gönderildiği andan itibaren zamana karşı grafiğe geçirilirse elde edilen eğri saliverme eğrisi (Breakthrough curve), kolondan ilk adsorbatın çıkmaya başladığı zaman ise saliverme noktası (Breakthrough point) olarak tanımlanır. Adsorbent dolgulu kolon boyunca toplam gaz debisinin sabit olduğu düşünülerek kolon etrafında adsorplanacak madde için yazılan kütle dengesinden yararlanılarak (Peter vd., 2013) kolondaki adsorbent tarafından adsorplanan miktar bulunabilir.;

$$q_a = \frac{(F \cdot \tau_a - \varepsilon V P / RT) x_a}{m_{ads}} \quad (10)$$

Burada yer alan, F toplam akış hızı (mmol/dk), τ_a gazın kolon içinde geçirdiği ortalama zaman (dk), ε toplam kolon porozitesi, V kolon hacmi (mL), ve m_{ads} ise kolona doldurulan adsorbanın miktarını gösterken; P kolon basıncını (bar), x_a ise gaz fazındaki a bileşeninin mol fraksiyonunu, R ideal gaz sabitini (8.31x10⁻² mLbar/Kmmol), T ise kolon sıcaklığını gösterir. τ_a gazın kolon içinde geçirdiği ortalama zaman ise adsorpsiyon işlemi sırasında elde edilen

salıverme eğrisi verileri ile hesaplanmıştır.

Tablo 2.2.1. Literatürde yer alan ZLC çalışmaları

Adsorbent	Adsorban	Gaz Analizörü	Referans
13X Zeolit 5A Zeolit	Lineer parafin Sikloheksan	Gaz Kromatografisi	Eic ve Ruthven vd., 1988
Silikalit	Benzene p-ksilen	Kütle Spektrometresi	Ruthven ve Brandani vd., 2000
DD3R Zeolit	Etane Etilen	Alev İyonizasyon Dedektörü (FID)	Vidoni ve Ruthven vd, 2012
13X Zeolit	CO ₂	Kütle Spektrometresi	Hu vd., 2014
NaCaA	Lineer parafin	Gaz Kromatografisi	Brandani ve Gunadi vd., 2006
Silikalit	Lineer parafin	Gaz Kromatografisi	Guimarães vd., 2010
Zsm5 Zeolit	Lineer parafin Toluene	Gravimetrik Analizör	Ma vd., 2014
13X Zeolit	CO ₂ /CH ₄	Kütle Spektrometresi	Silva vd., 2012
Zeolite-X	CO ₂	Kütle Spektrometresi	Ruthven vd., 2003
Cu-BTC MOF	CO ₂ CH ₄ N ₂	Gaz Kromatografisi	Nobar ve Farooq vd., 2012
Co-bpdc MOF Zn-bipdc MOF	hekzan	Kütle Spektrometresi	Smith vd., 2007
RPM-1 MOF	CO ₂	Kütle Spektrometresi	Mangano vd., 2013

$$\tau_a = \int_0^{t_\infty} \left(1 - \frac{F_a}{F_{a0}}\right) dt \quad (11)$$

Denklem 11' de yer alan, F_a kolon çıkışındaki a bileşenin akış hızını (mmol/dk) ve F_{a0} ise kolona beslenen karışımdaki a bileşenin akış hızını (mmol/dk) göstermektedir.

Bölüm 2.2'de tek bir adsorbent partikülünün yüzeyinde ani bir derişim değişimi meydana getirilerek difüzyona karşı etkili dirençler karşılaştırılmıştı. Adsorbent dolgulu kolon kullanılarak gaz saflaştırılması işlemi ise çok daha kompleks olup adsorbent dolgulu kolonun dinamiği, tanecikle akışkan faz arasındaki denge ilişkisi, kolonun izotermal olmaması veya adyabatik olması, kolona giren akışkan fazdaki adsorbat derişimi, kolona giren havanın hızı ve kütle transfer dirençleri (tanecik dışı direnç, tanecik içi difüzyonal direnç) parametreleri etkili olmaktadır. Adsorbent dolgulu kolonun kesitinde kütle dengesi kurulduğunda

$$-D_L \varepsilon \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (vC) + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (12)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte ilk terim kolondaki aksel dispersiyonu gösterir. Adsorbent dolgulu kolonda dispersiyon hem aksel ve hemde radyal yönde olmasına rağmen kolon çapının küçük olduğu sistemlerde sadece aksel dispersiyonun etkili olduğunu kabul etmek mümkündür. Aksel dispersiyon moleküler difüzyon veya akış rejiminden kaynaklanmaktadır. Kolon çapının adsorbent çapında çok büyük olduğu ve çok iyi bir karışımın mevcut olduğu sistemlerde aksel difüzyon ihmal edilebilir. (12) eşitliğinde son terim ise adsorbent taneciklerinin uptake hızını gösterir. İkili gözenek yapısına sahip katılarda tanecik içi direnç ve/veya tanecik dışı film dirençleri adsorpsiyonu kontrol edebilir. Tanecik içi direnç kontrol ediyor ise (12) eşitliği Bölüm 2.2' de verilen diferansiyel denklemler ile beraber çözümlenmesi gerekir. Adsorpsiyon ısısının yüksek olduğu durumlarda akışkan ve taneciklerin sıcaklığının yükselmesi difüzyon katsayısını ve özellikle adsorpsiyon dengesini etkiler ve adsorpsiyonu engelleyebilir.

Salıverme eğrisinin elde edilmesi sırasında devamlı kolon çıkış derişimi incelenmesine rağmen modelleme sırasında kolon içinde adsorbatın ilerleyişi önemlidir. Adsorbent dolgulu kolonda adsorbant ilerlerken adsorpsiyonun meydana geldiği dolgu yükseklikleri kütle transfer bölgeleri olarak tanımlanır ve denge ilişkisine bağlı olarak yükseklikleri değişir veya sabit kalır. Kolonda aksel dispersiyonu ihmal edilerek (12) eşitliği

$$v \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial z} + \frac{\partial \mathcal{C}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon) \tilde{a} \bar{q}}{\varepsilon} = 0 \quad (13)$$

şeklinde yazılır.

2.4 Adsorpsiyon ile Gaz Saflaştırma

Gaz karışımlarının ayrılması/saflaştırılması genel olarak absorpsiyon, kriyojenik distilasyon, membran sistemleri ve adsorpsiyon temeline dayalı aşamalar ile gerçekleştirilir. Absorpsiyona dayalı sıvı amin solüsyonlarının kullanımı ile gaz karışımlarından H₂S ve CO₂ gazlarının ayrılması günümüzde sık kullanılan yöntemlerdendir. Ancak, fazla miktarda solvent kullanımı ve solvent yenilenmesinde (rejenerasyonunda) duyulan yüksek enerji ihtiyacı bu sistemlerin en büyük sorunlarındanıdır (Tamajon vd., 2016). Kriyojenik distilasyon ise CO₂ miktarı bakımından zengin gaz karışımlarının sıvılaştırılarak yüksek saflıkta CO₂ elde edilmesine dayanır. Bu süreçlerde dondurma işleminde gerekli olan enerji miktarı çok yüksek olup, düşük derişimde CO₂ içeren gaz karışımlarına uygulanabilirliği zayıftır (Birgen vd., 2016). Membranların seçici geçirgen ince bariyerler olarak kullanıldığı gaz saflaştırılma sistemlerinde ise çoklu ayırma basamaklarına duyulan ihtiyaç sistemin harcadığı enerjiyi ve maliyetini yüksek oranda arttırmaktadır (Adewole vd., 2013). Ancak, dolgulu kolonda gerçekleştirilen gaz adsorpsiyonunu temel alan sistemler ise yüksek kapasitede çalışabilmesi, kolay sürdürülmesi ve düşük enerji ihtiyacından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır (Liu vd., 2016). Böylelikle dolgulu kolon sistemi, adsorpsiyon temeline dayalı gaz karışımlarının saflaştırılması işlemlerinde en önemli parametrelerden olan adsorplanan gaz miktarının (kapasitesinin) hesaplanması ve adsorbanın gaz karışımları üzerindeki seçicilik katsayısının kolaylıkla bulunmasına olanak sağlar. Hem saf bileşenlerin hem de ikili gaz karışımlarının seçicilik katsayısının ($\alpha_{A/B}$) hesaplanmasında ise Myers ve Prausnitz (1965) tarafından önerilen, aşağıdaki denklem kullanılır:

$$\alpha_{a/b} = \frac{q_a/x_a}{q_b/x_b} \quad (14)$$

Burada q_a ve q_b adsorplanan a ve b bileşenlerinin miktarlarını (mmol/g), x_a ve x_b ise belirli kolon basıncında gaz fazındaki a ve b bileşenlerinin mol fraksiyonlarını belirtir.

Hidrojen ile zengin gazın saflaştırılması veya doğal gazın saflaştırılması işlemlerinde CO₂,

uzaklaştırılması gereken adsorptiftir. Bu amaçla bakır temelli MOF (MOF-508b) (Bastin vd., 2008), biyokütle kökenli aktif karbon (Gutiérrez vd., 2016), Zirkonyum temelli MOF (UiO-66(Zr)-(COOH)₂) (Hu vd., 2015), bakır temelli MOF (Cu₃(BTC)₂) (Silva vd., 2012), (Raganati vd., 2014) çinko temelli MOF (MOF-5) (Li vd. (2014) zirkonyum ve nikel temelli MOF' lar (UiO-67/MCM-41 ve USO-2-Ni) (Casas vd., 2013), alüminyum temelli MOF (MIL 53 (Al)) (Finsky vd. (2009)), krom temelli MOF (MIL 101 (Cr)) (Munusamy vd., 2012), çinko temelli MOF ([Zn₂(tdc)₂(MA)]_n) (Lu vd., 2016), titan temelli MOF (MIL-125(Ti)) (Rada vd., 2015) dolgulu kolonda bu gaz karışımının saflaştırılması çalışmaları 1-10 bar arasında değişen basınçlarda gerçekleştirilmiştir.

Bunun yanısıra bakır temelli MOF (HKUST-1) benzene ve su buharı karışımının saflaştırılmasında (Zhao vd.,2015), demir temelli MOF (MIL-100(Fe)) ise propan, propylene ve isobutan karışımının saflaştırılmasında (Plaza vd., 2012) adsorbent olarak kullanılmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bu projede bakır, alüminyum, çinko ve titan terafitalatların (sırasıyla Cu-TPA, Al-TPA, Zn-TPA, Ti-TPA) sentezi kristalizasyon, saflaştırma ve aktivasyon basamaklarında farklı parametrelerin incelenmesiyle yürütülmüştür. Sentezlenen Cu-TPA, Al-TPA, Zn-TPA, Ti-TPA metal organik ağ yapılarının (MOF' ların) karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve en yüksek yüzey alanının elde edildiği adsorbentler için adsorpsiyon (kinetik ve denge) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.1 Kimyasallar

MOFların sentezinde kullanılan kimyasalların özellikleri Tablo 3.1.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1.1. MOFların üretimde kullanılan kimyasalların özellikleri

Kimyasal (kütlece %)	Formül	Marka
Bakır Nitrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
Alüminyum Nitrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	(Merck
Metanol, MeOH (> 99.9)	CH_3OH	Aldrich
Titanyum izopropoksit, TTIP (> 98)	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Merck
Çinko asetat, ZnAc (> 99.5)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
Dimetilformamid, DMF (> 98)	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	Merck
Metanol, MeOH (> 99.9)	CH_3OH	Merck
Tereftalik asit, TPA (> 99.6)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	PETKİM
Tereftalik asit, TPA (85%)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	PETKİM
Tereftalik asit, TPA (> 99.6)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	Aldrich

3.2 Gereçler

Cu-TPA, Al-TPA, Ti-TPA ve Zn-TPA metal organik ağ yapılarının sentezi Schott sise, Parr, karıştırmalı ve otoklav olarak adlandırılan dört reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir:

Schott Şise: Bu reaktör 200 ml hacimde ısıya dayanıklı, ölçülü kapaklı cam schott şişedir. Sentez reaksiyonu schott şişede kristalizasyon sıcaklığındaki etüvde (Binder ED 53) karıştırmaz veya manyetik karıştırıcıda (IKA, RH-Digital KT/C) karıştırmalı olarak gerçekleştirilmiştir.

Parr Reaktör: Parr reaktör 350°C ye kadar basamaklı olarak ısıtılıp, karıştırılabilen 100ml hacimli içi teflon kaplı paslanmaz çelikten yapılmış ticari (4593 Parr) basınçlı (maksimum 250 bar) kaptır.

Karıştırmalı reaktör: Karıştırmalı reaktör olarak 150 ml'lik ceketli borosilikat cam reaktör kullanılmıştır. Reaksiyon süresince istenilen sıcaklık harici sirkülasyonlu su banyosu (Nüve BM 402) ile ceketten geçirilen sıcak su yardımıyla sağlanmış, reaktant çözeltisinin hacmi (100 ml) ise reaksiyon geri akım altında gerçekleştirilerek korunmuştur. Reaktör içerisindeki derişim ve sıcaklık dağılımının homojen olması için reaksiyon süresince çözelti, manyetik karıştırıcı (IKA, RH-Digital KT/C) ile sabit karıştırma hızında karıştırılmıştır.

Otoklav reaktör: Ti-TPA ve Zn-TPA sentezinde kullanılan otoklav reaktör 20 ml hacminde olup iç haznesi teflon, dışı ise paslanmaz çelikten oluşmaktadır. Reaktörün vidalı kapağı sayesinde reaksiyon süresince reaktant çözeltisinin hacmi (15 ml) sabit tutulmuştur. Reaksiyonlar otoklav reaktör içinde hava sirkülasyonlu laboratuvar etüvünde (Nüve KD200) gerçekleştirilmiştir.

Cu-TPA ve Al-TPA sentezinde ise 100 ml hacmindeki otoklav reaktörü kullanılmış olup iç haznesi teflon, dışı ise paslanmaz çelikten oluşmaktadır. Reaktörün vidalı kapağı sayesinde reaksiyon süresince reaktant çözeltisinin hacmi (70 ml) sabit tutulmuştur. Reaksiyonlar otoklav reaktör içinde hava sirkülasyonsuz laboratuvar etüvünde (Binder ED 53) gerçekleştirilmiştir

3.3 Sentez Yöntemleri

Ti-TPA MOF Sentezi

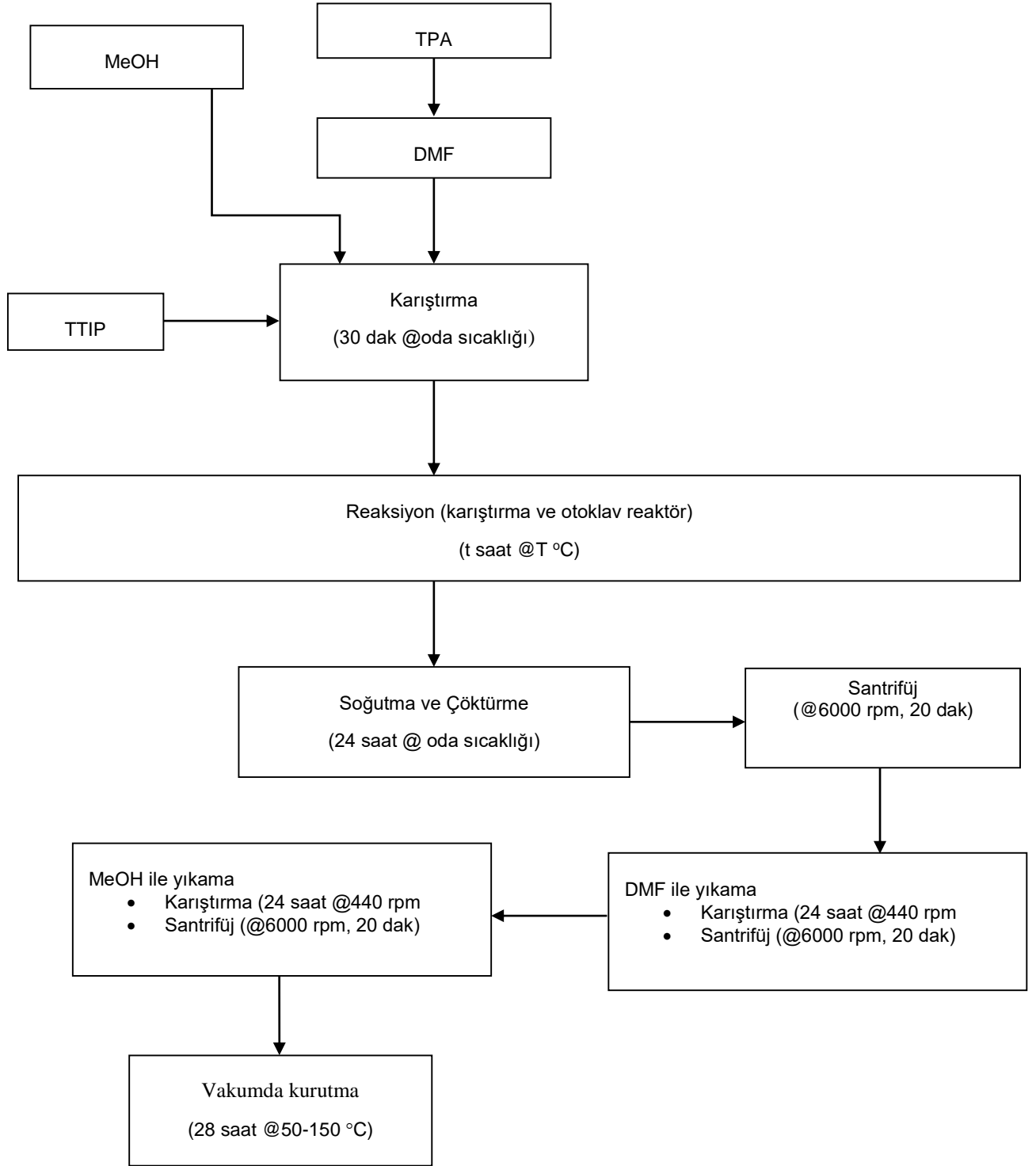
Ti-TPA metal organik kafes yapılarının sentezi farklı üretim yöntemleri (karıştırmalı ve otoklav reaktör sistemleri), yıkama tekniği, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve Ti/TPA mol oranı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda, TTIP Ti^{4+} kaynağı, TPA organik ligand, DMF ve MeOH çözügen olarak kullanılmıştır. İlk olarak TPA, MeOH:DMF=1:9 hacimsel oranında hazırlanan çözügen karışımında çözülmüş, hazırlanan TPA çözeltisine TTIP ilave edilerek karışım ortam sıcaklığında 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen şeffaf çözelti reaktöre konulup belirlenen sıcaklık ve sürelerde reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrası üretilen taneler santrifüj (Nüve NF 1200R) yardımı ile çöktürülerek sıvı fazdan ayrılmıştır. Katı taneler, sırasıyla DMF ve MeOH ile yıkanarak reaksiyona girmemiş maddelerden/safsızlıklarından arındırılmış ve DMF ile MeOH'ın yer değiştirmesi sağlanmıştır. DMF ve MeOH yıkamaları farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve en etkin yıkama tekniği belirlenmeye çalışılmıştır. DMF ile yıkama, oda sıcaklığındaki ve 60°C'ye ısıtılmış sıcak DMF ile sürekli karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. MeOH ile yıkama ise karıştırmalı ve sokslet MeOH yıkaması olarak uygulanmıştır.

Karıştırmalı MeOH yıkaması: DMF ile yıkanan yapılar santrifüjle ayrıldıktan sonra üzerine MeOH eklenerek manyetik karıştırıcıda 24 sa boyunca 440 rpm'de karıştırılmıştır. 24 sa sonunda MeOH ile yıkanmış yapılar santrifüjle ayrılmış ve aynı yıkama adımları 5 kere tekrarlanarak DMF uzaklaştırılmaya çalışılmıştır.

Sokslet MeOH yıkaması: DMF ile yıkanan yapılar santrifüjle ayrıldıktan sonra sokslet MeOH yıkaması yapılarak DMF ile MeOH'ın yer değiştirmesi sağlanmıştır. Sokslet MeOH yıkamasında kullanılan sistem, sokslet ekstraktör, yoğunlaştırıcı ve ısıtıcı manyetik karıştırıcı içermektedir. Erlen içine aktarılan tanelerin üzerine MeOH eklenerek manyetik karıştırıcı ile hem karıştırma hem de ısıtma işlemi yapılmıştır. Isıtma sonucunda buharlaşan MeOH yoğunlaşarak ekstraktör kolonunda toplanır. Yaklaşık 40 dakika sonra MeOH sifon yaparak erlene dökülür. Gerçekleşen her sifon bir MeOH yıkamasını temsil etmektedir. Yıkamalar boyunca toplam 5 sifon yapılarak yıkama tamamlanmıştır. Sokslet MeOH yıkaması sayesinde, toplam yıkama süresi 5 günden yaklaşık 3.5 saate düşürülmüştür. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra, taneler 150°C'de -0.5 bar vakum altında (Nüve EV018) toplam 28 saat boyunca kademeli olarak (1 saat 50°C-1 saat 100°C-24 saat 150 °C) kurutulur. Ti-TPA MOF yapılarının sentezi sırasında izlenen

yöntemler ve incelenen parametreler sırası ile Şekil 3.3.1 ve Tablo 3.3.1’de özetlenmiştir.



Şekil 3.3.1. Ti-TPA MOF üretim aşamalarının şematik gösterimi.

Tablo 3.3.1. Ti-TPA MOF üretiminde incelenen parametreler

Reaktör tipi	Otoklav	Karıştırmalı
Yıkama metodu (W^a)	<ul style="list-style-type: none">• 3D^b+5Mst^d• 3HD^c+5MSt	<ul style="list-style-type: none">• 3D+5Mst• 3HD+5MSt• 3HD+5MSx^e
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	95, 120, 140, 160	95
Reaksiyon süresi (saat)	24, 72, 144	72, 144
Ti ⁺⁴ /TPA mol oranı	1/2, 1/8, 1/12	1/2

^aW: yıkama işlemi, ^bOda sıcaklığındaki dimetil formamit ile 3 kez yıkama, ^cSıcak dimetil formamit ile 3 kez yıkama, ^dMetanol ile karıştırarak 5 kez yıkama, ^eSokslet cihazı ile 5 döngü metanol yıkaması

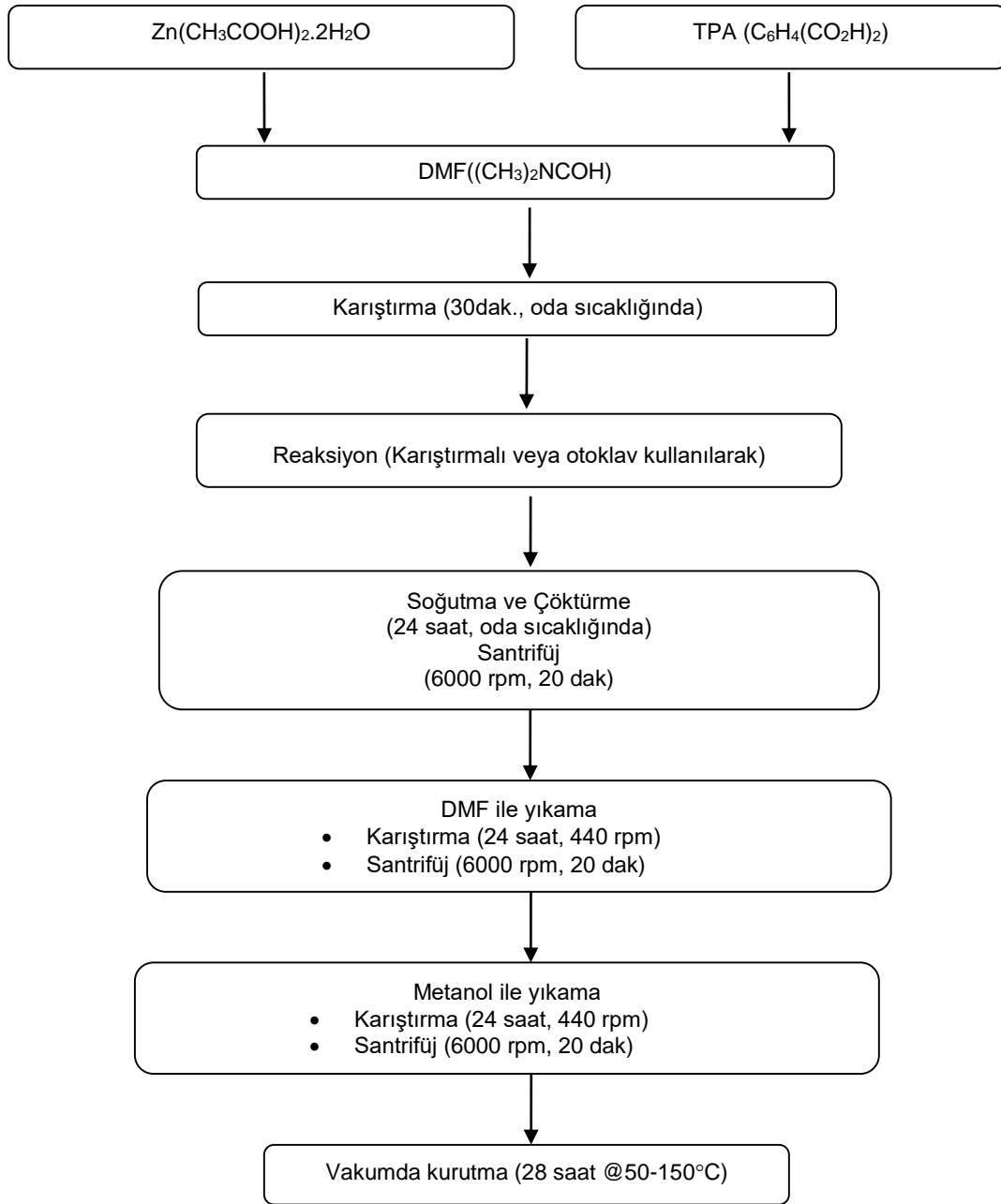
Zn-TPA MOF Sentezi

Zn-TPA metal organik kafes yapısı üretimi solvotermal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Zn⁺² metal iyonu kaynağı olarak çinko asetat; organik ligand olarak ise teraftalik asit (TPA) kullanılmıştır. Çinko asetat ve TPA mol oranı Zn⁺²/TPA=1.5 olacak şekilde DMF içerisinde çözülür ve karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırılır. Elde edilen beyaz renkteki süspansiyon reaktöre konulur. Reaksiyon sonrası üretilen taneler sentrifüj (Nüve NF 1200R) yardımı ile üst sıvı fazından ayrılır. Katı taneler, manyetik karıştırıcı kullanılarak sırasıyla DMF ve metanol ile yıkanır ve reaksiyona girmeyen maddelerden/safsızlıklarından arındırılır. DMF ve MeOH yıkamaları farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve en etkin yıkama tekniği belirlenmeye çalışılmıştır. DMF ile yıkama, oda sıcaklığındaki ve 60°C'ye ısıtılmış sıcak DMF ile sürekli karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. MeOH ile yıkama ise Ti-TPA MOF sentezinde olduğu gibi karıştırmalı ve sokslet MeOH yıkaması olarak uygulanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra, taneler 150 °C'de -0.5 bar vakum altında (Nüve EV018) toplam 28 saat boyunca kademeli olarak kurutulur (1 saat 50°C-1 saat 100°C-24 saat 150°C). Zn-TPA MOF üretimi farklı reaktör sistemlerinde, reaksiyon koşullarında ve farklı yıkama teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Üretim sırasında izlenen yöntemler ve incelenen parametreler sırası ile Şekil 3.3.2 ve Tablo 3.3.2'de özetlenmiştir.

Tablo 3.3.2. Zn-TPA MOF üretiminde incelenen parametreler

Reaktör tipi	Otoklav	Karıştırmalı
Yıkama metodu (W ^a)	<ul style="list-style-type: none">• 3D^b+5Mst^d• 3HD^c+5MSt	<ul style="list-style-type: none">• 3D+5Mst• 3HD+5MSt• 3HD+5MSx^e
Kurutma etkisi	150 °C'de kademeli kurutma	<ul style="list-style-type: none">• 50 °C'de kurutma• 150 °C'de kademeli kurutma
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	95, 120, 140, 160	95
Reaksiyon süresi (saat)	24, 72, 144	72
Ti ⁴⁺ /TPA mol oranı	1, 1.5, 3	1.5, 3, 6

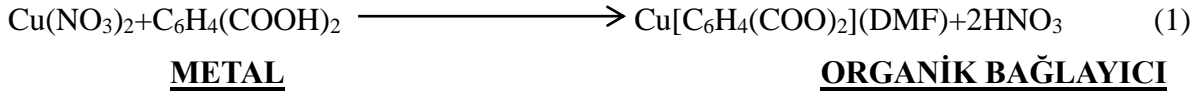
^a W: yıkama işlemi, ^b Oda sıcaklığındaki dimetil formamit ile 3 kez yıkama, ^c Sıcak dimetil formamit ile 3 kez yıkama, ^d Metanol ile karıştırarak 5 kez yıkama, ^e Sokslet cihazı ile 5 döngü metanol yıkaması



Şekil 3.3.2. Zn-TPA MOF üretim aşamalarının şematik gösterimi

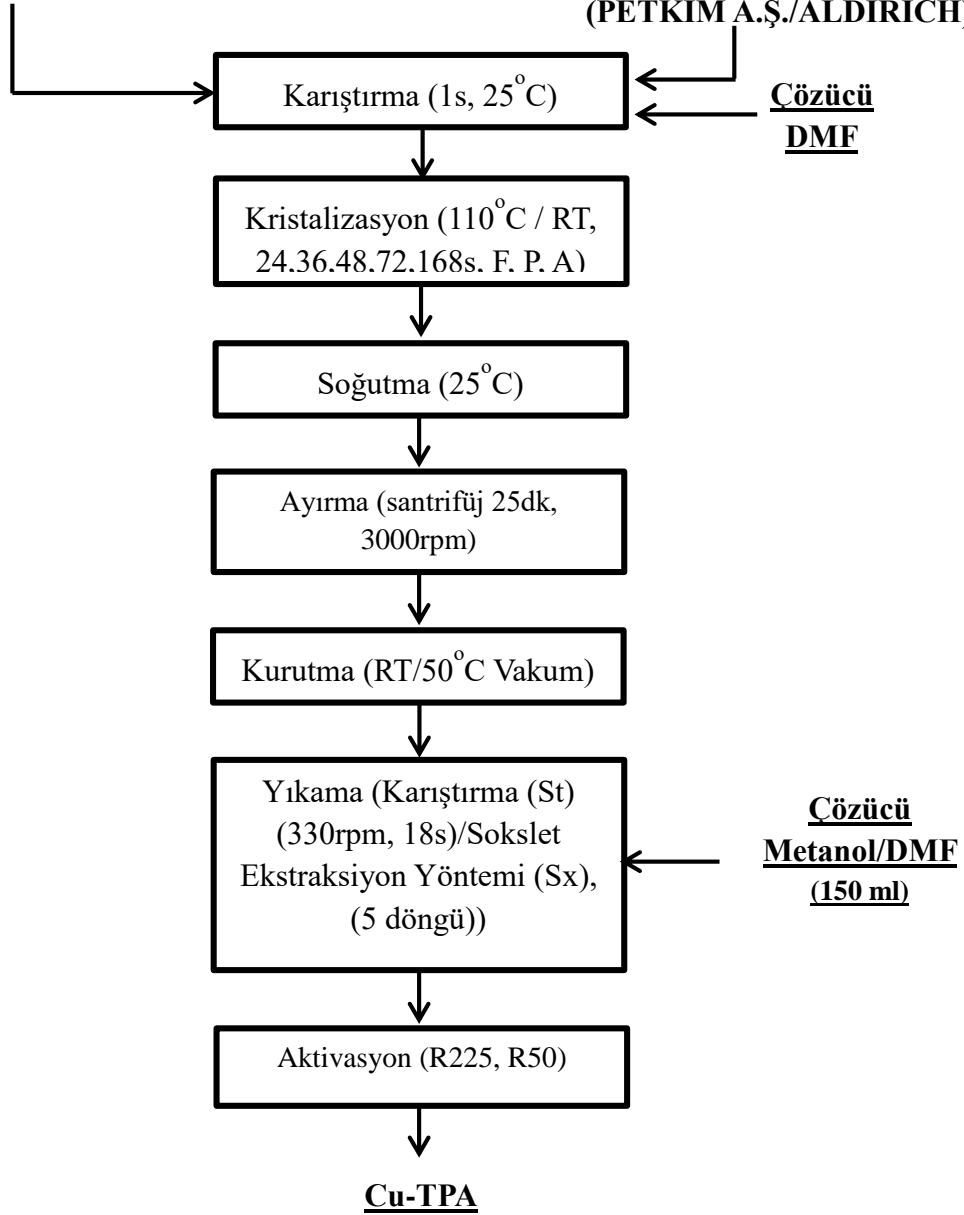
Cu-TPA Sentezi

Sentez için literatürde (Carson vd., 2009) verilen metod modifiye edilerek kullanılmıştır. Eşmolar $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve TPA, oda sıcaklığında 1 saat 330 rpm'de manyetik karıştırıcı yardımıyla DMF'te çözülerek reaktörlere (schott şişesi (F), otoklav reaktör (A), parr reaktör (P)) alınmıştır. Reaktörlerde kristalizasyon işlemi 24, 36, 48, 72, 168, 240 saat boyunca oda sıcaklığı, 50°C veya 110°C'de gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyonun sonunda reaktörler soğumaya bırakılmış ve 3.5 saatlik bir soğuma periyodunun sonunda çözültide mavi tanelerin çöktüğü gözlenmiştir. Ayırma işlemi için çöktürme (D) veya santrifüj yöntemi(C) kullanılmış ve ancak yöntemlerin etkisi olmadığı görüldüğü için sentez basamaklarını hızlandırmak için santrifüj ile ayırma yöntemi tercih edilmiştir. Elde edilen yaş Cu-TPA örnekleri vakum etüvünde 50°C'de veya oda sıcaklığında 1 gece bekletilerek kurutuldu. Yıkama adımında reaksiyona girmeyen tereftalik asitlerin yapıdan uzaklaştırılması için DMF kullanılırken, DMF'yi uzaklaştırmak için kaynama noktası daha düşük olan metanol (kaynama noktası: 65°C) kullanılmıştır. Yıkama işleminde 150 ml çözücü ile sokset (5 döngü) veya karıştırma metodu kullanılmıştır. Son basamak olan aktivasyon işleminden önce kuruması için 1 gece bekletilen Cu-TPA örnekleri 225°C'de (32 dakikada veya 50°C basamakla 200°C'ye) 24 saat aktive edilmiş ve DMF yapıdan uzaklaştırılmıştır. (Şekil 3.1.3).



$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MERCK)

Tereftalik Asit (TPA, (H_2BDC))
(PETKİM A.Ş./ALDIRICH)



Şekil 3.3.3. Cu-TPA sentez şeması (Carson vd., 2009).

Kristalizasyon işleminin farklı reaktörlerde tamamlanmasından sonra uygulanan parametrik çalışma ile Cu-TPA MOF'larına verilen kodlar Tablo 3.3.3'de özetlenmektedir.

Tablo 3.3.3. Cu-TPA sentez koşulları ve kodlamalar*

Sentez basamakları	Kristalizasyon			Yıkama (Y)		Aktivasyon (A)	
	Reaktör tipi (R)	Reaksiyon Süresi, saat (t)	Reaktör sıcaklığı, °C (T)	Çözücü	Yıkama Metodu	R225	R50
CuTPA-Rt-Y-A(T)							
Parametreler	F,A,P	24,36,48, 72,168, 240	RT, 50°C, 110°C	M veya D	St veya Sx		

* F: Schott şişesi, A: Otoklav reaktor, P: Parr reaktor, M: Metanol, D: DMF, St: Karıştırma, Sx: Soxhlet ekstraksiyonu, R225: 225°C etüvde direkt ısıl aktivasyon, R50: Oda sıcaklığında başlayarak basamaklı (her basamakta 1 saat bekleyerek) 200°C ye kadar ısıl aktivasyonu)

Al-TPA Sentezi

Al-TPA sentezi için hidrotermal ve solvotermal olmak üzere iki metod kullanılmıştır.

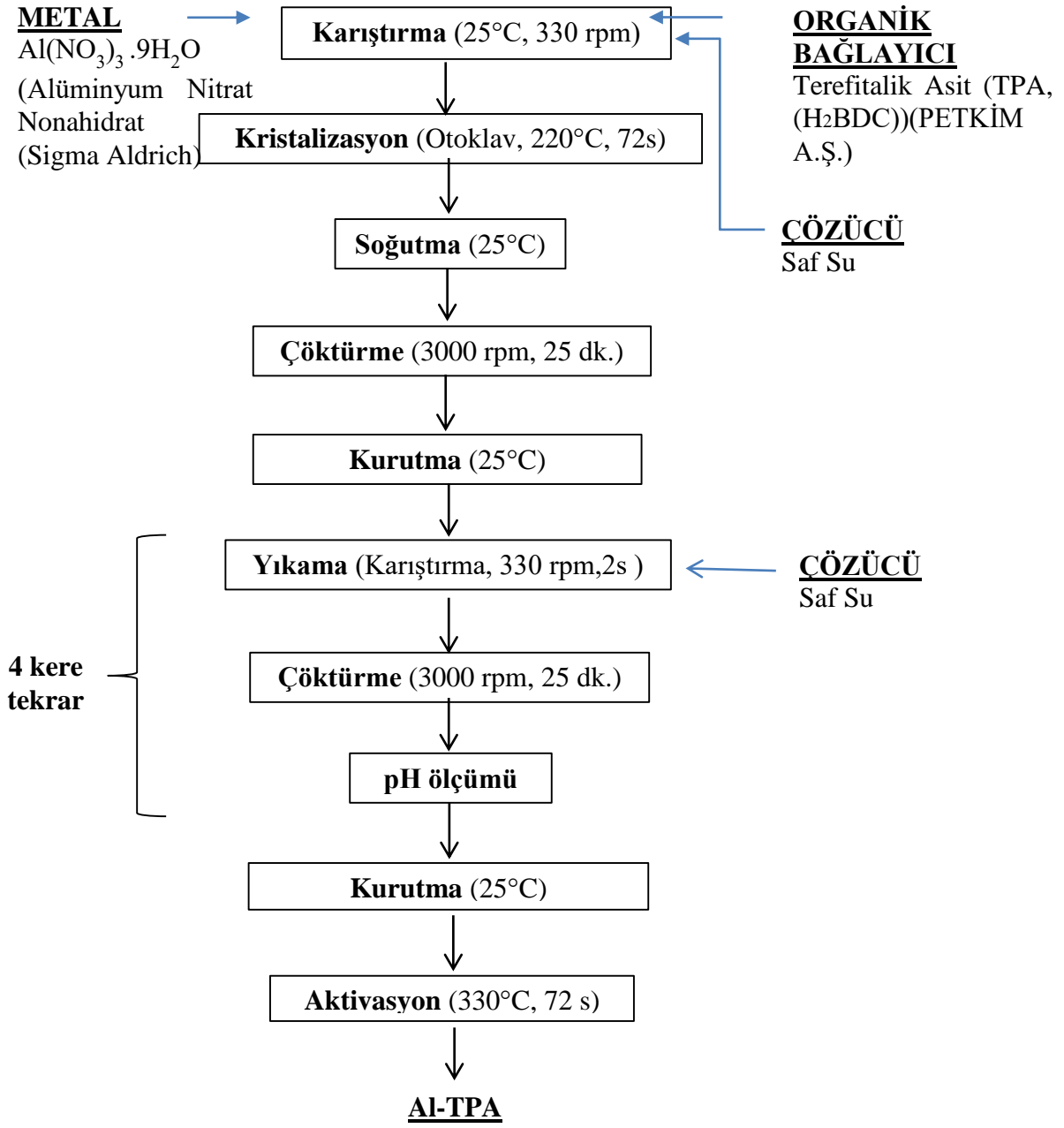
❖ Hidrotermal Metot

Literatürde yer alan hidrotermal sentez çalışmaları (Loiseau vd., 2004; Rallapalli vd., 2010) göz önünde bulundurularak Molar oranları 1 Al (18.23 g): 0.5 TPA (4.03 g): 80 H₂O (70ml) olmak üzere ürünler 100 ml'lik teflon kap içerisinde oda sıcaklığında 5 saat 330 rpm'de manyetik karıştırıcı (IKA-Werke RT5 Power) ile karıştırılır. Kristalizasyon işlemi için teflon kap otoklav içine konularak etüvde (Binder-ED 53 Model) 220°C 'de 72 saat'de gerçekleştirilir. İşlem tamamlandığında, otoklav etüvden çıkarılarak soğumaya bırakılır. İçerisindeki solüsyonun katı ve sıvı fazını ayırmak için 3000 rpm'de 25 dk sentrifüj (Hettich Rotofix32 Zentrifugen) ile çöktürme işlemi uygulanır ve üst fazda olan sıvının pH'ı ölçülür. Kalan katı faz oda sıcaklığında çeker ocak altında kurumaya bırakılır. Yıkama işlemi için, katı faz 50 ml deiyonize su ile çözünüp, 2 saat manyetik karıştırıcı (IKA-Werke RT5 Power) ile 330 rpm'de karıştırılır. İşlemin sonunda solüsyon 25 dk santrifüj edilir, üst fazdaki sıvının pH'ı ölçülür. Bu yıkama işlemi 5 defa tekrar edilir ve katı faz 25°C'de çeker ocak altında kurumaya bırakılır. Hidrotermal metodunun aktivasyon basamağında kalsinasyon yöntemi ile

aktivasyon ve çözücü ekstraksiyonu ile aktivasyon olmak üzere iki farklı aktivasyon metodu uygulanmıştır.

Kalsinasyon yöntemi ile aktivasyon: Aktivasyon basamağı için kuruyan katı faz, porselen kroze aktarılır ve fırında (Binder-ED 53 Model) 330°C'de 72 saat kurutulur ve Al-TPA elde edilir. Bu yöntem ile sentezlenmiş olan ALTPA sentez aşamaları Şekil 3.3.4a 'de verilmiştir.

Çözücü Ekstraksiyonu ile aktivasyon: Aktivasyon basamağı için kuruyan katı faz, 50ml DMF ile oda sıcaklığında 1 gün manyetik karıştırıcı (IKA-Werke RT5 Power) ile 330 rpm'de karıştırılır ve sonrasında (3000 rpm'de 25 dk) santrifüj işlemi uygulanır. Ardından katı faz, tekrar 50 ml DMF ile karıştırılıp teflon kaba alınır ve otoklav içine konulur. Otoklavda 130°C'de 1 gün bekletilir ve etüvden (Binder-ED 53 Model) çıkartılıp oda sıcaklığında soğuma için bekletilir. Otoklav açılır ve santrifüj işlemi uygulanarak katı ve sıvı faz ayrılır. Otoklav içinde DMF ile yıkama işlemi tekrar uygulanır ve aynı şekilde çöktürme işlemi yapılır. Katı faz vakum etüvü (VACIOTEM-T, P-Selecta Oven) ile vakum altında 130°C 'de 2 saat kurutulur ve filtre kağıdına alınır. Yıkama için Sokslet ekstraktöründe, 200 ml metanol çözücüsü ile 20 saat ekstrakte edilir. Aktivasyon için ekstrakte edilmiş madde, porselen kroze alınır ve fırında 200°C 'de 72 saat aktive edilerek AL-TPA nihai ürünü elde edilir. Çözücü ekstraksiyon metodu ile sentezlenen AL-TPA sentez aşamaları özet olarak Şekil 3.3.4b 'de belirtilmiştir.

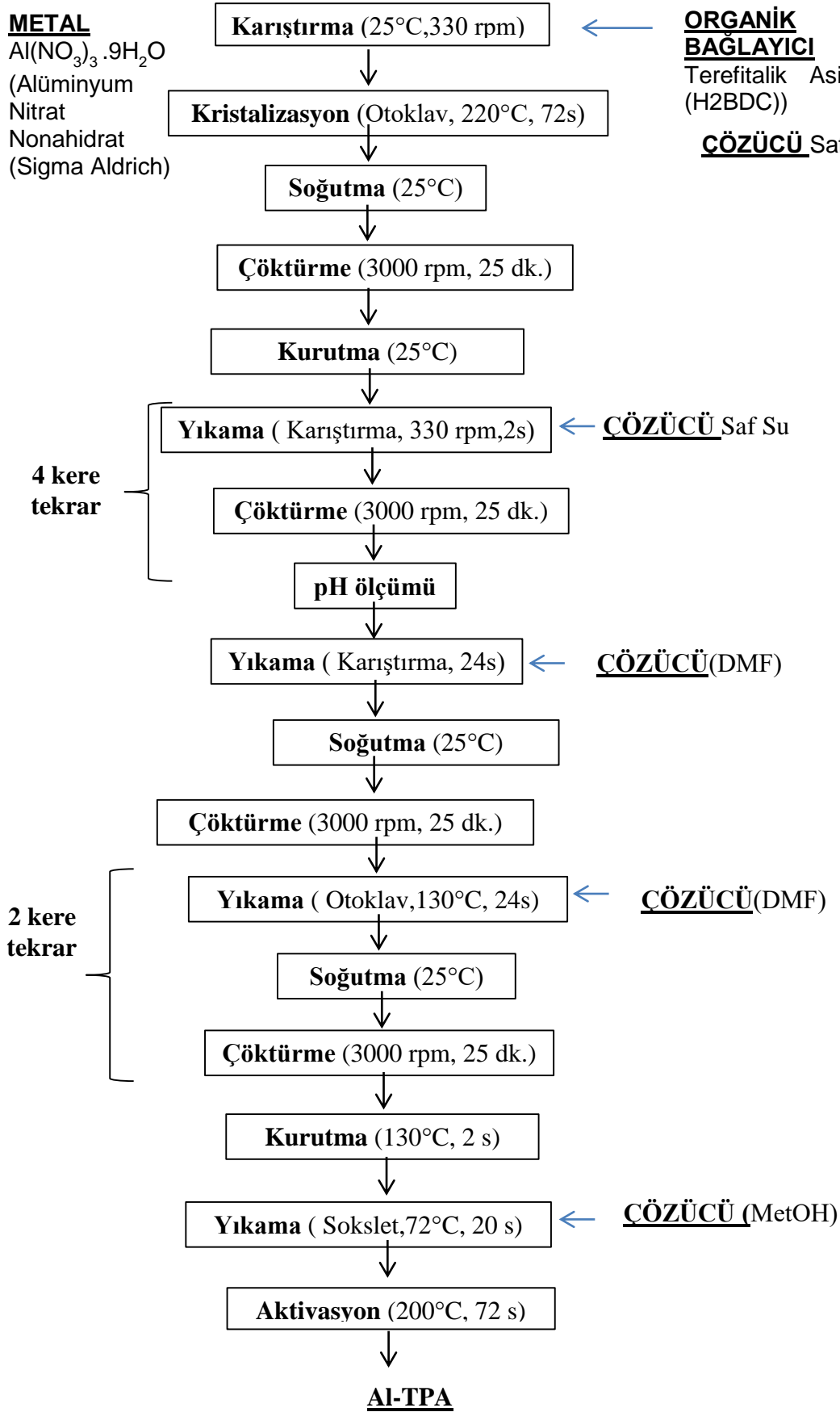


Şekil 3.3.4a. Hidrotermal metot ile Al-TPA sentezi (Kalsinasyon yöntemi ile aktivasyon)

METAL
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
(Alüminyum Nitrat Nonahidrat (Sigma Aldrich))

ORGANİK BAĞLAYICI
Tereftalik Asit (TPA, (H2BDC))

CÖZÜCÜ Saf Su

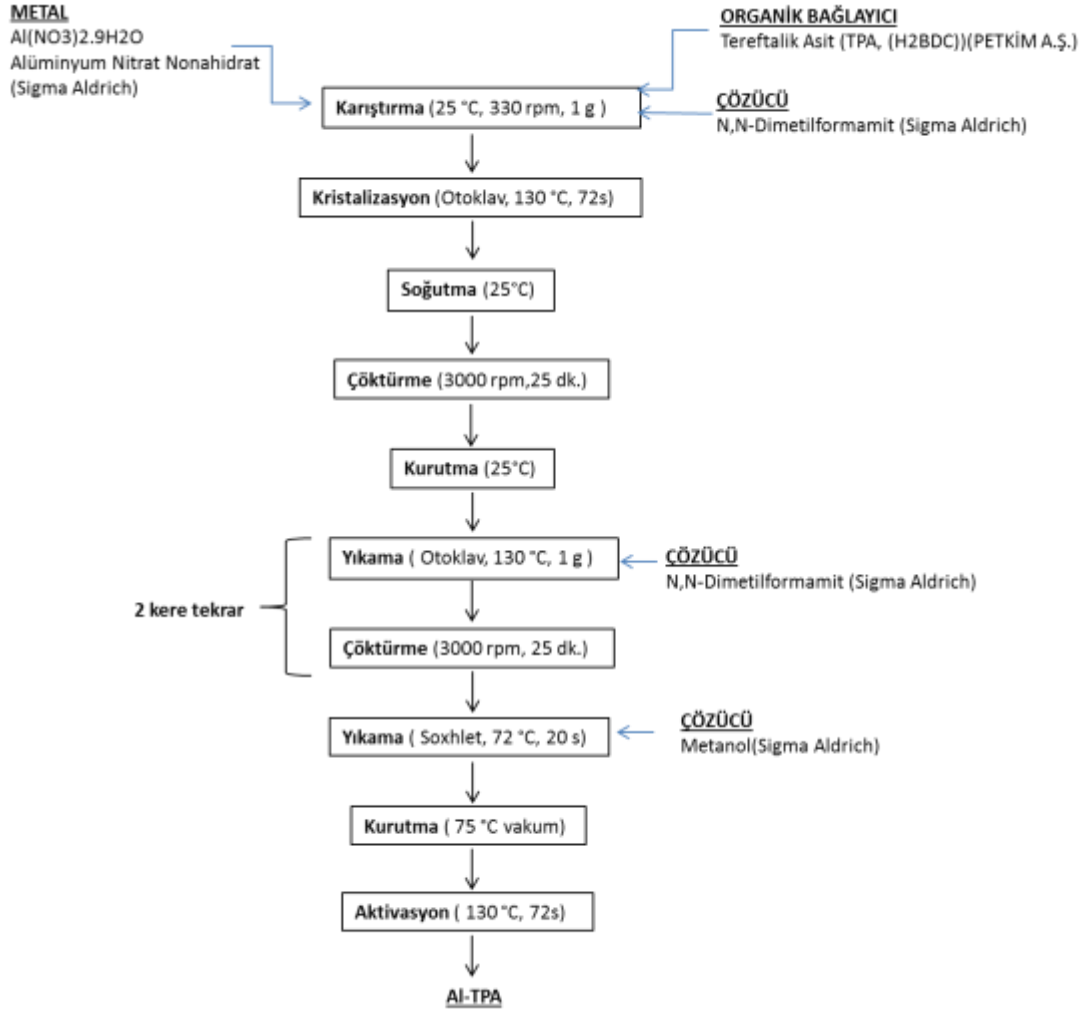


Şekil 3.3.4b. Hidrotermal metot ile Al-TPA sentezi (çözücü ekstraksiyonu ile aktivasyon)

❖ Solvotermal Metot

Chen vd., (2012) tarafından geliştirilen prosedür modifiye edilerek bu projedeki Al-TPA'nın solvotermal sentez metodu olarak uygulanmıştır. Molar oranları 1 Al (1.85 g): 1.48 TPA (1.21 g): 184.5 DMF (70ml) olacak şekilde ürünler teflon kap içerisinde 1 gün boyunca oda sıcaklığında 330 rpm'de karıştırılır ve otoklava konulur. Kristalizasyon basamağı için otoklav etüvde (130°C 'de 72 saat) bekletilir ve ardından oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra 3000 rpm'de 25 dk oda sıcaklığında santrifüj işlemi uygulanır ve katı faz bir gün oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Yıkama işlemi için, katı faz 50ml DMF ile çözdürülüp otoklav içine konulur ve 130°C'de 1 gün etüvde bekletilir. Otoklav fırından çıkartılıp soğumaya bırakılır ve santrifüj işlemi uygulanır. Yapılan DMF ile yıkama işlemi bir kez daha tekrarlanır. Elde edilen tozlar filtre kâğıdına aktarılır ve 200 ml metanol ile Sokslet ekstraktöründe 72C'de 20 saat ekstrakte edilir. Aktivasyon aşaması için, elde edilen tozlar porselen krezeye aktarılır ve 130°C 'de aktive edilip ALTPA ürününün son halini elde ederiz. Solvotermal metot ile üretilen ALTPA'nın sentez aşamaları Şekil 3.3.4c'de özet olarak verilmiştir.

Al-TPA sentezi için incelenen parametreler ve sabit tutulan koşullar Tablo 3.3.4'de özet olarak verilmiştir. Hidrotermal sentez için kristalizasyon öncesi karıştırma süresi (1saat, 3.5 saat, 5saat) , yıkama sayısı (5,10) ve pH etkisi (3.91, 4.06) , yıkama sırasındaki çözücü etkisi (su, su/dmf /metanol) ve aktivasyon sıcaklığının (330°C, 360°C, 410°C, 420°C) incelenmiştir. Solvotermal sentez için kristalizasyon sıcaklığının (130°C, 200°C), yıkama sırasındaki çözücü (dmf/metanol, methanol) ve aktivasyon sıcaklığının(130°C, 200°C, 330°C) etkisi incelenmiştir. Hidrotermal ve solvotermal sentez yönteminde değiştirilen parametrelerin etkisi karakterizasyon çalışmaları ile gözlemlenmiştir.



Şekil 3.3.4c. Solvotermal metot ile Al-TPA sentezi

Tablo 3.3.4. Al-TPA sentezinde kullanılan yöntem ve incelenen parametreler

Sentez Yöntemi	Etki	İncelenen Parametre	Sabit Tutulan Şartlar
Hidrotermal Yöntem	Karıştırma Süresi (saat)	1 3.5 5	$T_{kri} = 220^{\circ}\text{C}$ (72s) , $T_{akt} = 330^{\circ}\text{C}$ (72s) 1Al : 0.5 TPA :80 su Yıkama= 5S
	pH Etkisi ve yıkama sayısı	3.91 (5S) 4.06 (10S)	$T_{kri} = 220^{\circ}\text{C}$ (72s) , $T_{akt} = 330^{\circ}\text{C}$ (72s) 1Al : 0.5 TPA :80 su
	Çözücü ve yıkama Etkisi	Su (5su) Su + DMF + Metanol (5S +1D+2D(ab)+1M(sx))	$T_{kri} = 220^{\circ}\text{C}$ (72s) , $T_{akt} = 330^{\circ}\text{C}$ (72s) 1Al : 0.5 TPA :80 su
	Aktivasyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	330 360 410 420	$T_{kri} = 220^{\circ}\text{C}$ (72s) , $T_{akt} = 330^{\circ}\text{C}$ (72s) 1Al : 0.5 TPA :80 su Yıkama= 5su
Solvotermal Yöntem	Kristalizasyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	130 200	$T_{akt} = 200^{\circ}\text{C}$ (72s) 1 Al: 1.48 TPA: 184.5 DMF Yıkama= 2D(ab) + 1M (sx)
	Yıkamada çözücü etkisi	DMF+Metanol Methanol	$T_{kri} = 130^{\circ}\text{C}$ (72s) $T_{akt} = 200^{\circ}\text{C}$ (72s) 1 Al: 1.48 TPA: 184.5 DMF
	Aktivasyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	130 200 330	$T_{kri} = 200^{\circ}\text{C}$ (72s) 1 Al: 1.48 TPA: 184.5 DMF Yıkama= 2D(ab) + 1M (sx)

*S=su, D=DMF, M=metanol 5S= 5 kere su ile yıkama, 2D(ab)= otoklav içinde DMF ile yıkama, 1M(Sx) = metanol ile sokslet yıkama

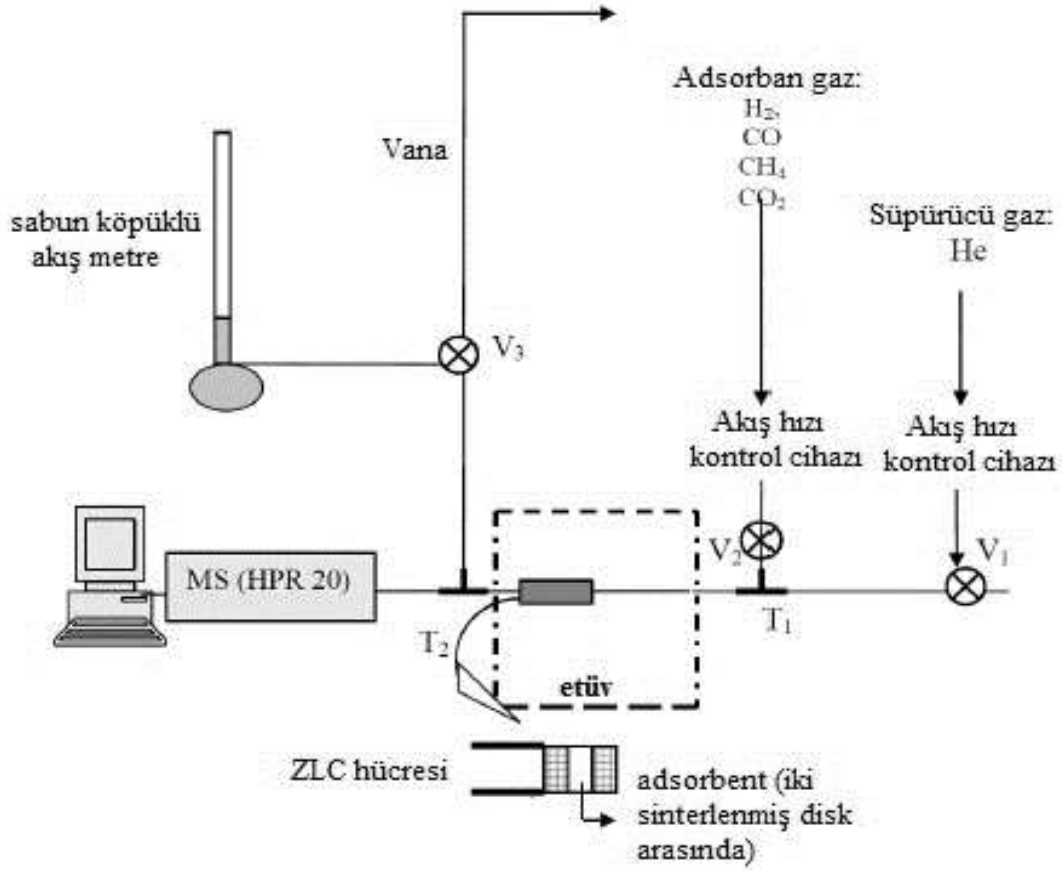
3.4 MOF ların Özelliklerinin Belirlenmesi

Sentezlenen MOFların morfolojik özelliklerinin tayini taramalı elektron mikroskopu (SEM, FEI QUANTA 250 FEG) kullanılarak farklı büyütme oranlarında incelenmiştir. Sentezlenen MOF ların ısı stabilitesi ısı ağırlık analiz cihazında (Shimadzu TGA-51) 10°C/dk ısıtma hızında ve 40 mL/min hava akış hızında yapılmasıyla gözlemlenmiştir. Atomlar arası etkileşimler ve bağlı grupların belirlenmesi 1.5 mg MOF örneğinin 148.5 mg KBr ile karıştırılıp pelet haline getirilmesiyle Fourier-Transform kızıl ötesi spektrometresi (FTIR, Shimadzu 8201) kullanılarak, incelenmiştir. Mineralojik ve kristalografik yapının analizi X-ışını kırınımı (XRD, Philips X'Pert Pro Diffractometer) cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen MOFların gözeneklilik ve yüzey alanı hacimsel adsorpsiyon cihazı (Micromeritics-ASAP2010M) kullanılarak 77 K de elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri kullanılarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon denemelerinden önce MOFlar 200°C de 24 saat süre ile 10⁻⁵mbar dan daha iyi vakum ile degaz edilmiştir.

3.5 Difüzyon Katsayısı Ölçüm Çalışmaları

Difüzyon katsayısı ölçüm çalışmaları için kullanılan ZLC (Zero Length Column) yöntemi Kromatografik bir yöntem olup az miktarda madde kullanımı ve diğer kinetik ölçüm metodlarına göre basit bir sistem olması nedeni ile ekonomiktir.

ZLC deney düzeneği (Şekil 3.5.1.) adsorbent dolgulu kolon, 300°C ye ısıtılabilen etüv (Binder), akış hızı kontrol elemanları ve Kütle Spektrometrisinden (MS-Hiden HPR20) oluşmaktadır. İki adet sinterlenmiş disk (35µm) (Alltech) arasına 1-2 mg adsorban yerleştirilerek adsorbent dolgulu kolon (ZLC) hazırlanır. Adsorbana ait tozların MS cihazına kaçmaması için kolonun kalan yerleri cam yünü ile kaplanır. Adsorbat gazlar (H₂, CH₄, CO, CO₂) ve süpürücü gaz (He) ayrı iki vana (V1, V2) bağlıdır. Bu gazların akış hızları DFC akış hızı kontrol elemanları (Aalborg DFC26 Mass Flow Controller) ile kontrol edilir. Çıkışta bulunan vana (V3) vent yönüne çevrildiğinde, gazların bir kısmı açık olan V3 vanasından dışarı giderken bir kısımda MS cihazı tarafından vakumlanarak çekilir. V3 vanası sabun köpüklü akış metre yönüne çevrilip, gaz akış hızı kontrol edilir ve doğrulanır. Adsorpsiyon için toplam akış hızı 100 ml/dk olacak şekilde seyreltik (%10) adsorptif -Helyum gaz karışımı ZLC a gönderilir. MOF adsorbat gaz ile dengeye gelince adsorbat gaz akışı durdurulur ve saf Helyum süpürücü gazı (100 ml/dk) ile desorpsiyon sağlanır. Desorpsiyon eğrisinin analizi ile difüzyon katsayısı ve Henry denge katsayısı hesaplanabilir. Etüv sıcaklığı 200°C ye yükseltilerek, 10 ml/dk Helyum süpürücü gazı ile MOFun 1 gün boyunca degaz işlemi yapılır.



Şekil 3.5.1. ZLC deney düzeneği

Adsorpsiyon sıcaklığı olan 34°C, 70°C, 100 °C 'de elde edilen desorpsiyon eğrileri, difüzyon katsayısı ve Henry denge katsayısı elde edilir.

ZLC sisteminde kullanılan küresel MOF adsorbentleri, homojen bir şekilde yayılmış ZLC hücresinde bir kaç tabaka halinde bulunmaktadır. Adsorbent üzerine gönderilen süpürücü ve adsorban gazlarının ideal olduğu ve birbirleriyle çok iyi karıştığı kabul edilir. ZLC hücresinin kısa olması ve gerektirdiği adsorbent miktarının çok az olması ısı ve dış kütle transferine karşı direncin adsorpsiyon kinetiği üzerine olan etkisinin ihmal edilmesine olanak sağlar. Bu özelliklerdeki adsorbent dolgulu kolondan (ZLC) desorpsiyonun diferansiyel kütle transfer denklemleri;

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (15)$$

$$V_s \frac{d\bar{q}}{dt} + F C = 0 \quad (16)$$

Burada r tanecik yarıçapı, D_c tanecik (kristal) içi difüzyon katsayısı, V_s taneciğin katı hacmi, F süpürücü gazın akış hızı, q ve C adsobat ve adsorptif derişimi, t zamandır. Aşağıdaki başlangıç ve sınır koşulları ile;

$$q(r, 0) = \bar{q}(0) = q_0 = K C_0 ; \quad C(0) = C_0 ; \quad \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (17)$$

adsorplanan miktardaki değişim aşağıdaki analitik çözüm denklemini elde edilir;

$$\frac{q_0 - \bar{q}}{q_0} = 1 - 6L^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_n^2 D_c t / r^2)}{\beta_n^2 [\beta_n^2 + L(L-1)]} \quad (18)$$

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (19)$$

Denklem 4 süpürücü gaz derişiminin(C) giriş derişimine (C_0) oranı şeklinde yazılabilir;

$$\frac{C}{C_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_n^2 D_c t / r^2)}{\beta_n^2 + L(L-1)} \quad (20)$$

Yüksek akış hızları ve desorpsiyonun ilerleyen kısımlarında denklem 20

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \approx \ln \left(\frac{2L}{\beta_1^2 + L(L-1)} \right) - \left(\beta_1^2 \frac{D}{R^2} \right) t \quad (21)$$

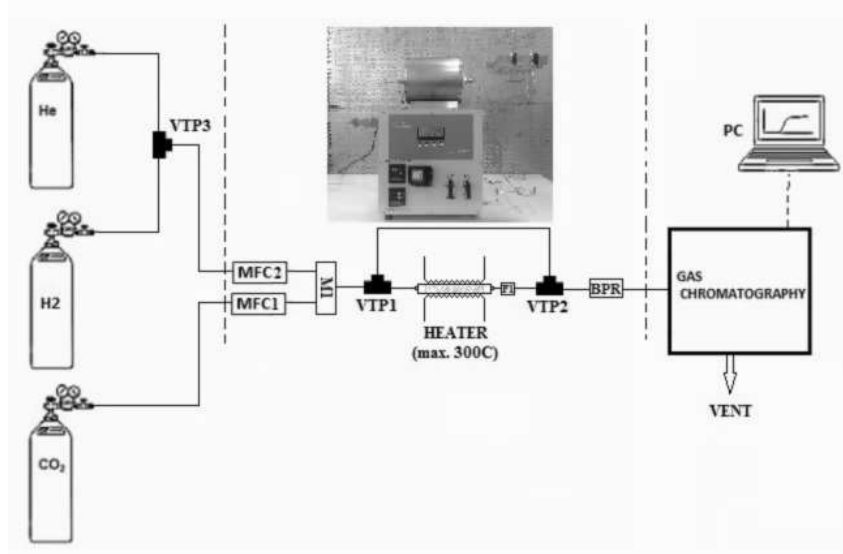
şeklinde yazılarak difüzyon katsayısı (D_c) ve Henry katsayısı (K) hesaplanabilir. Burada L zaman sabitidir.

$$L = \frac{1}{3} \frac{\text{purge flow rate}}{\text{crystals volume}} \frac{r^2}{KD_c} = \left(\frac{r^2}{D_c} \right) / \left(\frac{3KV_s}{F} \right) \quad (22)$$

3.6 Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları

Laboratuvarımızda yapılan adsorpsiyon çalışmaları, Şekil 3.6.1' de gösterilen deney düzeneği ile yapılmıştır. Düzenekte gaz (karbon dioksit, karbon monoksit, hidrojen, helyum) hazırlama ünitesi içinde üç yollu vanalar (VTP1, VTP2, ve VTP3), akış hızı kontrol elemanları (MFC1 ve MFC2) ile manifold/dağıtıcı (M1), adsorban ile doldurulan kolon ve gaz analiz

edici (GC-Agilent 7890A) bulunmaktadır.



Şekil 3.6.1. Gaz adsorpsiyon sistemi; VTP1, VTP2, ve VTP3: üç yollu vanalar, MFC1 and MFC2: akış kontrol elemanları, M1: manifold, F1: filtre, BPR: geri basınç regülatorü

İkili gaz karışımlarının adsorpsiyonu için, ikili gazlar (CO_2/H_2 , CO/H_2 , CH_4/H_2 ve CO_2/CH_4 ve) yüksek basınçlı regülatorler tarafından, belirli bir akış hızı elde etmek için akış hızı kontrol elemanlarına gönderilir. Adsorpsiyon işleminde kullanılacak gazlar dağıtıcı (manifold) içinde karışır ve akış kontrol elemanları tarafından VTP1' e gönderilerek gazın geçiş yönüne (bypass ya da reaktör tarafı) karar verilir. Bypass hattı kullanılan gazların reaktöre yani dolgulu kolona gönderilmeden önce sabit bir akış hızına sahip olması için kullanılır. Bypass hattından geçen ikili gaz karışımı sabit bir akış hızına sahip olduktan sonra, VTP1 ve VTP2 vanaları bypass hattından reaktör tarafına çevrilerek adsorpsiyon işlemi başlatılır ve gaz karışımı dolgulu kolon üzerinden geçmeye başlar. Dolgulu kolondan çıkan gaz karışımı, kolonun çıkışında bulunan gaz kromatografı ile analiz edilir. Kullanılan gaz kromatografının iki adet ısı iletkenlik detektörü bulunmaktadır: ön ve arka (TCD) detektörler ile iki taşıyıcı gaz (ön: helyum 40mL/dk ve arka: nitrojen 40mL/dk). Her bir adsorpsiyon çalışmasından sonra ikili gaz karışımının akış hızının toplam değerine eşit miktarda helyum süpürücü gazı geçirilmesiyle desorpsiyon işlemi yapılır. Son olarak kolon sıcaklığı artırılarak adsorbanın rejenerasyonu tamamlanır.

Adsorpsiyon kolonu adsorban ile doldurulmasıyla geri basınç düzenleyicisi (BPR, Bronkhorst) sayesinde 1, 5 ve 10 bar' lık ortamlarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kolona doldurulan adsorban parçacıklarının kolondan dışarıya süpürülmesini önlemek

amacıyla kolonun giriş ve çıkış uçları kuvars pamuğu ile doldurulmuştur. Sentezlenen metal organik ağ yapılarından en yüksek yüzey alanına sahip olan Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA örneklerinin özellikleri ve sistemin güvenilirliğini test etmek amacı ile kolona doldurulmuş zeolit 13-X ve bu kolonların karakteristiği Tablo 3.6.1' de verilmiştir.

Tablo 3.6.1. Dolgulu kolon karakteristiği ve kolona doldurulan Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA, Al-TPA ve zeolit 13-X özellikleri

Kolon Karakteristikleri ve Adsorban Özellikleri	Kolona Doldurulan Adsorbanlar				
	Cu-TPA (toz)	Ti-TPA (toz)	Zn-TPA (toz)	Al-TPA (toz)	Zeolit-13X (granül)
Kolon uzunluğu (cm)	24.8	17.7	24	24.5	24.8
Kolon çapı (cm)	0.67	0.80	0.65	0.60	0.67
Adsorban tabaka uzunluğu (cm)	10.8	13.0	14.6	15.5	18.80
Yatak hacmi (cm ³)	3.81	6.5	4.8	4.4	3.81
^a Mikro gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.26	0.53	0.31	0.68	0.49
^b Ortalama gözenek çapı (Å)	6.0	6.2	8.5	9.9	5.8
Yüzey alanı (S _{BET}) (m ² /g)	530	1237	778	1270	1359
Boşluk hacmi (V _{yatak} -V _{katı}) (cm ³)	2.78	4.61	3.91	4.46	1.55
Doldurulan adsorban miktarı (g)	4	3	3	2.5	4.6

^aBJH methodu kullanılarak hesaplanmıştır.

^bHorvath-Kawazoe methodu kullanılarak hesaplanmıştır.

Dolgulu kolon etrafında yapılan adsorbat dengesi (23) eşitliğinde yer almaktadır.

$$\frac{dn_a}{dt} = F_{a0} - F_a \quad (23)$$

Adsorblanan gaz miktarını (mmol), n_a hesaplamak için (24) eşitliği kullanılmıştır.

$$dn_a = F_{a0} \int_0^t \left(1 - \frac{F_a}{F_{a0}}\right) dt \quad (24)$$

X_a ($F_a/F_{a0}=C/C_0$) kolona giriş ve çıkıştaki gaz akış hızlarının oranı olarak tanımlanmıştır. Denklem 2' deki eşitiğin 0 dan t anına kadar integrali alınarak (25) eşitliği elde edilmiş, böylece gazın kolondaki ortalama kalma süresi (dk), τ_a hesaplanmıştır.

$$\tau_a = \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (25)$$

Adsorbent tarafından adsorplanan gaz miktarı, q_a (mmol/g) hesaplanmasında (26) eşitliği kullanılmıştır.

$$q_a = \frac{\left(F_{a0} \cdot \tau_a - \frac{(V_b - V_s) \times P_b \times X_a}{R \cdot T_b}\right)}{m_{ads}} \quad (26)$$

Yatak hacmi (mL) V_b , katı hacmi (mL) V_s , herhangi bir t anındaki adsorptif gaz miktarı C ve adsorptif gazın yatak girişindeki yoğunluğu C_0 ile, yatak içindeki basınç (bar) P_b ile; herhangi bir t anındaki adsorptif gaz akış (mmol gaz/dk) hızı F_a ile, adsorptif gazın yatağa besleme girişindeki akış hızı F_{a0} ile gösterilmiş olup, kolon sıcaklığı (K) T_b ve ideal gaz sabiti R (0.0831 mLbar/mmolK) ile belirtilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu projede Alüminyum terefitalat (Al-TPA), Titanyum terefitalat (Ti-TPA), Bakır terefitalat (Cu-TPA) ve Çinko terefitalat (Zn-TPA) metal organik ağ yapıları (MOF) sentezlenmiş ve yapısal özellikleri belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip Al-TPA, Ti-TPA, Cu-TPA ve Zn-TPA lar adsorbent olarak seçilmiş, ZLC metodu ile CO₂, CO, H₂ ve CH₄ gazlarının seçilen adsorbentlerde difüzyon katsayısı ve bu gazların ikili karışımlarının seçilen adsorbent dolgulu kolonda salıverme eğrileri yardımı ile ayırma etkinliği elde edilmiştir.

4.1 Sentez Çalışmaları

Bu projede Alüminyum terefitalat (Al-TPA), Titanyum terefitalat (Ti-TPA), Bakır terefitalat (Cu-TPA) ve Çinko terefitalat (Zn-TPA) ağ yapıları sentezlenmiştir. Sentez aşamasında literatürde verilen reçete (yöntem) kullanılmakla beraber yüzey alanlarını arttırmak için sentez basamakları olan

- Kristalizasyon
- Yıkama
- Isıl aktivasyon

Basamaklarında değişiklik yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda hedeflenen yapısal özelliklere ulaşmak üzere çok sayıda sentez yapılmıştır.

4.1.1 Ti-TPA Sentezi

Reaktör tipinin etkisi

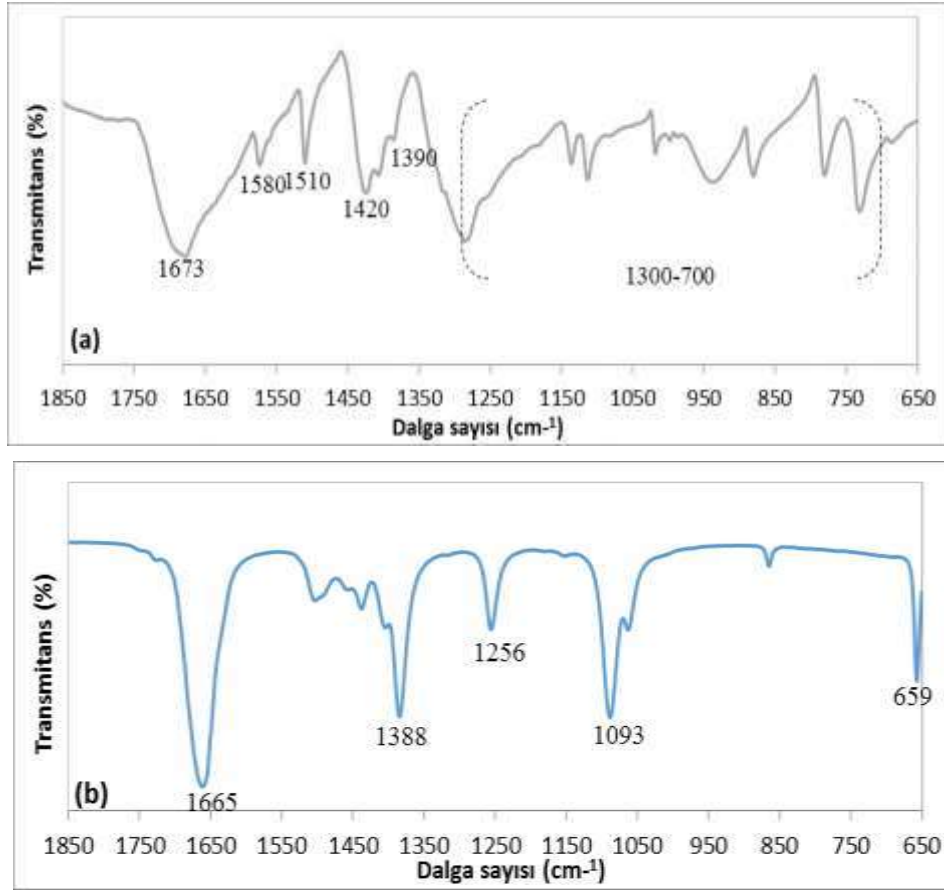
Bu çalışmada, Ti-TPA MOF yapıları iki farklı reaktör sistemi(karıştırmalı ve otoklav) kullanılarak sentezlenmiş ve sentez koşulları Tablo 4.1.1.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1.1.1.Farklı reaktör sistemleri kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları

Etki	İncelenen parametreler	Sabit koşullar
Reaktör tipi	Otoklav reaktör Karıştırmalı reaktör	$T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$ $W = 3\text{HD} + 5\text{MSt}$ R150

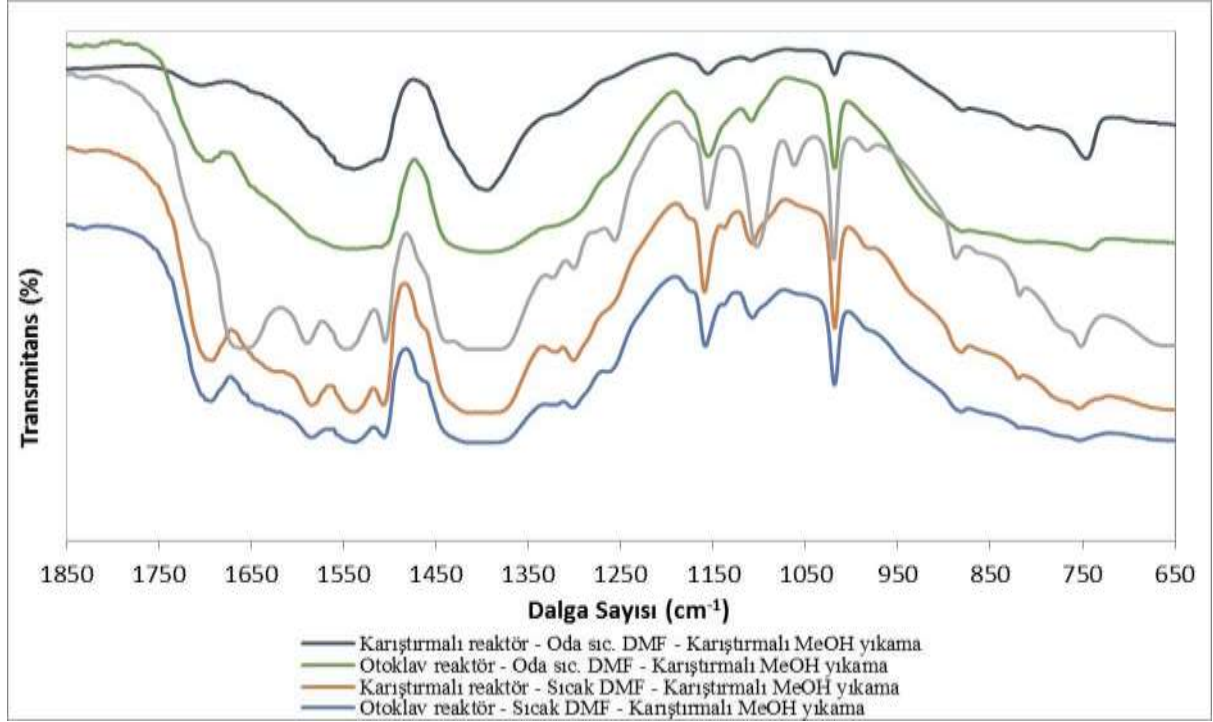
^aKurutma işleminde 150°C'ye kadar kademeli sıcaklık artışı

Şekil 4.1.1.1(a)'da verilen FTIR spektrumunda, 1673 cm^{-1} 'de aromatik karboksilik asite ait karboksil grubu (Rada vd., 2015), 1580 ve 1510 cm^{-1} 'de asimetrik C-O gerilme (Zhao vd., 2013), 1420 cm^{-1} 'de karboksilik gruplarının C=O simetrik gerilme titreşimleri (Rada vd., 2015) ve 1390 cm^{-1} 'de C-O simetrik gerilme titreşimleri (Zhao vd., 2013) görülmektedir. 1300-700 cm^{-1} aralığında görülen pikler ise TPA'nın düzlem dışı eğilme titreşimlerini göstermektedir (Zhao vd., 2013). DMF'ye ait FTIR spektrumunda (Şekil 4.1.1.(b)) 1665 cm^{-1} 'de C=O gerilme (Dikio ve Farah., 2013), 1388 cm^{-1} 'de C-N gerilme, 1256 cm^{-1} 'de N-CH₃ gerilme, 1093 cm^{-1} 'de N-C_m-H deformasyonu ve 659 cm^{-1} 'de O=C-N-C bükülme titreşimleri(Sharma vd., 2007) görülmektedir.



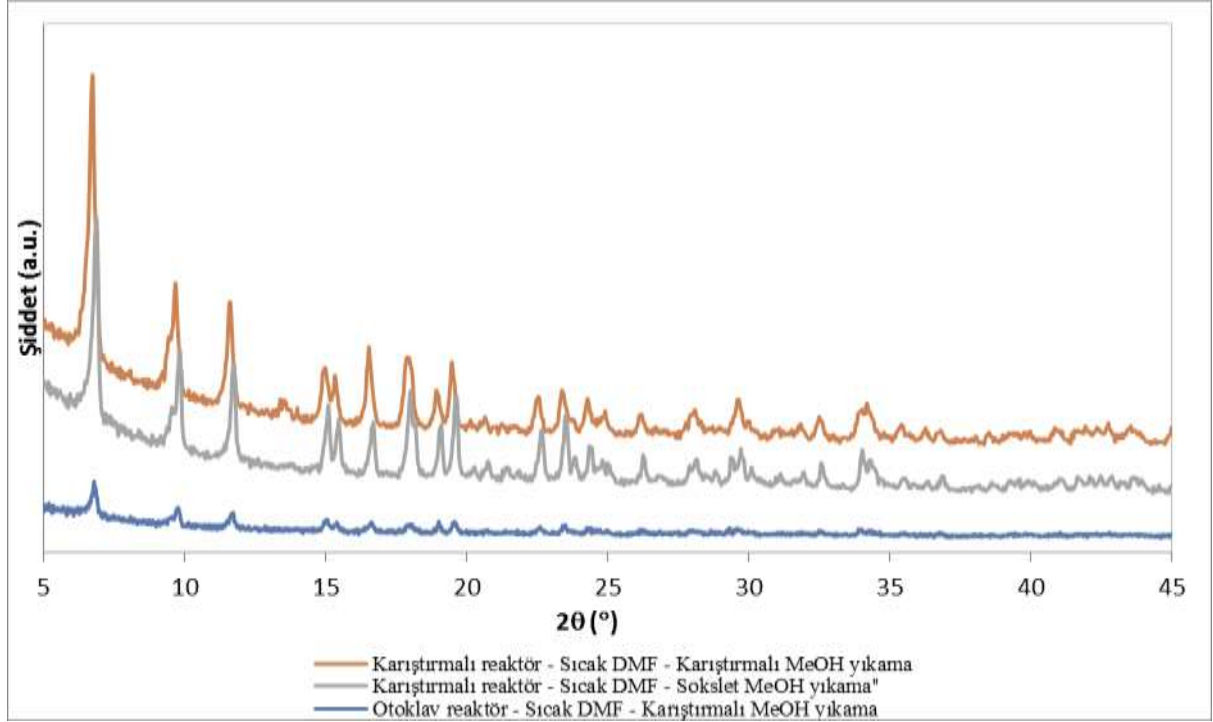
Şekil 4.1.1.1. (a) TPA ve (b) DMF FTIR spektrumları

Şekil 4.1.1.2' de verilen. FTIR spektrumlarından (1673 cm^{-1} piki) reaksiyona girmemiş TPA varlığı görülmektedir. Spektrumlardaki 1400 cm^{-1} ' deki pik ise Ti-TPA MOF yapısının oluşumunu gösteren Ti ile TPA arasındaki eğilme bağlarını göstermektedir (Rada vd., 2015). Ayrıca $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen geniş aralık O-Ti-O bağ oluşumunu göstermektedir (McNamara vd., 2013). Farklı reaktör tipinin kullanılması, sentezlenen Ti-TPA yapılarının FTIR spektrumlarında büyük değişiklik meydana getirmemiş ve iki farklı reaktör tipinde de benzer yapılar sentezlenmiştir.



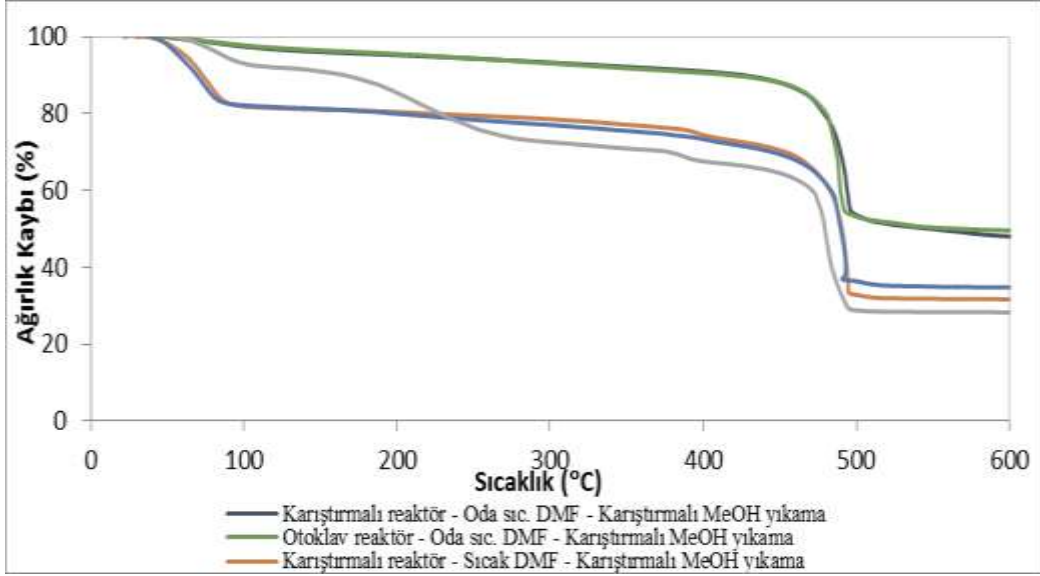
Şekil 4.1.1.2. Ti-TPA MOF tanelerine reaktör tipinin ve yıkama tekniklerinin etkisini gösteren FTIR spektrumları ($T_{\text{reaksiyon}} = 95 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72 \text{ saat}$, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$)

Sentezlenen yapıların XRD desenlerinde (Şekil 4.1.1.3) Ti-TPA MOF' un karakteristik pikleri ($2\theta=6.7, 9.8 \text{ ve } 11.6^\circ$) görülmüştür (McNamara vd., 2013). Karıştırılmalı reaktörde üretilen Ti-TPA MOF'ların pik şiddetinin daha yüksek olması bu reaktörde sentezlenen yapıların kristal yapısının daha iyi geliştiğini göstermiştir.



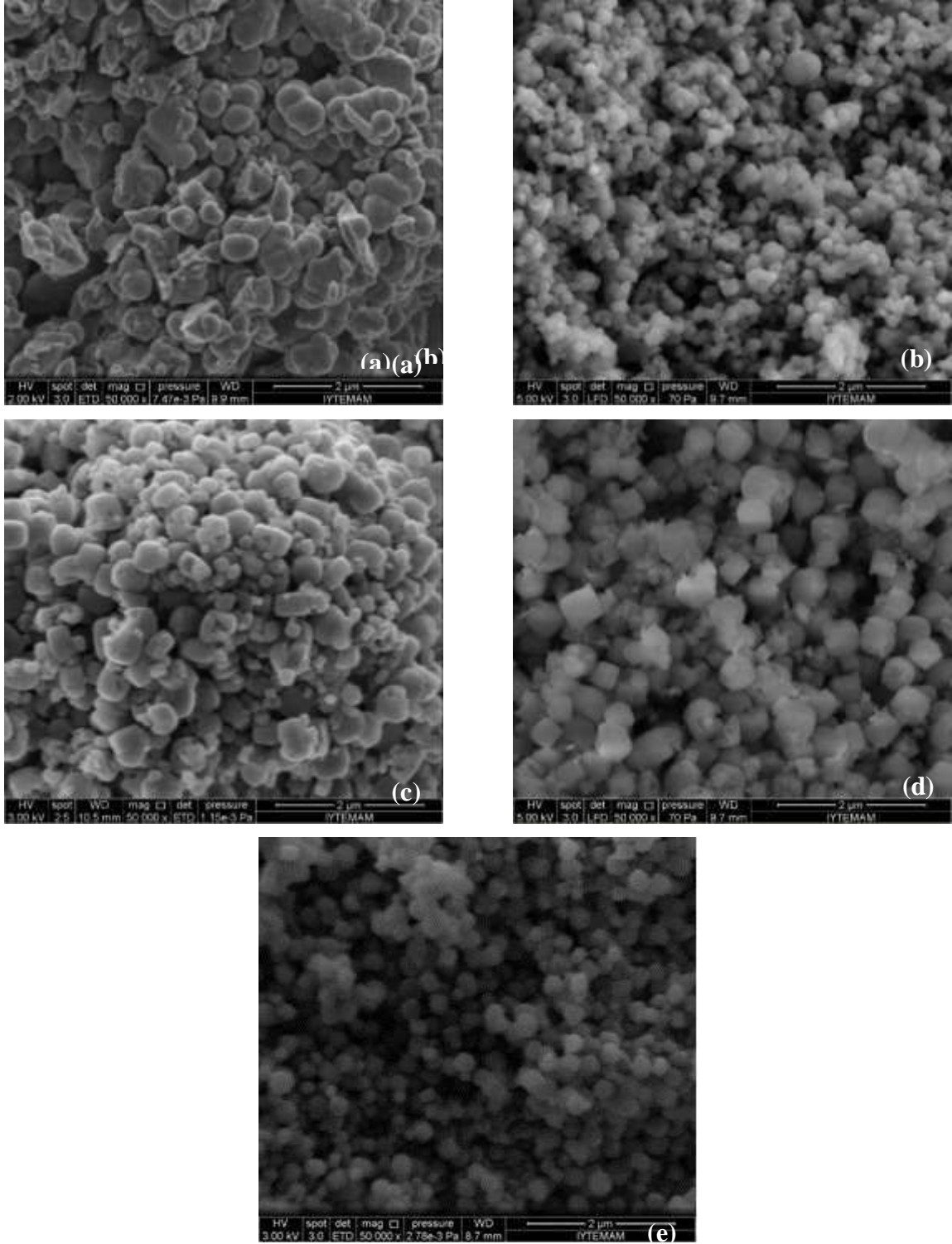
Şekil 4.1.1.3. Ti-TPA MOF tanelerine reaktör tipi ve yıkama tekniklerinin etkisini gösteren XRD spektrumları ($T_{\text{reaksiyon}} = 95 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72 \text{ saat}$, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$)

Şekil 4.1.1.4'de verilen Isıl gravimetrik eğrilerinde (TGA) 300°C ' ye kadar gerçekleşen ağırlık kaybı, yıkama çözücülerine (MeOH ve DMF) aittir. MeOH $25\text{-}100^\circ\text{C}$, DMF ise $100\text{-}200^\circ\text{C}$ sıcaklık aralıklarında yapıdan uzaklaştırılabilmektedir. 300°C 'den sonra gözlenen ağırlık kaybı TPA bağlayıcılarının kırılarak yapının TiO_2 ' ye dönüşümü olarak değerlendirilmektedir (McNamara vd., 2013; Dan-Hardi vd. 2009).Reaktör tipi sentezlenen yapıların ısıl kararlılıkları üzerinde herhangi bir değişiklik yaratmamıştır.



Şekil 4.1.1.4. Ti-TPA MOF tanelerine reaktör tipi ve yıkama tekniklerinin etkisini gösteren TGA eğrileri ($T_{\text{reaksiyon}} = 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72 \text{ saat}$, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$)

Şekil 4.1.1.5' de verilen SEM fotoğrafları her iki reaktörde üretilen Ti-TPA MOF yapılarının nano boyutlarda disk ve kübik tanelerden oluştuğunu göstermektedir. SEM fotoğraflarından, karıştırılmalı reaktör kullanılarak sentezlenen yapıların otoklav reaktöre göre daha büyük, boyut ve şekil dağılımlarının ise daha heterojen oldukları görülmektedir.



Şekil 4.1.1.5. Ti-TPA MOF tanelerine reaktör tipinin ve yıkama tekniklerinin etkisini gösteren SEM fotoğrafları a. Karıştırmalı reaktör - Oda sıc. DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama b. Otoklav reaktör - Oda sıc. DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama c. Karıştırmalı reaktör – Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama d. Otoklav reaktör – Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama e. Karıştırmalı reaktör – Sıcak DMF – Sokslet MeOH yıkama ($T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$)

MOF yapılarının en önemli özelliği olan yüzey alanı ve gözeneklilikleri N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile ölçülmüş, yüzey özellikleri Tablo 4.1.1.2'de verilmiştir. Aynı koşullarda otoklav reaktörde üretilen yapıların BET yüzey alanları karıştırmalı reaktörde üretilenlere göre daha yüksek bulunmuştur. Karıştırmalı reaktörde elde edilen yapıların mikro gözenekli, otoklav reaktörde üretilenlerin ise mezo gözenekli oldukları görülmüştür.

Tablo 4.1.1.2. Reaktör tipinin Ti-TPA MOF tanelerinin yüzey özelliklerine etkisi (T_{reaksiyon} = 95°C, t_{reaksiyon} = 72 saat, n_{Ti} / n_{TPA} = 1/2, Karıştırmalı MeOH – Sıcak DMF)

	Karıştırmalı Reaktör	Otoklav Reaktör
BET yüzey alanı (m ² /g)	122	216
Dış yüzey alanı ^a (m ² /g)	3	159
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	118	56
Gözenek çapı (nm)	0.8 ^b	5.7 ^c

^a Dış yüzey alanı: t-plot metodu kullanılarak hesaplanmıştır, ^b Horvath-Kawazoe median mikro gözenek çapı, ^c BJH ortalama mezo gözenek çapı

Yıkama tekniklerinin etkisi

Farklı yıkama tekniklerinin Ti-TPA MOF yapısı üzerine etkilerinin incelendiği reaksiyon koşulları Tablo 4.1.1.3'de verilmiştir.

Tablo 4.1.1.3. Farklı yıkama teknikleri kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları

Etki	İncelenen parametreler	Sabit koşullar
DMF ile yıkama tekniği	<ul style="list-style-type: none"> • 3D + 5MSt • 3HD + 5MSt 	<p>Otoklav reaktör</p> <p>T_{reaksiyon} = 95°C</p> <p>t_{reaksiyon} = 72 saat</p> <p>n_{Ti} / n_{TPA} = 1/2</p>
DMF ile yıkama tekniği ve sokslet MeOH yıkaması	<ul style="list-style-type: none"> • 3D + 5MSt • 3HD + 5MSt • 3HD + 5MSx 	<p>Karıştırmalı reaktör</p> <p>T_{reaksiyon} = 95°C</p> <p>t_{reaksiyon} = 72 saat</p> <p>n_{Ti} / n_{TPA} = 1/2</p>

Şekil 4.1.1.2' de verilen FTIR spektrumlarından her iki reaktör tipi için de sıcak DMF ile yıkanan yapılarda Ti-TPA MOF oluşumunu gösteren 1400 cm^{-1} ' deki pikin (Ti ile TPA arasındaki eğilme bağı) daha belirgin olduğu görülmüştür. Bu durum sıcak DMF ile yıkanan yapıların safsızlıklardan daha iyi temizlendiğini göstermiştir. Bu nedenle, sıcak DMF ile yıkamanın daha etkili olduğuna karar verilmiş ve diğer parametrik çalışmalar sıcak DMF yıkaması ile gerçekleştirilmiştir. MeOH ile DMF yer değiştirmesinde karıştırmalı MeOH ve sokslet MeOH yıkama tekniklerinin etkisi karşılaştırılmıştır. Sokslet MeOH ile yıkanan yapılarda DMF' ye ait olan C=O ve N-C_m-H bağlarının (sırası ile 1665 ve 1093 cm^{-1}) daha belirgin olması, bu teknikle ile DMF'nin yapıdan tam olarak uzaklaştırılmadığını göstermiştir.

Farklı yıkama teknikleri kullanılarak sentezlenen yapıların XRD spektrumları Şekil 4.1.1.3' de verilmiştir. Karıştırmalı MeOH ile yıkanan yapılardaki karakteristik Ti-TPA MOF piklerinin sokslet MeOH ile yıkanan yapılardakinden daha şiddetli olduğu görülmüştür.

Sentezlenen Ti-TPA MOF yapılarının TGA analizleri Şekil 4.1.1.4'de verilmiştir. Her iki reaktör tipi için de yapıların TGA eğrilerindeki 100°C ' ye kadar olan ağırlık kaybı MeOH'ın, 200°C 'ye kadar olan ağırlık kaybı ise DMF' nin uzaklaşması olarak değerlendirilmiştir. Sıcak DMF ile yıkamada belirgin ağırlık kaybı görülmektedir. Yapıdan MeOH'ın yanısıra DMF'nin de uzaklaşıyor olması sokslet MeOH yıkaması ile MeOH ve DMF'nin yer değişiminin daha iyi sağlanabildiğini göstermiştir. TGA sonuçları, FTIR spektrumlarında görülen DMF varlığını desteklemektedir.

Farklı yıkama teknikleri kullanılarak sentezlenen Ti-TPA MOF yapılarının morfolojik özellikleri incelendiğinde (Şekil 4.1.1.5) kübik ve disk yapıda MOF'ların sentezlendiği ve yıkama tekniklerindeki farklılığın yapıların morfolojik özelliklerinde anlamlı bir fark yaratmadığı görülmüştür. SEM fotoğraflarından, her iki reaktör sistemi için de sıcak DMF ile yıkanan yapıların oda sıcaklığındaki DMF ile yıkanan yapılara göre daha az topaklaştığı, kristallerinin daha belirgin olduğu, şekil ve boyut bakımından daha homojen dağılıma sahip oldukları görülmektedir. Yıkama basamağında en uygun koşulların 60°C ' deki DMF ile yıkama olduğuna karar verilmiştir. Sıcak DMF ve sokslet MeOH ile yıkanan yapıların SEM fotoğraflarında da homojen dağılımlı kübik ve disk yapıda Ti-TPA MOF'ların oluştuğu gözlenmiştir.

Karıştırmalı reaktörde sentezlenen Ti-TPA MOF yapılarının yüzey alanı değerleri (Tablo 4.1.4) karşılaştırıldığında, sokslet MeOH ile yıkanan yapıların, karıştırmalı MeOH ile yıkanan yapılara göre daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Her iki teknikle mikrogözenekli Ti-TPA MOF yapıları elde edilemiştir. Sokslet MeOH yıkaması yapıların gözeneklerinin açılmasını sağlamış, dolayısı ile daha yüksek yüzey alanı elde edilmiştir.

Tablo 4.1.1.4. Ti-TPA MOF tanelerinin yüzey özelliklerine yıkama tekniğinin etkisi (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$)

	Karıştırmalı MeOH Yıkaması	Sokset MeOH Yıkaması
BET yüzey alanı (m^2/g)	122	980
Dış yüzey alanı (m^2/g)	3	174
Mikro gözenek alanı (m^2/g)	118	806
Gözenek çapı (nm)	0.8	-

Ti-TPA MOF yapılarının difüz reflektans ölçümleri UV/Görünür bölge spektrofotometresine (Shimadzu, UV 2600) entegre edilmiş ISR aparatı yardımıyla yapılmıştır. Ölçümler sırasında referans maddesi olarak BaSO_4 kullanılmış ve yapıların yasak bant enerjileri, reflektans spektrumlarının Kubelka-Munk fonksiyonuna ($F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$) dönüştürülmesiyle bulunmuştur. R_{∞} referans maddesinde gözlenen mutlak reflektansı ifade etmektedir ($R_{\infty} = R_{\text{örnek}} / R_{\text{standart}}$). Yasak bant enerjisini elde etmek için öncelikle $(F(R_{\infty})hv)^2$ denkleminin hv değerine karşı grafiği çizilmiş, elde edilen eğrinin tahmini lineer seyrettiği bölgeye çizilen teğetin geçtiği $(F(R_{\infty})hv)^2 = 0$ noktasına karşılık gelen hv değeri örneğin yasak bant enerji değeri olarak bulunmuştur. Bu doğrultuda sentezlenen Ti-TPA MOF yapılarına ait yasak bant enerji değerleri Tablo 4.1.1.5'de verilmiştir. Yüksek yasak bant enerjileri sentezlenen yapıların fotokatalitik etkinlik gösterebilmek için yüksek enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir.

Tablo 4.1.1.5. Ti-TPA MOF tanelerine yıkama tekniğinin etkisini gösteren yasak bant enerji değerleri (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$)

	E_g (eV)	E_g (nm)
Karıştırmalı MeOH Yıkaması	3.76	329.79
Sokset MeOH Yıkaması	3.78	328.04

Reaksiyon sıcaklığı ve Ti/TPA mol oranı etkisi

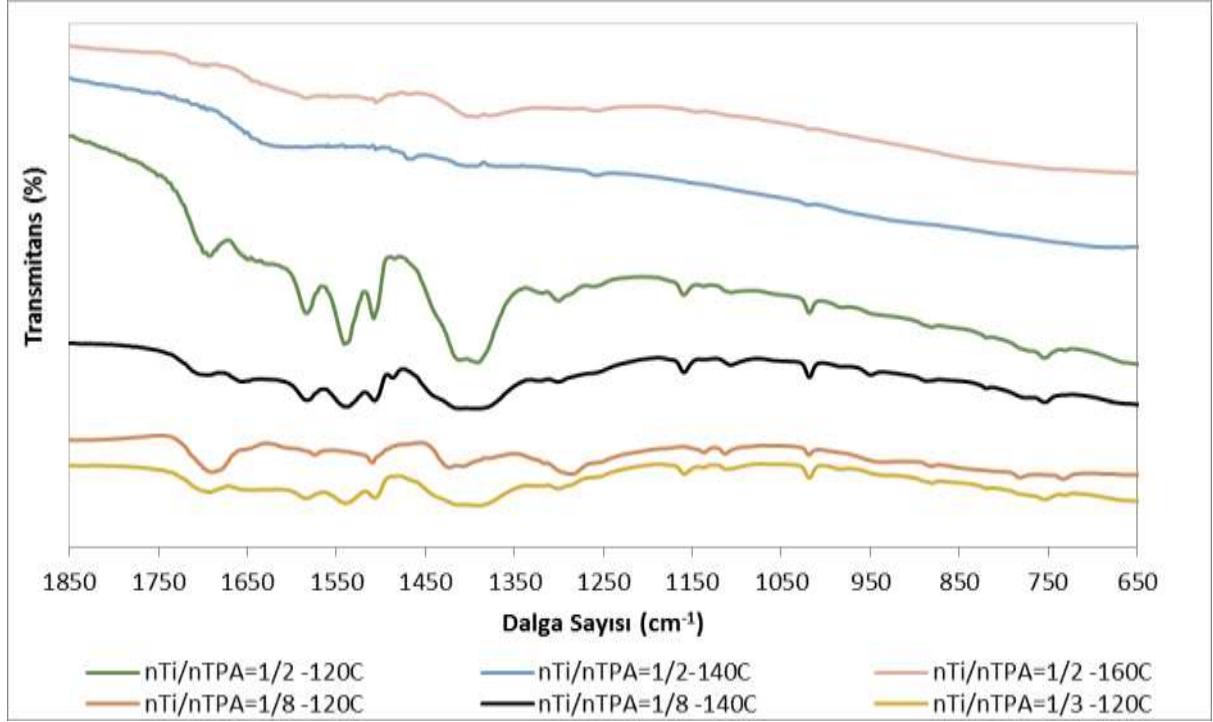
Ti-TPA MOF yapıları farklı reaksiyon sıcaklıkları ve Ti/TPA mol oranlarında sentezlenerek, reaksiyon sıcaklığı ve mol oranının sentezlenen yapıların yapısal ve morfolojik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Sentezlerin gerçekleştirildiği reaksiyon

koşulları Tablo 4.1.1.6'da verilmiştir. Sıcaklık etkisi, karıştırmalı reaktörde sıcaklığın harici sirkülasyonlu su banyosu yardımıyla reaktör ceketinden maksimum 95 °C'deki suyun geçirilerek sağlanması nedeniyle yalnızca otoklav reaktörde incelenebilmiştir. Otoklav reaktörde gerçekleştirilen sentezlerde reaksiyon sıcaklığının etkisi üç farklı ($n_{Ti}/n_{TPA} = 1/2, 1/3$ ve $1/8$), Ti/TPA mol oranında incelenmiştir.

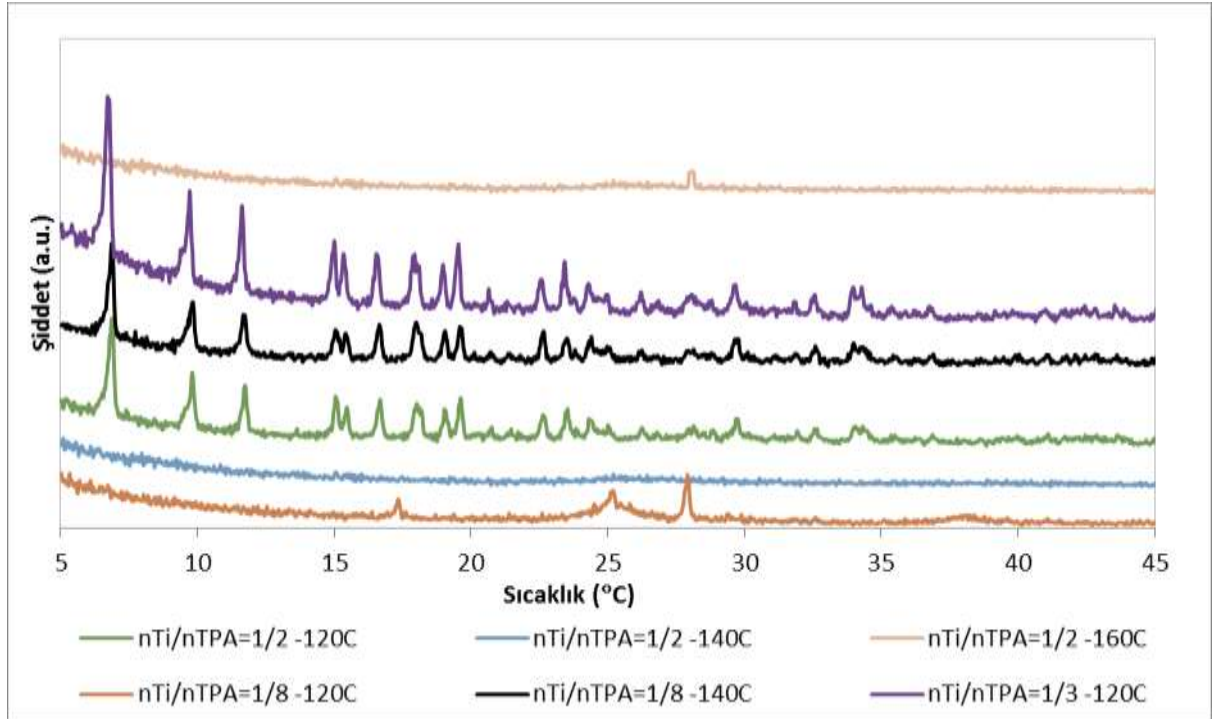
Tablo 4.1.1.6. Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve Ti/TPA mol oranları kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları

Etki	İncelenen parametreler		Sabit koşullar
	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Ti/TPA mol oranı	
Reaksiyon sıcaklığı ve Ti/TPA mol oranı	95, 120, 140, 160	1/2	Otoklav reaktör $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ sa $W = 3HD + 5Mst$ R150
	120, 140	1/8	
	120	1/3	

Şekil 4.1.1.2 ve Şekil 4.1.1.6' da verilen FTIR spektrumlarındaki 1400 cm^{-1} deki pik Ti ile TPA arasındaki eğilme bağının varlığı; Ti-TPA MOF oluşumunu göstermektedir. Ti/TPA MOF yapılarının XRD desenleri Şekil 4.1.1.3 ve Şekil 4.1.1.7'de verilmiştir. Sentezlenen yapıların XRD desenlerinde Ti-TPA MOF yapılarının karakterisitik pikleri ($2\theta = 6.7, 9.8$ ve 12°) sentez koşullarına bağlı olarak görülmektedir.

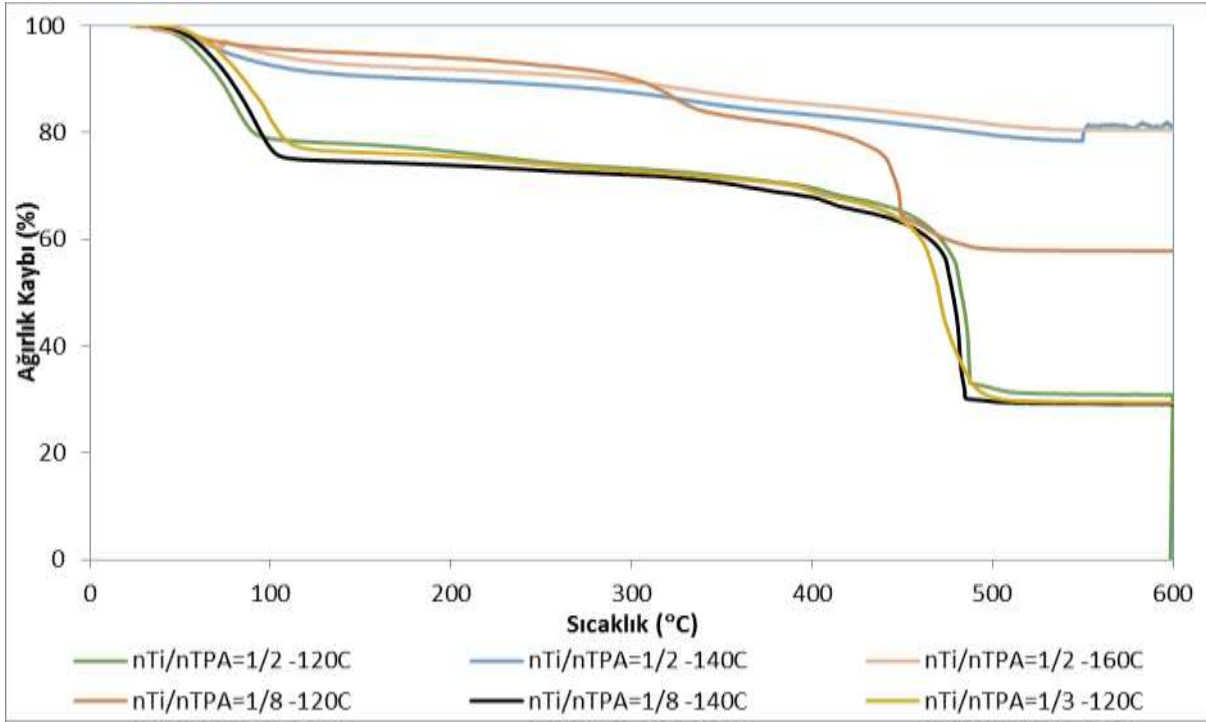


Şekil 4.1.1.6. Ti-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren FTIR spektrumları (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama)



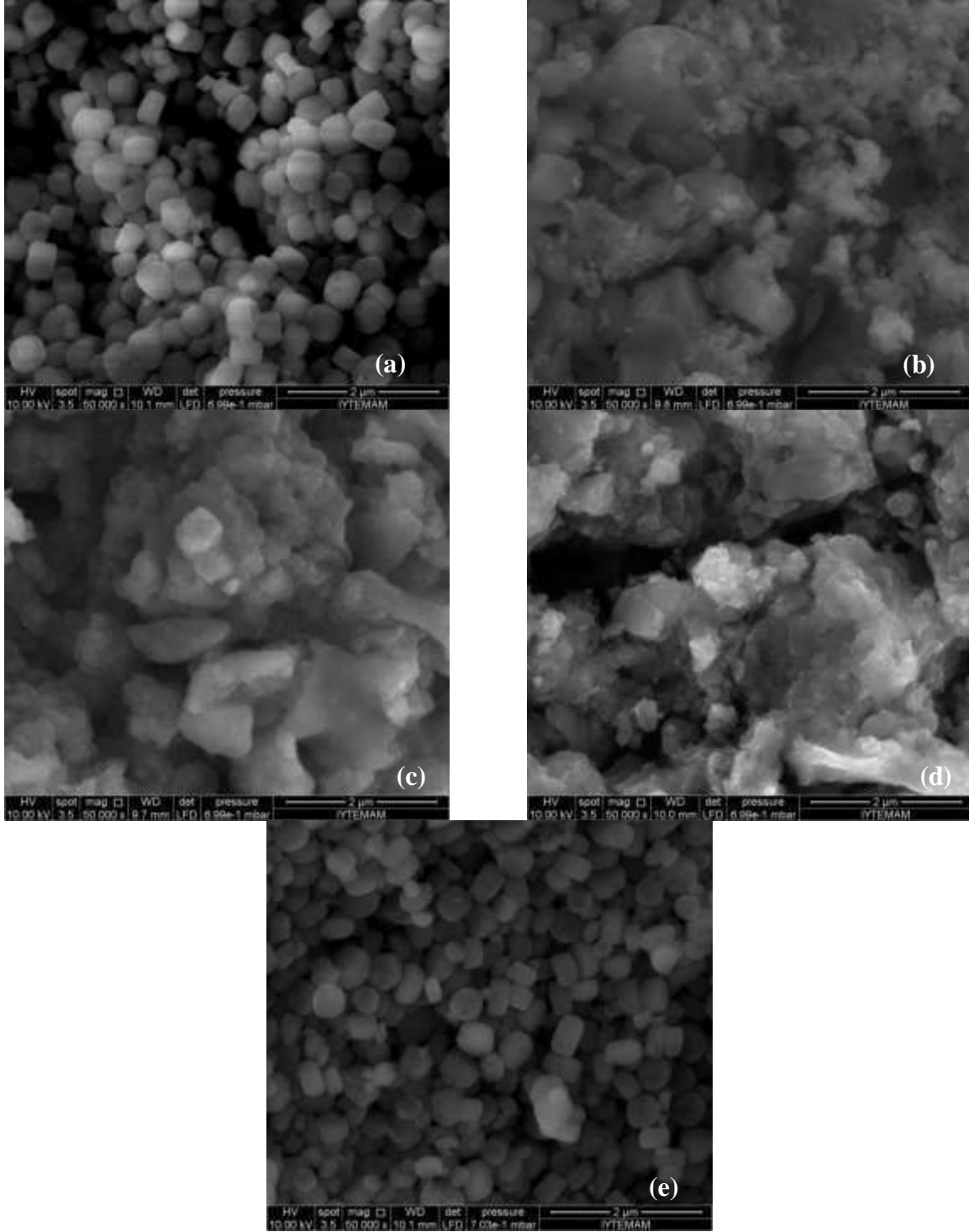
Şekil 4.1.1.7. Ti-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren XRD spektrumları (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama)

MOF yapılarının ısı ağırlık eğrilerinde (Şekil 4.1.1.8 ve Şekil 4.1.1.4) 200°C ye kadar görülen ağırlık kaybı yıkama çözücününe yapıdan uzaklaştırıldığını göstermektedir.



Şekil 4.1.1.8. Ti-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren TGA eğrileri (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkamalı)

Sentezlenen yapıların SEM fotoğrafları Şekil 4.1.1.9'da ve Şekil 4.1.1.5'de verilmiştir. Yukarıda verilen FTIR, XRD ve TGA analiz sonuçlarından Ti/TPA mol oranının 1/2 ve reaksiyon sıcaklığının 95 ve 120°C, mol oranının 1/8 ve reaksiyon sıcaklığının 140°C olduğu koşullarda Ti-TPA MOF yapılarının sentezlenebildiği görülmüştür. Yapılan SEM analizleri de elde edilen sonuçları doğrulamış, sözü edilen koşullarda homojen, disk ve kübik kristal yapıda Ti-TPA MOF yapıları sentezlenmiştir. Ti/TPA mol oranının 1/2 olduğu koşulda reaksiyon sıcaklığının 95°C'den 120°C'ye artması kristal gelişimini arttırmış, boyut ve şekil bakımından homojen dağılımlı yapıların oluşmasını sağlamıştır. Çalışılan diğer koşullarda ise kristal yapının gelişmediği, amorf yapıların oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.1.1.9. Ti-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren SEM fotoğrafları
a. $n_{Ti}/n_{TPA}=1/2$ - 120°C b. $n_{Ti}/n_{TPA}=1/2$ - 140°C c. $n_{Ti}/n_{TPA}=1/2$ - 160°C
d. $n_{Ti}/n_{TPA}=1/8$ - 120°C e. $n_{Ti}/n_{TPA}=1/8$ - 140°C (Otoklav reaktör, $t_{reaksiyon} = 72$ saat, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama)

Yapılan analizler doğrultusunda Ti-TPA MOF yapılarının sentezlendiği belirlenen koşullarda elde edilen yapıların yüzey alanları N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile belirlenmiş, yüzey alanı değerleri Tablo 4.1.1.2 ve Tablo 4.1.1.7’de verilmiştir. Ti/TPA mol oranının 1/2 olduğu koşulda reaksiyon sıcaklığının 95°C’den 120°C’ye artması, yüzey alanını belirgin bir şekilde arttırmış ve gözenek yapısı mezo gözenekli yapıdan mikro gözenekli yapıya dönüşmüştür. Sabit reaksiyon sıcaklığında, 120°C, iki farklı Ti/TPA mol oranında, 1/2 ve 1/3, gerçekleştirilen reaksiyon sonunda elde edilen yapıların mikro gözenekli oldukları ancak mol oranı 1/2 olduğu durumda sentezlenen yapıların 1/3 mol oranına göre daha yüksek yüzey alanına sahip oldukları görülmüştür. Mol oranının 1/8 ve reaksiyon sıcaklığının 140°C olduğu koşulda sentezlenen yapıların ise mezo gözenekli oldukları görülmüştür.

Tablo 4.1.1.7. Ti-TPA MOF tanelerinin yüzey özelliklerine sıcaklık ve mol oranı etkisi (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama)

	120°C ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/2$)	120°C ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/3$)	140°C ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{TPA}}=1/8$)
BET yüzey alanı (m ² /g)	1280	54	239
Dış yüzey alanı (m ² /g)	215	2	176
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	1065	52	63
Gözenek çapı (Å)	0.6	0.57	5.4

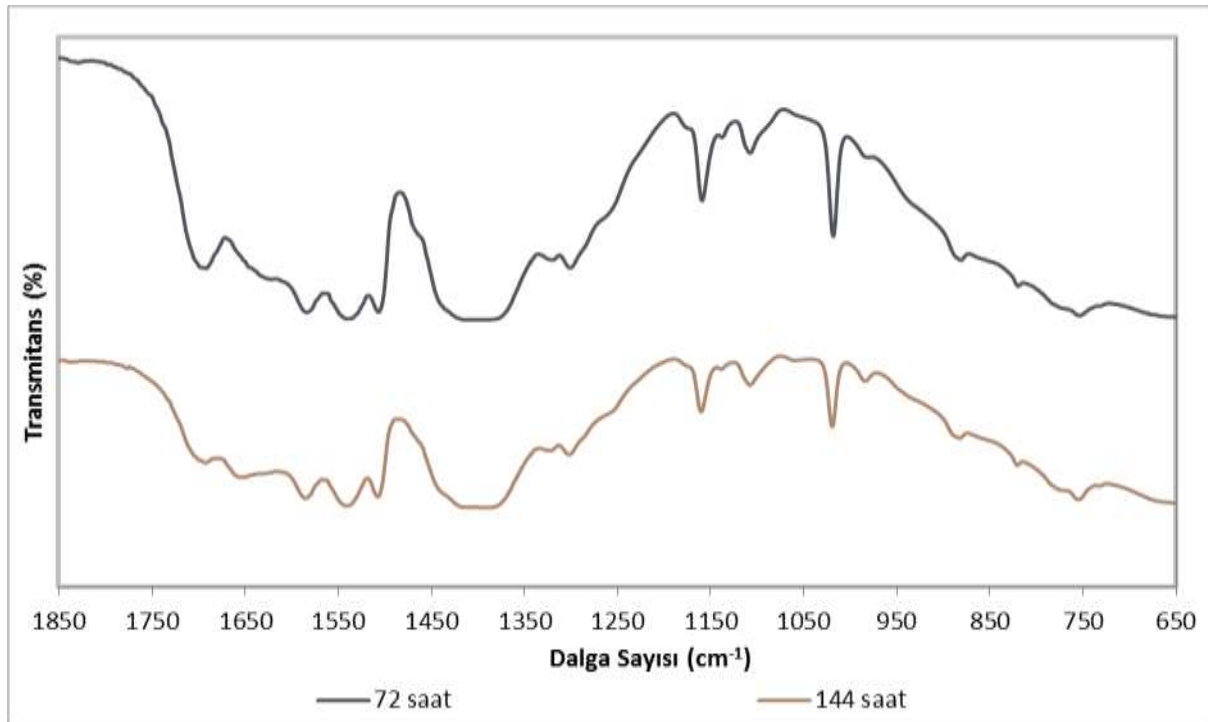
Reaksiyon süresinin etkisi

Karıştırmalı reaktörde iki farklı reaksiyon süresinde MOF yapıları sentezlenerek reaksiyon süresinin yapıların özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışılan reaksiyon koşulları Tablo 4.1.1.8’de verilmiştir.

Tablo 4.1.1.8. Farklı reaksiyon süreleri kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları

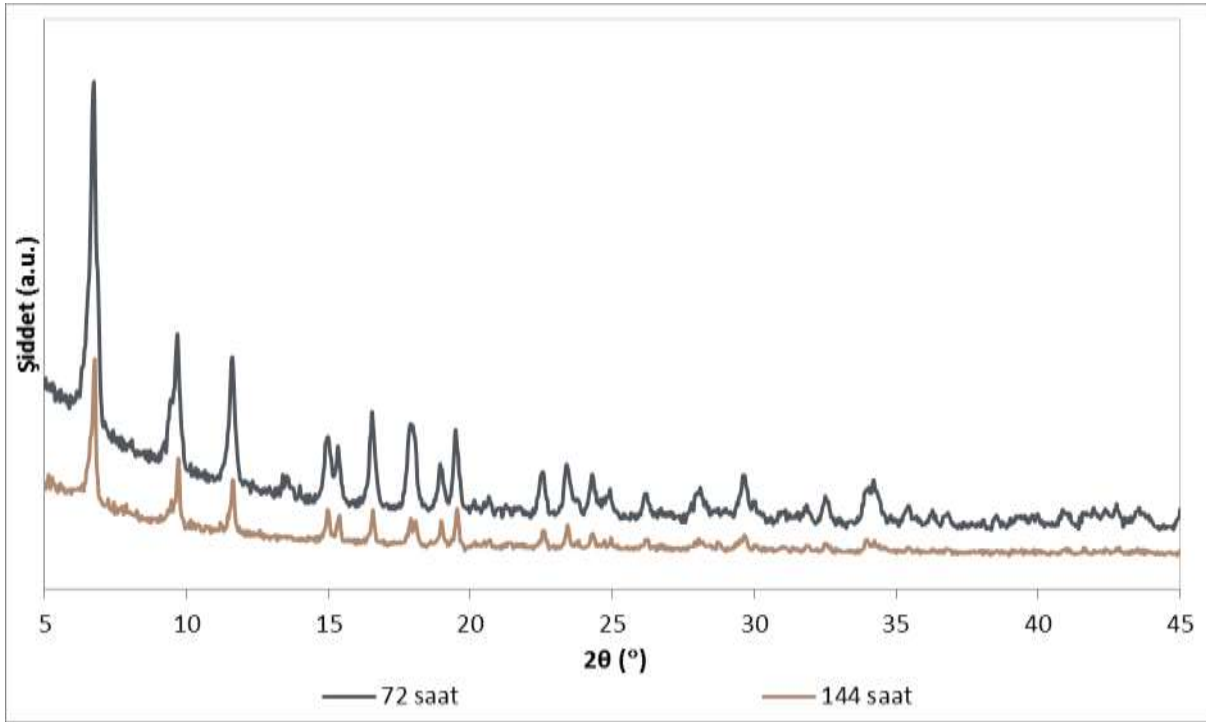
Etki	İncelenen parametreler	Sabit koşullar
Reaksiyon süresi (sa)	72, 144	Karıştırmalı Reaktör $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$ $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$ $W = 3\text{HD} + 5\text{MSt}$ R150

Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen yapıların FTIR spektrumları Şekil 4.1.1.10'da verilmiştir. Her iki reaksiyon süresi için de FTIR spektrumlarında 1400 cm^{-1} 'deki Ti ile TPA arasındaki eğilme bağının varlığı Ti-TPA MOF oluşumunu göstermiştir.



Şekil 4.1.1.10. Ti-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren FTIR spektrumları (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama)

Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen yapıların Şekil 4.1.1.11'de verilen XRD spektrumları Ti-TPA MOF yapısının $2\theta = 6.7, 9.8$ ve 12° 'de görülen karakteristik piklerini dolayısı ile Ti-TPA MOF yapısının oluşumunu göstermiştir. Kristal yapının gelişme derecesini gösteren karakteristik piklerin şiddetleri karşılaştırıldığında, 72 saat sonunda sentezlenen yapıların kristallerinin daha iyi geliştiği görülmüştür. Reaksiyon süresinin uzamasının kristallerin kırılmasına neden olduğu, bu nedenle de XRD pik şiddetlerinin düştüğü düşünülmektedir.

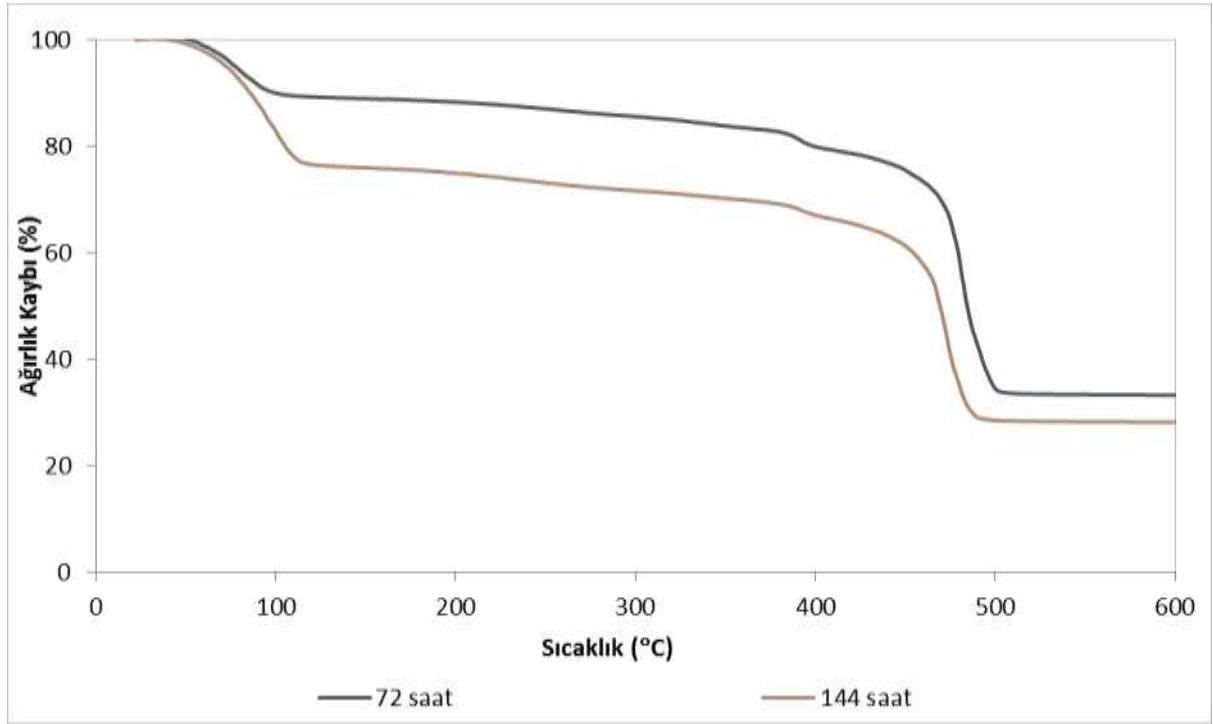


Şekil 4.1.1.11. Ti-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren XRD spektrumları (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^\circ\text{C}$, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama)

Şekil 4.1.1.12'de verilen TGA eğrileri her iki reaksiyon süresi sonunda sentezlenen yapılardan aynı sıcaklıklar için farklı oranlarda ağırlık kaybı olduğunu göstermiştir. 72 saat sonunda sentezlenen yapılardan sırasıyla MeOH ve DMF'nin uzaklaşmasına bağlı olarak 100 ve 200°C 'de gözlenen ağırlık kayıplarının 144 saat sonunda sentezlenen yapılar için daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum 72 saat sonunda sentezlenen yapıların gözenek ve/veya yüzeyinde 144 saatte sentezlenenlere oranla daha az miktarda çözücü molekülü

tutunabildiğini dolayısı ile daha düşük yüzey alanına sahip olabileceğini göstermiştir. Her iki reaksiyon süresi sonunda da kübik ve disk şeklinde yapıların sentezlendikleri ve reaksiyon süresinin yapıların boyutları üzerinde anlamlı bir değişiklik yaratmadığı görülmüştür (Şekil Ti1).

Sentezlenen Ti-TPA MOF yapılarının yüzey alanı değerleri Tablo 4.1.1.10'da verilmiştir. 144 saatlik reaksiyon sonucunda elde edilen yapıların daha yüksek yüzey alanına sahip oldukları görülmüş, her iki süre sonunda da mikro gözenekli yapılar elde edilmiştir.



Şekil 4.1.1.12. Ti-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren TGA sonuçları (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama)

Tablo 4.1.1.9. Ti-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren yüzey özellikleri (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama)

	72 saat	144 saat
BET yüzey alanı (m^2/g)	122	1237
Dış yüzey alanı (m^2/g)	3	232
Mikro gözenek alanı (m^2/g)	118	1006
Gözenek çapı (Å)	0.88	0.63

Farklı reaksiyon koşullarında sentezlenen Ti-TPA MOF yapıları karşılaştırıldığında en iyi sonuçlar;

- i. otoklav reaktörde, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama
- ii. karıştırmalı reaktörde, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 144$ saat, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$, Sıcak DMF – Sokslet MeOH yıkama

koşullarında elde edilmiştir.

4.1.2 Zn-TPA Sentezi

Reaktör tipinin etkisi

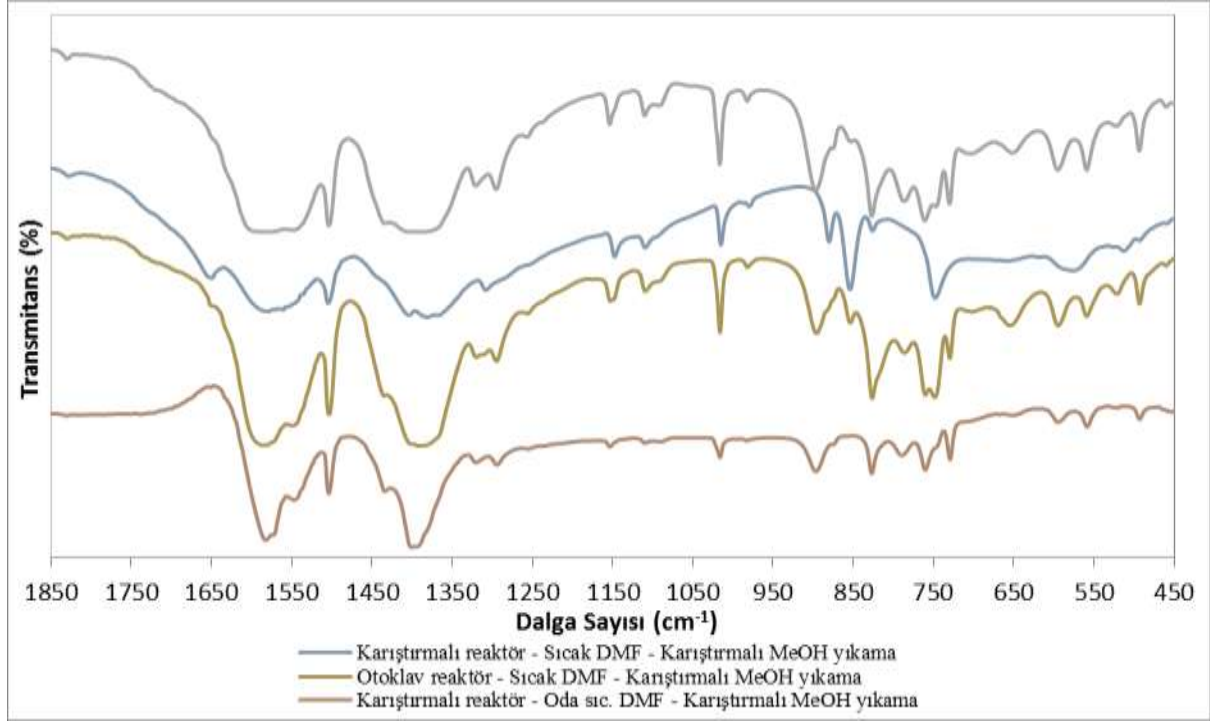
Bu çalışmada, Zn-TPA MOF yapıları iki farklı reaktör sistemi, karıştırmalı ve otoklav, kullanılarak sentezlenmiş, sentez koşulları Tablo 4.1.2.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1.2.1. Farklı reaktör sistemleri kullanılarak gerçekleştirilen Zn-TPA MOF üretimlerinin reaksiyon koşulları

Etki	İncelenen parametreler	Sabit koşullar
Reaktör tipi	Otoklav reaktör Karıştırmalı reaktör	$T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$ $W = 3\text{HD} + 5\text{MSt}$ R150 $[\text{Zn}] = 0.1$

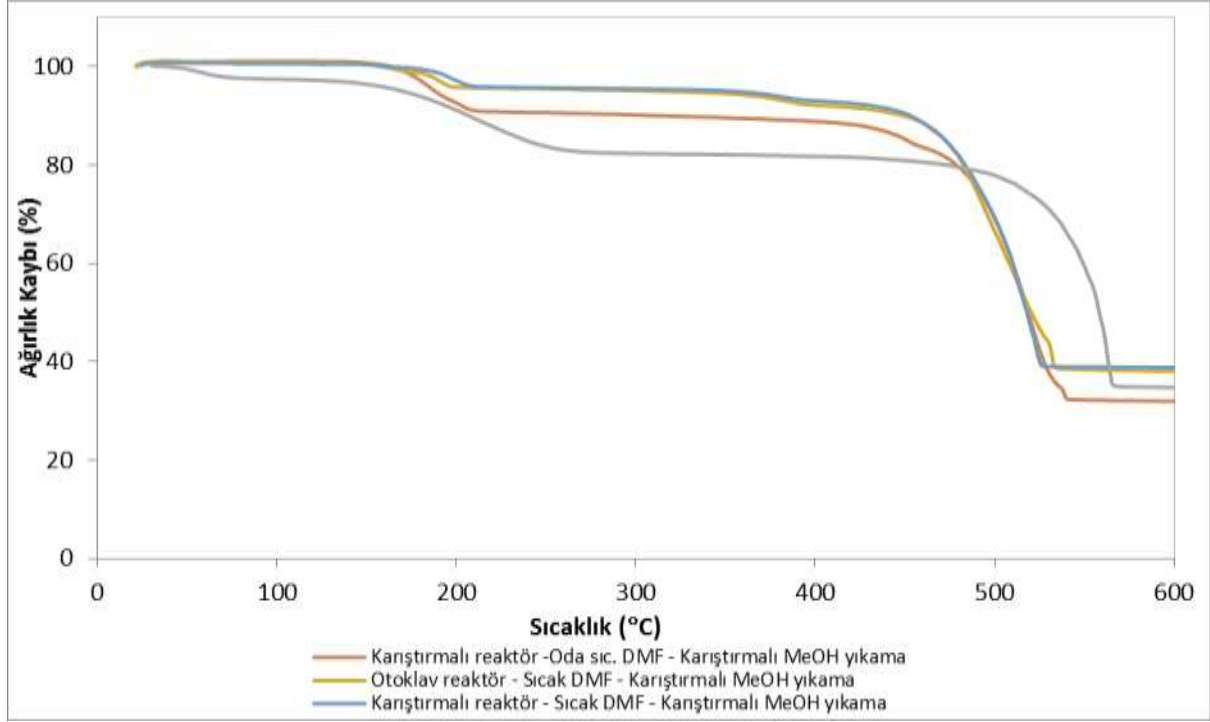
^aKurutma işleminde 150°C'ye kadar kademeli sıcaklık artışı

Tablo 4.1.2.1'de verilen koşullarda sentezlenen yapıların FTIR spektrumları Şekil 4.1.2.1'de verilmiştir. Her iki reaktörde sentezlenen yapıların FTIR spektrumlarında da 500 cm^{-1} 'deki eğriler Zn-O bağının kurulduğu ve 1400 cm^{-1} 'de Zn-TPA MOF yapısının oluşumunu destekleyen Zn ile TPA arasındaki eğilme bağları görülmüştür. Ancak otoklav reaktöre ait spektrumda Zn ile TPA bağının daha belirgin olduğu görülmüştür. Karıştırmalı reaktörde sentezlenen yapının FTIR spektrumunda 1673 cm^{-1} 'deki pik serbest aromatik karboksilik asite ait karboksil grubunu dolayısı ile bu koşulda reaksiyona girmemiş TPA varlığını göstermiştir. Farklı reaktör tipinin kullanılması, sentezlenen Zn-TPA yapılarının FTIR spektrumlarında büyük değişiklik meydana getirmemiş ve iki farklı reaktör tipinde de benzer yapılar sentezlenmiştir.



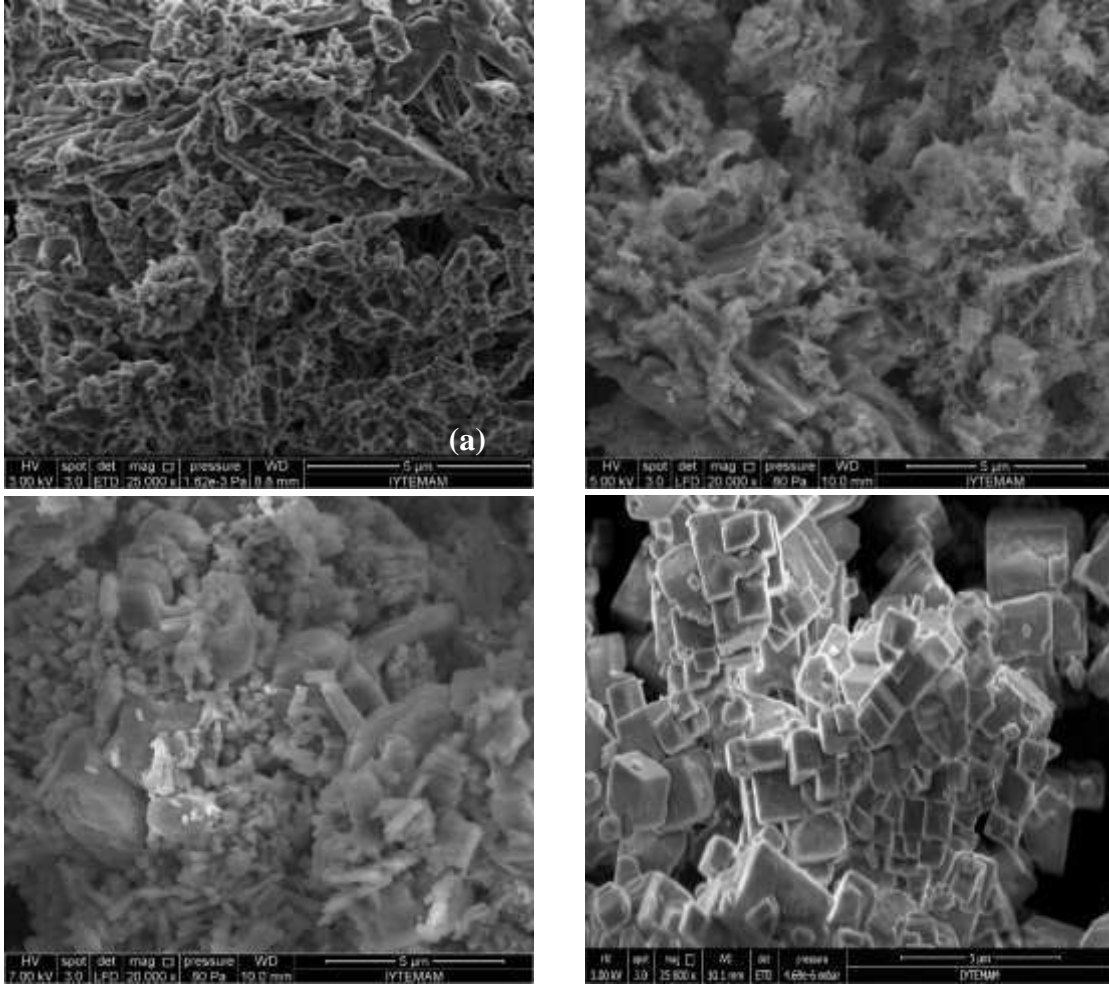
Şekil 4.1.2.1. Zn-TPA MOF tanelerine reaktör ve yıkama etkisini gösteren FTIR spektrumları ($T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, $[\text{Zn}]=0.1$)

Zn-TPA MOF yapılarının ısıl kararlılıklarının ve yapılarında bulunan çözücü moleküllerinin yıkama ile uzaklaştırılmasındaki etkinliğin anlaşılabilmesi için TGA analizleri yapılmıştır. Ağırlığın sıcaklıkla değişimini gösteren analiz sonuçları Şekil 4.1.2.2’de verilmiştir. Bölüm 4.1.1’de belirtildiği üzere, yıkamalar sonunda yapıdan tam olarak uzaklaştırılamayan MeOH 25-100°C, DMF ise 100-200°C sıcaklık aralıklarında yüzeyden uzaklaştırılabilmektedir. 300°C’den sonra gözlenen belirgin ağırlık kaybı, TPA ligandlarının kafes yapılarının kırılması ve yapının bozularak ZnO oluşumu olarak değerlendirilmektedir. Her iki reaktör sistemi için de aynı sıcaklık aralıklarında yakın ağırlık kayıpları gözlenmiş, bu durum da yapıların ısıl kararlılıklarının ve gözenek ve/veya yüzeyde tuttıkları çözücü miktarının aynı olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.1.2.2. Zn-TPA MOF tanelerine reaktör ve yıkama etkisini gösteren TGA sonuçları ($T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, $[\text{Zn}] = 0.1$)

Kullanılan reaktör tipinin elde edilen tanelerin şekil ve boyutları üzerine etkisini gösteren SEM fotoğrafları Şekil 4.1.2.3'de verilmiştir. SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere çalışılan koşullarda, karıştırılmalı reaktörde birbirine bağlanmış küresel ve kübik, otoklav reaktörde ise ince çubuk şeklinde yapıların oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.1.2.3. Zn-TPA MOF tanelerine reaktör ve yıkama etkisini gösteren SEM fotoğrafları **a.** Karıştırmalı reaktör - Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama **b.** Otoklav reaktör - Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama **c.** Karıştırmalı reaktör – Oda sıc. DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama **d.** Karıştırmalı reaktör - Sıcak. DMF – Sokslet MeOH yıkama ($T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, $[\text{Zn}] = 0.1$)

Yıkama tekniğinin etkisi

Sentezlenen MOF yapıları reaksiyon sonunda ilk önce reaksiyona girmemiş TPA'nın uzaklaştırılabilmesi için DMF ile yıkanmış sonrasında da MeOH ile yıkanarak DMF ile MeOH'ın yer değiştirmesi sağlanmıştır. Bu doğrultuda yapılara hem DMF hem de MeOH yıkama aşamalarında farklı teknikler uygulanmıştır. DMF yıkaması ortam sıcaklığındaki ve 60°C 'deki DMF ile gerçekleştirilirken MeOH yıkaması karıştırmalı ve sokslet MeOH ile gerçekleştirilmiştir.

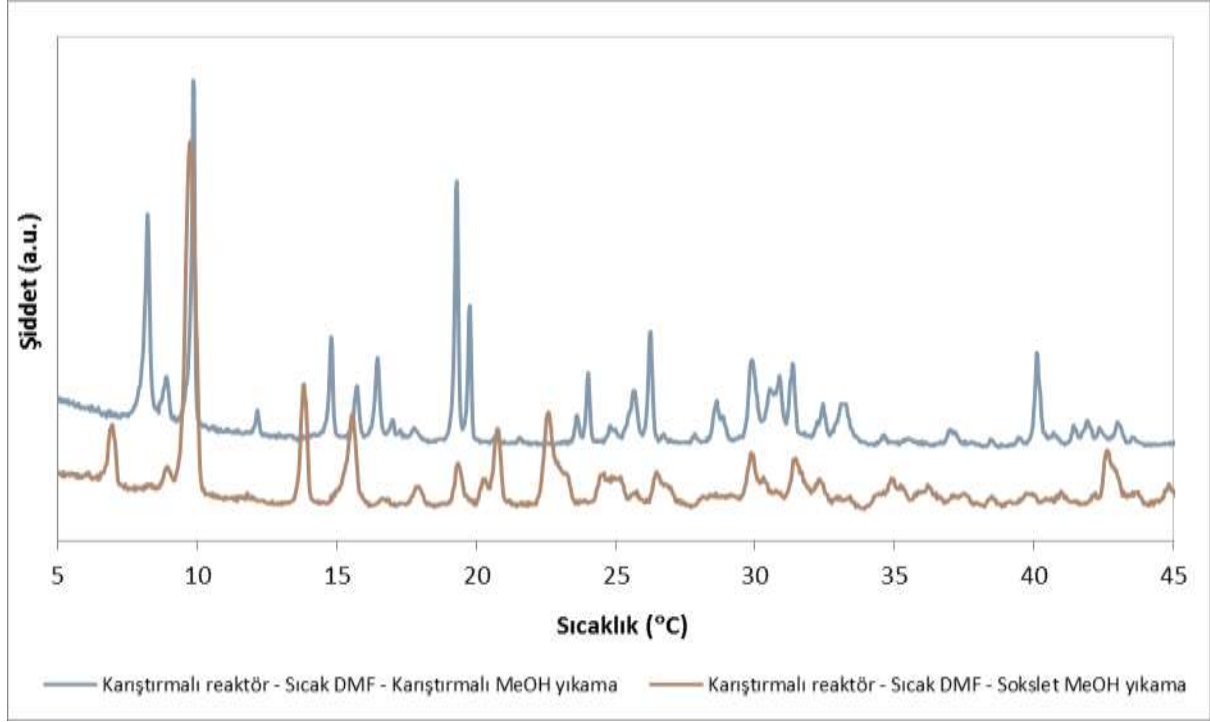
Diğer parametreler sabit tutulmak koşuluyla (Tablo 4.1.2.2) farklı yıkama tekniklerinin Zn-TPA MOF yapısı üzerine etkisi incelenmiştir.

Tablo 4.1.2.2. Farklı yıkama teknikleri kullanılarak gerçekleştirilen Zn-TPA MOF üretimlerinin reaksiyon koşulları

Etki	İncelenen parametreler	Sabit koşullar
DMF ile yıkama prosedürü ve sokslet etkisi	5 3D + 5MSt 6 3HD + 5MSt 7 3HD + 5MSx	Karıştırmalı reaktör $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{reaksiyon}} = 72 \text{ sa}$ $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$ $[\text{Zn}] = 0.1$

Farklı yıkama teknikleri kullanılarak sentezlenen Zn-TPA MOF yapılarının FTIR spektrumları Şekil 4.1.2.1'de verilmiş, kullanılan yıkama tekniklerinden bağımsız olarak benzer FTIR spektrumları elde edilmiştir. Spektrumlardaki 1400 cm^{-1} 'deki Zn ile TPA arasındaki eğilme bağları çalışılan koşullarda Zn-TPA MOF yapısının oluştuğunu göstermiştir.

Farklı MeOH yıkama teknikleri kullanılarak yıkanan yapıların XRD spektrumları Şekil 4.1.2.4'de verilmiştir. XRD spektrumlarında $2\theta \approx 7.23, 9.84, 14.04$ ve 42.2° 'ye denk gelen karakteristik pikler sırasıyla (110), (210), (220) ve (523) düzlemlerindeki Zn-TPA MOF'a ait büyümeleri göstermektedir (Saha vd., 2009). Çalışılan koşulda sentezlenen Zn-TPA MOF yapıların $2\theta \approx 9.84^{\circ}$ 'ye denk gelen (210) yönünde kristallendiği görülmüştür. Diğer karakteristik piklerde ise gözneklere bulunan çözücü ve/veya safsızlıklara bağlı olarak kaymalar görülmüştür (Saha vd., 2009). Yıkama tekniğindeki farklılık tanelerin pik şiddetinde dolayısı ile kristallenmesinde anlamlı bir fark oluşturmamıştır.



Şekil 4.1.2.4. Zn-TPA MOF tanelerine yıkama etkisini gösteren XRD spektrumları ($T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, $[\text{Zn}] = 0.1$)

Farklı yıkama teknikleri kullanılarak yıkanan yapıların ısıl kararlılıklarını gösteren TGA eğrileri Şekil 4.1.2.2'de verilmiştir. TGA eğrilerinden, karıştırılmalı MeOH ile yıkanan yapılarda 200°C 'ye kadar belirgin bir ağırlık kaybı görülmemiş, bu durum da yapıların gözenek ve/veya yüzeylerinde çok fazla MeOH ve DMF tutunmadığını göstermiştir. DMF yıkamasında, DMF sıcaklığındaki farklılık yapıların ısıl davranışlarında anlamlı bir fark yaratmamıştır. Diğer taraftan MeOH yıkama tekniğindeki farklılık yapıların TGA eğrilerinde dolayısı ile ısıl kararlılıklarında değişikliğe neden olmuştur. Sokslet MeOH ile yıkanan yapılarda karıştırılmalı MeOH ile yıkanan yapılara göre ağırlık kaybının daha fazla olduğu, dolayısı ile sokslet MeOH yıkaması ile yapıların gözeneklerinin daha iyi temizlendiği ve daha yüksek yüzey alanı yattığı görülmüştür. Yıkama tekniklerindeki farklılık kafes yapılarının bozunma sıcaklıklarında da farklılığa sebep olmuştur. Karıştırılmalı MeOH yıkaması ile bozunma 470°C 'de gerçekleşirken, sokslet MeOH yıkamasında gözenekliliğe bağlı olarak bozunma sıcaklığı 510°C 'ye yükselmiştir.

SEM fotoğrafları incelendiğinde Şekil 4.1.2.4a'da verilen sıcak DMF ile yıkanan yapıların oda sıcaklığındaki DMF ile yıkananlara (Şekil 4.1.2.4c) göre kristallerinin daha belirgin ve homojen olduğu görülmüştür. Bu nedenle sentezlenen yapıların sıcak DMF ile yıkanmasına karar verilmiştir. Karıştırmalı MeOH yıkamasından sonra birbirine bağlanmış küresel/kübik yapılar görülürken, sokslet yıkaması ile taneleri birbirine bağlayan jel yapının uzaklaştığı görülmüştür (Şekil 4.1.2.4d). SEM fotoğrafları, sokslet MeOH ile yıkanan yapıların boyut ve şekil bakımından homojen dağılımlı kübik kristallerin oluştuğunu göstermiştir.

Farklı MeOH teknikleri kullanılarak yıkanan yapıların yüzey alanı değerleri Tablo 4.1.2.3'de verilmiştir. Sokslet MeOH ile yıkanan yapıların BET yüzey alanlarının karıştırmalı MeOH yıkamasına göre yaklaşık 7 kat arttığı görülmüştür. TGA ve SEM sonuçları da bir arada düşünüldüğünde sokslet yıkamanın etkinliği kanıtlanmıştır. Sokslet MeOH yıkamasının yapıların gözenek ve/veya yüzeylerinden safsızlıkların uzaklaştırılmasında etkili olduğu görülmüş dolayısıyla yüksek yüzey alanları elde edilmiştir. Her iki yıkama tekniğinde de mikro gözenek alanının dış yüzey alanından yüksek çıkması mikro gözenekli yapılar elde edildiğinin göstergesidir.

Tablo 4.1.2.3. Zn-TPA MOF tanelerine yıkama etkisini gösteren yüzey özellikleri (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)

	Karıştırmalı MeOH Yıkaması	Sokslet MeOH Yıkaması
BET yüzey alanı (m^2/g)	109	778
Dış yüzey alanı (m^2/g)	19	112
Mikro gözenek alanı (m^2/g)	90	665

Zn-TPA MOF yapılarının difüz reflektans ölçümleri UV/Görünür bölge spektrofotometresine entegre edilmiş ISR aparatı yardımıyla yapılmıştır. Farklı yıkama teknikleri kullanılarak saflaştırılan Zn-TPA MOF yapılarına ait bant enerji aralıkları Tablo 4.1.2.4'de verilmiştir. Sentezlenen yapıların yüksek yasak bant enerji değerleri, yapıların fotokatalizör olarak kullanıldıkları uygulamalarda aktiflik gösterebilmeleri için yüksek enerjiye ihtiyaç duyduklarını göstermektedir.

Tablo 4.1.2.4. Zn-TPA MOF tanelerine yıkama etkisini gösteren yasak bant enerji değerleri (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)

	Eg (eV)	Eg (nm)
Karıştırmalı MeOH Yıkaması	3.82	325
Sokslet MeOH Yıkaması	4.02	308

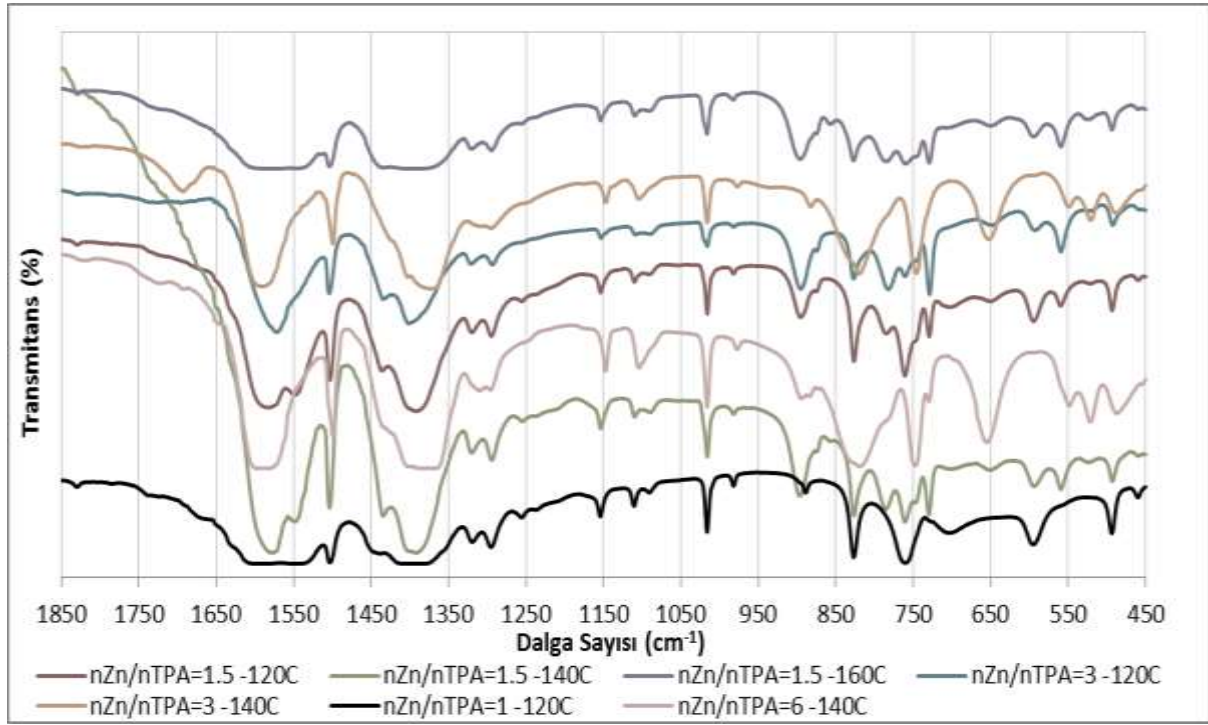
Reaksiyon sıcaklığı ve Zn/TPA mol oranının etkisi

Diğer parametreler sabit tutulup (Tablo 4.1.2.5) reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek reaksiyon sıcaklığının sentezlenen Zn-TPA MOF tanelerinin üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sıcaklık etkisi, karıştırmalı reaktörde sıcaklığın ceket yardımıyla ceketten sıcak su geçirilmesiyle sağlanması ve dolayısı ile maksimum 95°C 'ye kadar çıkarılabilmesi sebebiyle yalnızca otoklav reaktörde incelenebilmiştir.

Tablo 4.1.2.5. Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve Zn/TPA mol oranları kullanılarak gerçekleştirilen üretimlerin reaksiyon koşulları

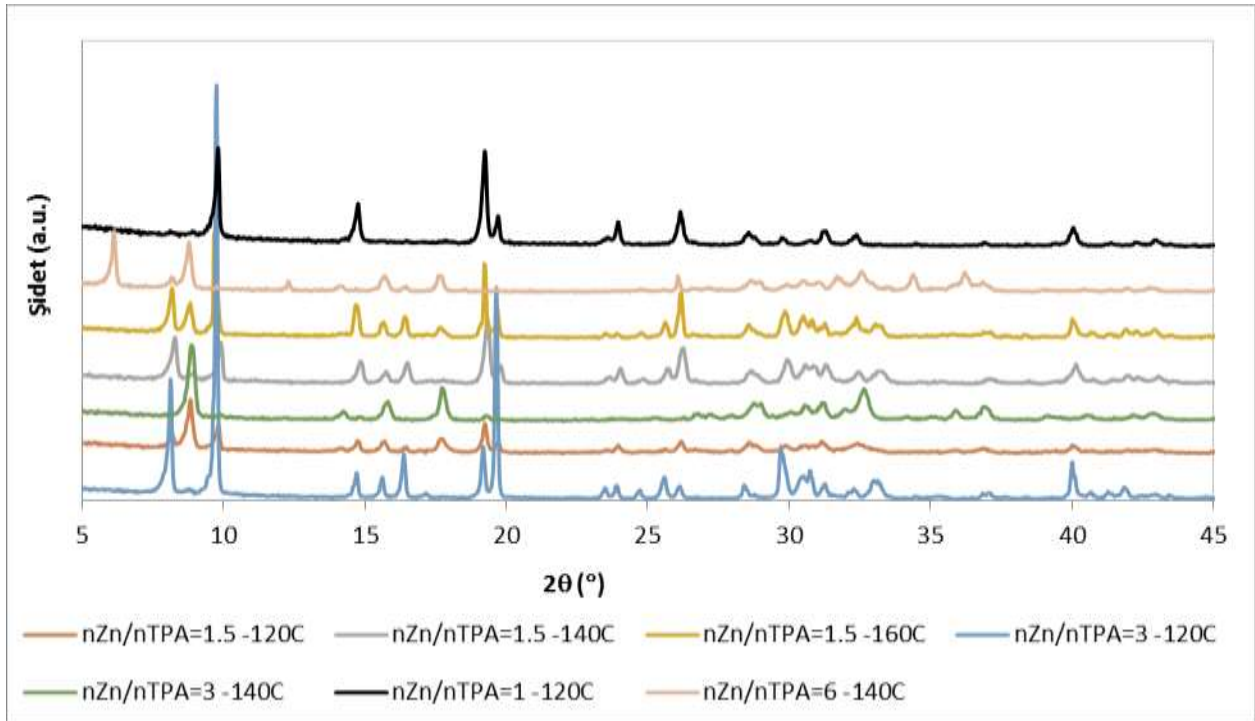
Etki	İncelenen parametreler		Sabit koşullar
	Reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Zn/TPA mol oranı	
Reaksiyon sıcaklığı ve Zn/TPA mol oranı	95, 120, 140, 160	1.5	Otoklav reaktör $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ sa $W = 3\text{HD} + 5\text{Mst}$ R150 $[\text{Zn}]=0.1$
	120	1	
	120, 140	3	
	140	6	

Zn/TPA mol oranının 1.5 olduğu koşulda, 95 ve 120-160°C'de üretilen yapıların FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1.2.1 (Otoklav reaktör – Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama) ve Şekil 4.1.2.5'de verilmiştir. Belirtilen mol oranında çalışılan tüm sıcaklıklarda Zn-TPA MOF oluşumunu gösteren 1400 cm⁻¹'deki Zn ile TPA arasındaki eğilme bağları ile 500 cm⁻¹'deki Zn-O bağı görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının 120°C, Zn/TPA mol oranının 1 ve 3 olduğu koşullarda mol oranından bağımsız olarak Zn-TPA MOF yapısının oluştuğu görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı 140°C'ye artırıldığında, Zn/TPA mol oranının 3 ve 6 olduğu koşullarda da Zn ile TPA bağlarının kurulduğu görülmüştür.



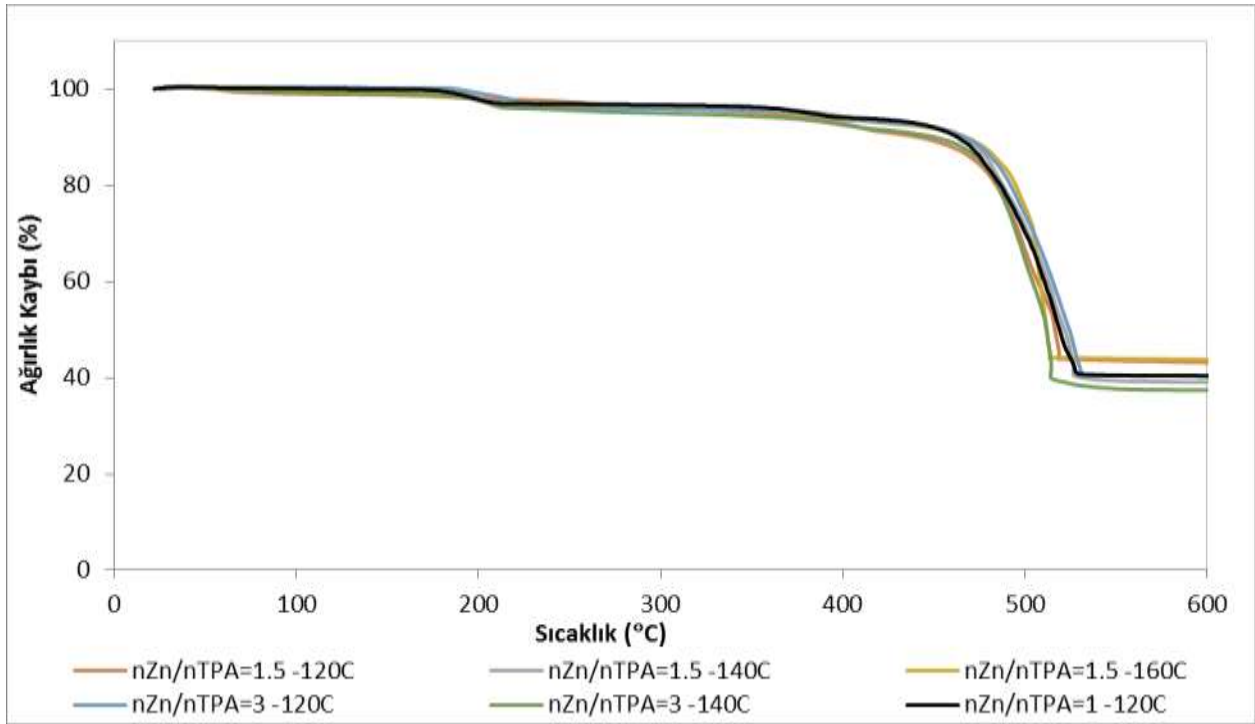
Şekil 4.1.2.5. Zn-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren FTIR spektrumları (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, [Zn]=0.1)

Farklı reaksiyon sıcaklıkları ve mol oranlarında sentezlenen yapıların XRD spektrumları Şekil 4.1.2.6'da verilmiştir. Zn/TPA mol oranının 1.5 olduğu koşulda farklı reaksiyon sıcaklıklarında sentezlenen yapıların Zn-TPA MOF yapısına ait $2\theta \approx 7.23$, 9.84 , 14.04 ve 42.2° 'deki karakteristik piklerin şiddetinin sıcaklıkla arttığı, dolayısı ile sıcaklığın kristal yapının gelişmesini olumlu etkilediği saptanmıştır. 120°C 'de sentezlenen Zn-TPA MOF yapıların $2\theta \approx 7.23^\circ$ 'ye denk gelen (110) yönünde, 140 ve 160°C 'de sentezlenen yapıların ise $2\theta \approx 9.84^\circ$ 'ye denk gelen (210) yönünde kristallendiği görülmüştür. 120°C 'de, Zn/TPA mol oranının 1 ve 3 olduğu koşullarda Zn-TPA MOF yapısının karakteristik pikleri görülmüş ve kristallerin (210) yönünde büyüdüğü gözlenmiştir. 140°C 'de mol oranı 3 ve 6 olduğu koşullarda ise elde edilen spektrumlar farklılaşmıştır. Bu durumun sözü edilen koşullarda kristallerin farklı yönde büyümelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.1.2.6. Zn-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren XRD spektrumları (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)

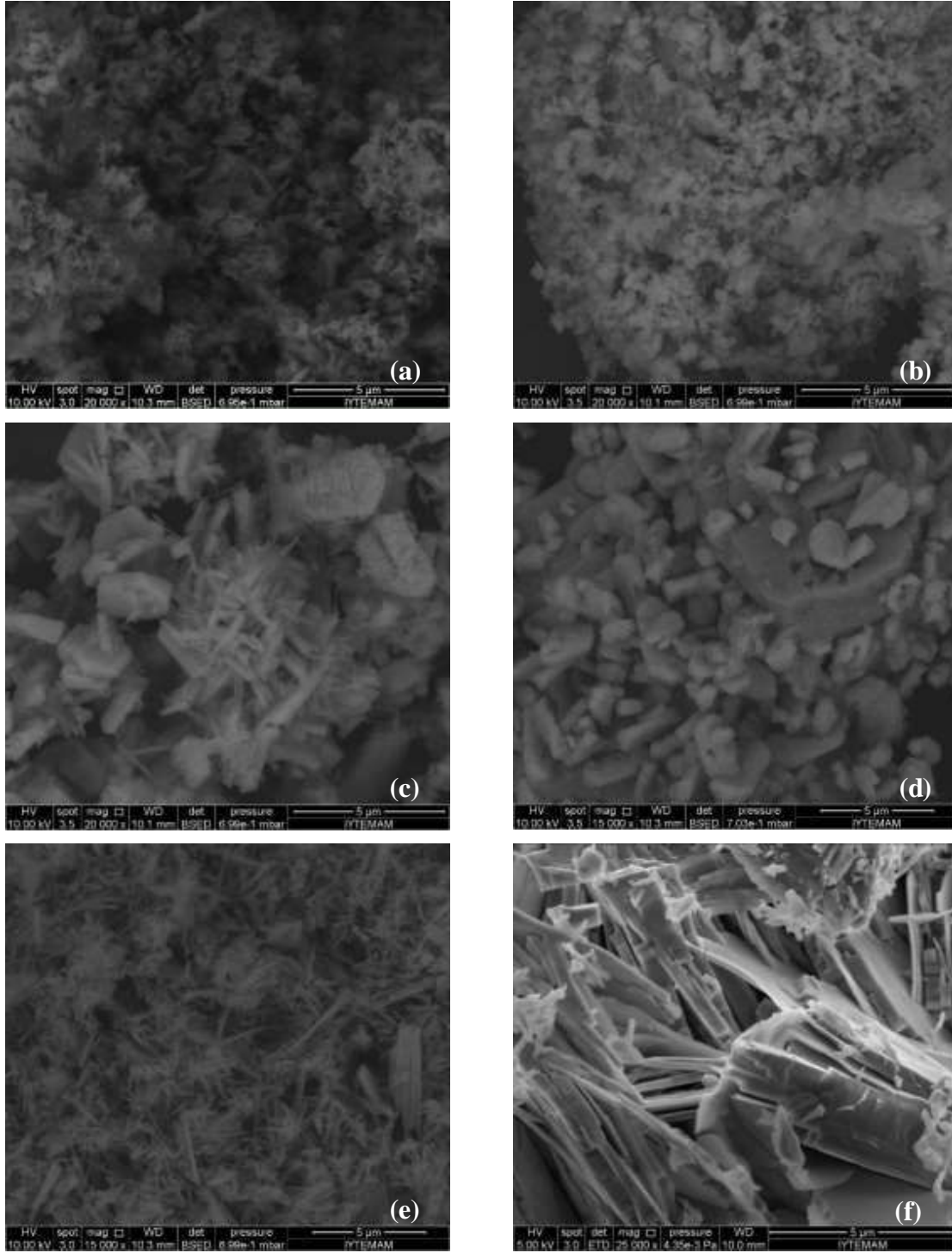
Reaksiyon sıcaklığı ve mol oranı etkilerinin incelendiği tüm koşullarda sentezlenen yapıların Şekil 4.1.2.3 (Otoklav reaktör – Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama) ve Şekil 4.1.2.7’de verilen TGA eğrilerinde benzer ısıl davranış gözlenmiş ve yaklaşık 200°C’ye kadar ılımlı ağırlık kaybı görülmüştür. Ağırlık kayıpları yapıdan uzaklaşan çözücü ve safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Ağırlık kayıplarının az olması sentezlenen yapılarda gözenek ve/veya yüzeyde az miktarda çözücünün hapsoldüğünü göstermekte bu nedenle de yüzey alanlarının düşük olması beklenmektedir



Şekil 4.1.2.7. Zn-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren TGA sonuçları (Otoklav reaktör, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}] = 0.1$)

Zn/TPA mol oranı 1.5 olduğu koşulda farklı sıcaklıklarda sentezlenen yapıların SEM fotoğrafları Şekil 4.1.2.3b ve Şekil 4.1.2.8(a-c)’de verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 95, 120 ve 140°C olduğu sentezlerde şekil ve boyut bakımından benzer yapılar oluşmuş, reaksiyon sıcaklığı 160°C’ye arttırıldığında ise kristallerin daha belirginleştiği ve büyük bir çoğunluğun düzgün altıgen yapılardan oluştuğu görülmüştür. Mol oranı 3’e arttırıldığında 120°C’de boyut ve

şekil bakımından heterojen dağılımlı tanelerin (Şekil 4.1.2.8d) oluştuğu görülmüştür. 140°C'de mol oranı 3 ve 6 olduğu koşullarda ise sırasıyla homojen dağılımlı iğne yapılı (Şekil 4.1.2.8e) ve yassı nano çubukların (Şekil 4.1.2.8f) oluştuğu görülmüştür. 140°C reaksiyon sıcaklığı için mol oranındaki değişiklik (1.5, 3 ve 6) farklı şekil ve boyutlarda yapıların sentezlenmesine neden olmuş, bu durum XRD spektrumlarına da yansiyarak farklı spektrumlar elde edilmiştir.



Şekil 4.1.2.8. Zn-TPA MOF tanelerine sıcaklık ve mol oranı etkisini gösteren SEM fotoğrafları **a.** $n_{Zn} / n_{TPA} = 1.5$ $-120^{\circ}C$ **b.** $n_{Zn} / n_{TPA} = 1.5$ $-140^{\circ}C$ **c.** $n_{Zn} / n_{TPA} = 1.5$ $-160^{\circ}C$ **d.** $n_{Zn} / n_{TPA} = 3$ $-120^{\circ}C$ **e.** $n_{Zn} / n_{TPA} = 3$ $-140^{\circ}C$ **f.** $n_{Zn} / n_{TPA} = 6$ $-140^{\circ}C$ (Otoklav reaktör, $t_{reaksiyon} = 72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[Zn]=0.1$)

120°C'de farklı Zn/TPA mol oranlarında sentezlenen yapıların yüzey alanı değerleri Tablo 4.1.2.7'de verilmiştir. Çalışılan koşullarda en yüksek yüzey alanı mol oranının 1 olduğu durumda elde edilmiştir. Yapıların mikro gözenek alanlarının dış yüzey alanlarından yüksek olması mikro gözenekli olduklarını göstermiştir.

Tablo 4.1.2.6 Zn-TPA MOF tanelerine n_{Zn}/n_{TPA} mol oranı etkisini gösteren yüzey özellikleri (Otoklav reaktör, $T_{reaksiyon} = 120^{\circ}C$, $t_{reaksiyon} = 72$ saat, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[Zn]=0.1$)

	Zn/TPA Mol Oranı		
	1	1.5	3
BET yüzey alanı (m ² /g)	201	14	27
Dış yüzey alanı (m ² /g)	37	6	2
Mikro gözenek alanı (m ² /g)	164	8	25

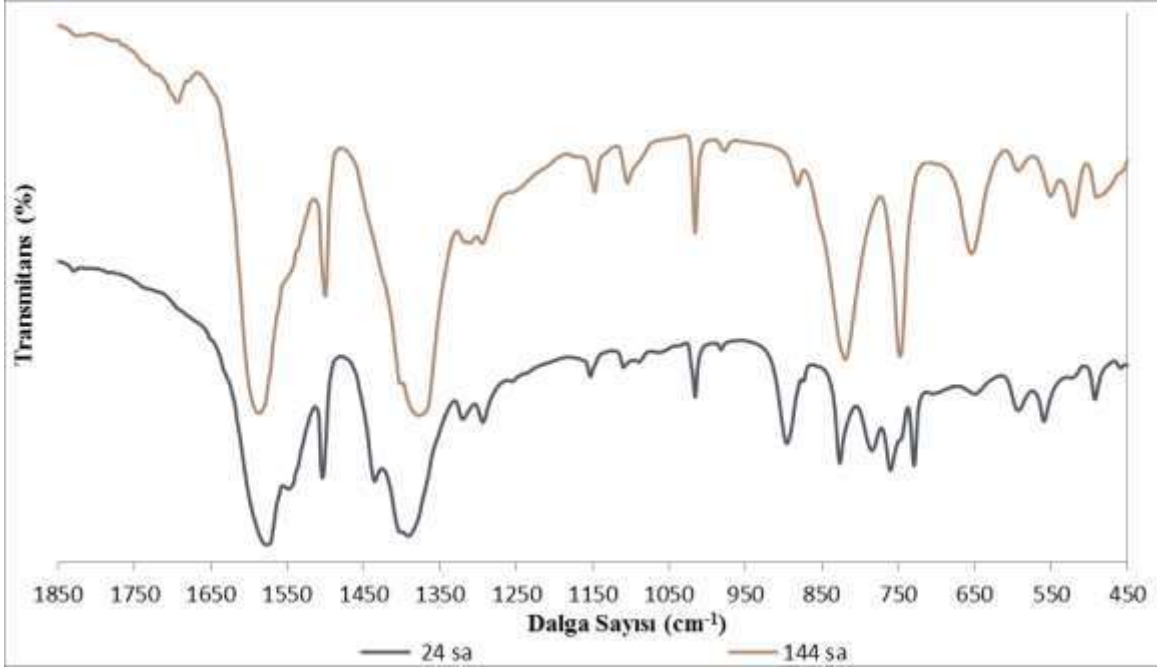
Reaksiyon süresinin etkisi

Diğer parametreler sabit tutulup (Tablo 4.1.2.7) reaksiyon süresi değiştirilerek reaksiyon süresinin sentezlenen MOF tanelerine etkileri incelenmiştir.

Tablo 4.1.2.7. Farklı reaksiyon süreleri kullanılarak gerçekleştirilen Zn-TPA MOF üretimlerinin reaksiyon koşulları

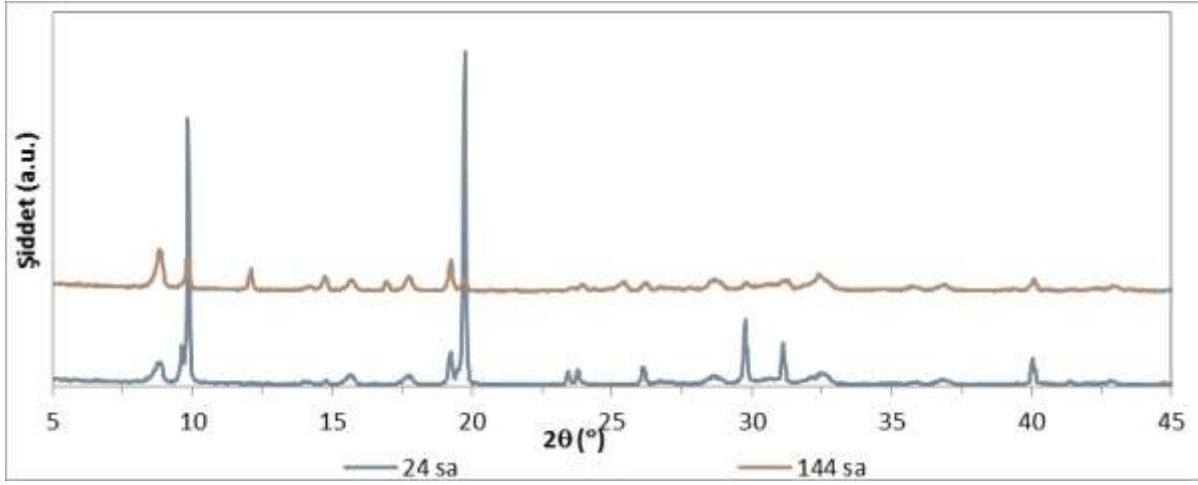
Etki	İncelenen parametreler	Sabit koşullar
Reaksiyon süresi (saat)	24, 72, 144	Otoklav Reaktör $T_{reaksiyon} = 120^{\circ}C$ $n_{Zn} / n_{TPA} = 1.5$ $W=3HD+5MSt$ R150 $[Zn]=0.1$

Farklı reaksiyon sürelerinde üretilen tanelerin FTIR sonuçları 24 ve 144 saatler için Şekil 4.1.2.9, 72 saat için ise Şekil 4.1.2.5'de verilmiştir. FTIR sonuçları karşılaştırıldığında reaksiyon süresi 24 saatten 72 saate uzatıldığında 500 cm^{-1} 'deki Zn-O bağının şiddetinin arttığı görülmüştür. Reaksiyon süresi 144 saate uzatıldığında ise 1673 cm^{-1} 'deki ve $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ 'deki TPA'ya ait piklerin şiddetlerinin arttığı, dolayısı ile yapının bozulduğu sonucu çıkarılmıştır.



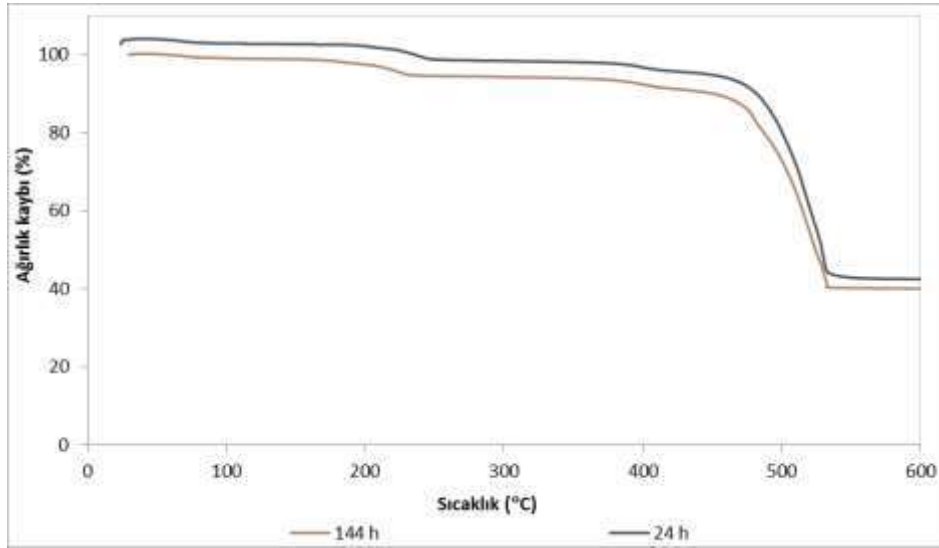
Şekil 4.1.2.9. Zn-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren FTIR spektrumları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)

Farklı reaksiyon sürelerinde üretilen tanelerin XRD sonuçları 24 ve 144 saatler için Şekil 4.1.2.10, 72 saat için ise Şekil 4.1.2.6'da verilmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde 24 saat reaksiyon süresi sonunda üretilen tanelerin $2\theta \approx 9.84^{\circ}$ 'ye denk gelen (210) yönünde kristallendiği görülmüştür. Reaksiyon süresi uzatıldıkça diğer yönlerdeki kristal büyümesi de artmıştır.



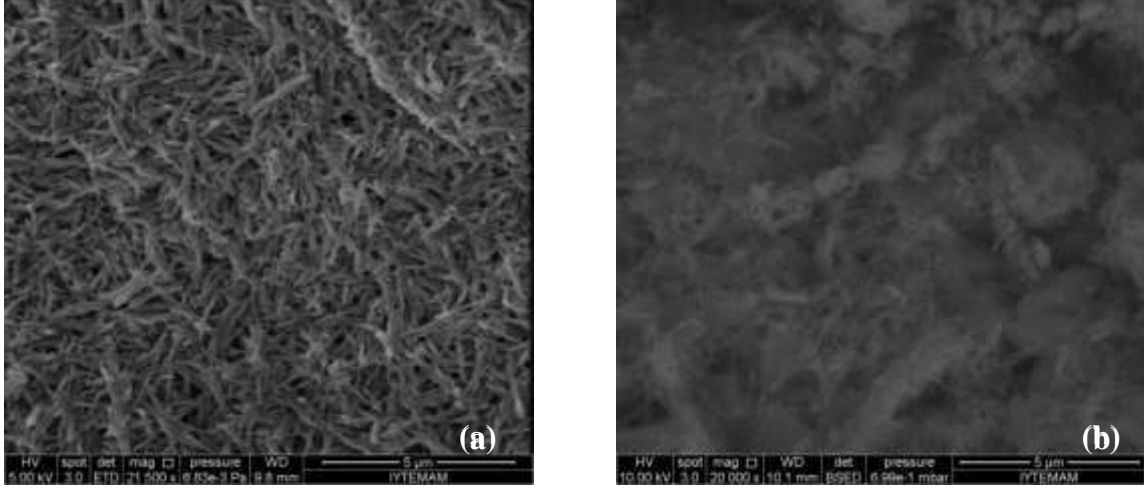
Şekil 4.1.2.10. Zn-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren XRD spektrumları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)

Farklı reaksiyon sürelerinde üretilen tanelerin TGA sonuçları Şekil 4.1.2.11’de verilmiş, reaksiyon süresinin uzatılması üretilen yapıların ısıl kararlılığını değiştirmemiştir.



Şekil 4.1.2.11. Zn-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi ve Zn derişim etkisini gösteren TGA sonuçları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}]=0.1$)

Tanelerin SEM görüntüleri de bu sonuçları doğrulamaktadır. 4.1.2.12'de görülebileceği üzere, 24 saat süre sonunda kristal yapısı gelişmiş nanoçubuklar elde edilmiştir. Reaksiyon süresi 72 saate arttırıldığında nanoçubuklar kısalmış ve büyüklü küçüklü hale gelmiştir. 144 saat reaksiyon süresi sonunda çubuklar iğne şeklini almıştır.



Şekil 4.1.2.12. Zn-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresinin etkisini gösteren SEM fotoğrafları **a.** 24 saat **b.** 144 saat (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırırmalı MeOH yıkaması, $[\text{Zn}] = 0.1$)

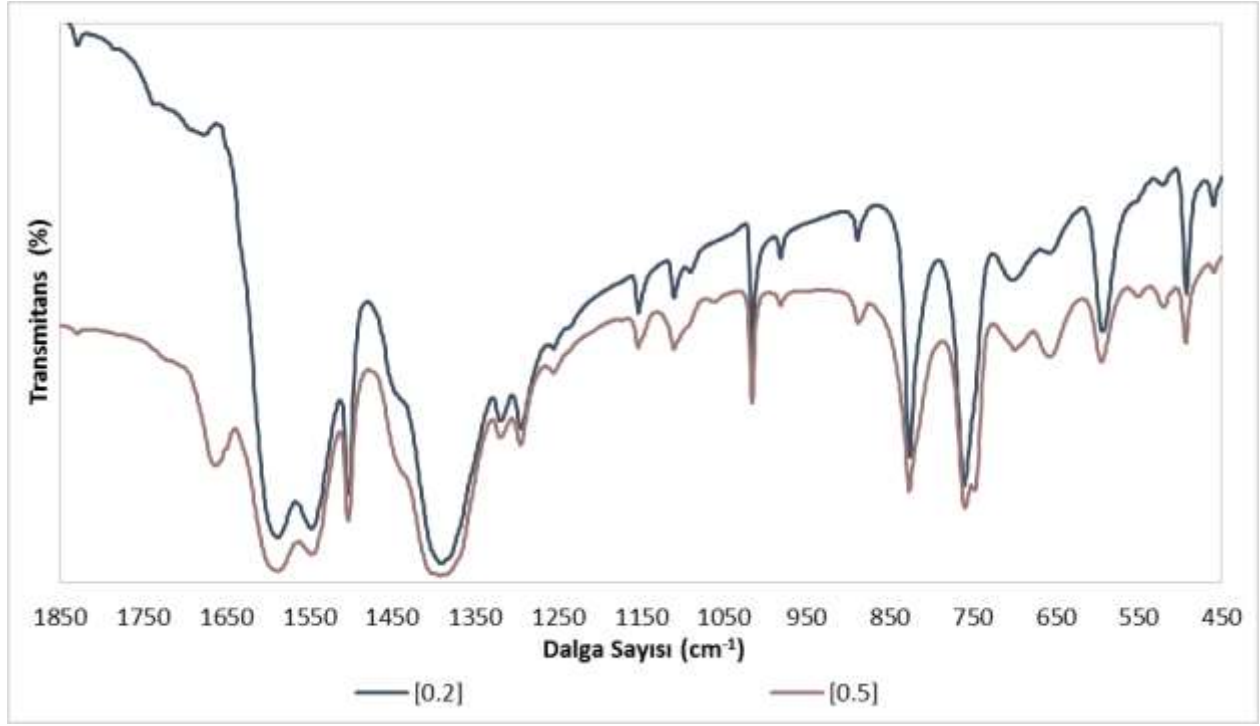
Zn derişim etkisi

Zn-TPA MOF sentezinde Zn^{+2} metal iyonu kaynağı olarak kullanılan çinko asetat üç farklı derişimde, 0.1, 0.2 ve 0.5 mol/L, kullanılarak yapıların özellikleri üzerine etkisi incelenmiş, üretimler sırasındaki reaksiyon koşulları Tablo 4.1.2.8'de verilmiştir.

Tablo 4.1.2.8. Farklı Zn⁺² derişimleri kullanılarak gerçekleştirilen Zn-TPA MOF üretimlerinin reaksiyon koşulları

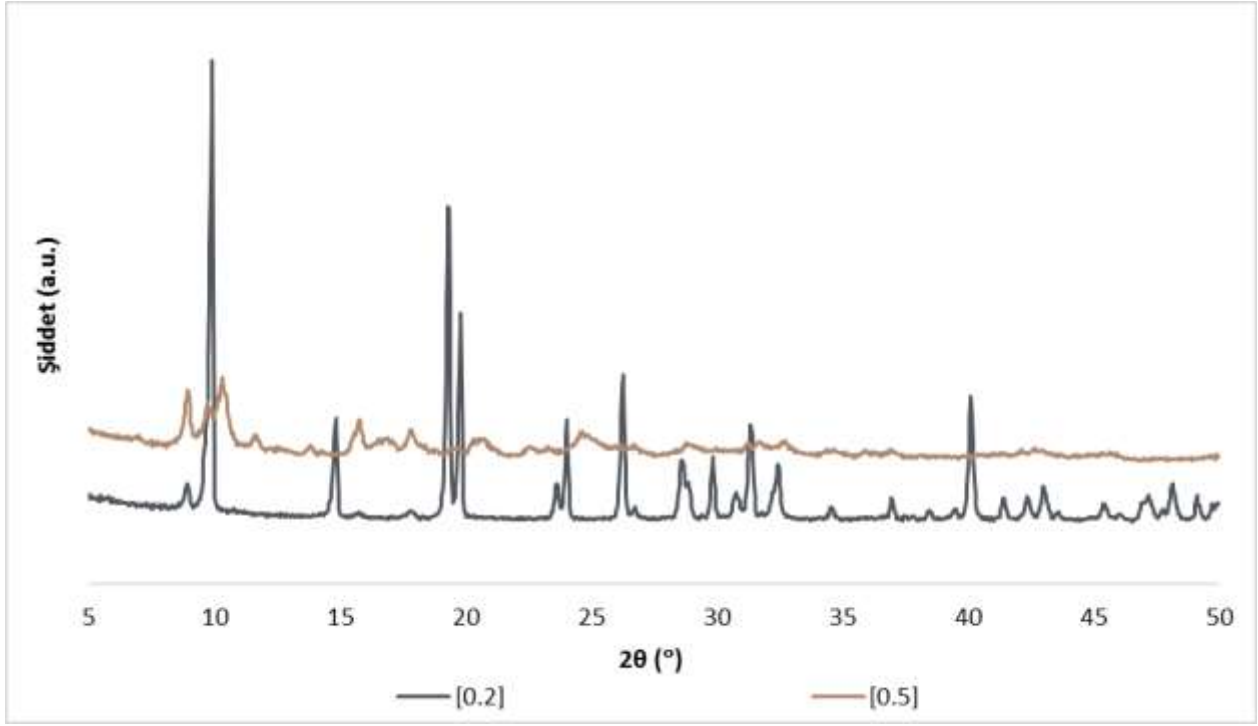
Etki	İncelenen parametreler	Sabit koşullar
Zn ⁺² derişimi	0.1 0.2 0.5	Otoklav reaktör T _{reaksiyon} = 120°C n _{Zn} / n _{TPA} = 1.5 t _{reaksiyon} = 72 saat R150 3HD5MSt n _{Zn} /n _{TPA} =1.5

Farklı Zn konsantrasyonlarında sentezlenen yapıların FTIR spektrumları 0.1 mol/L için Şekil 4.1.2.5, 0.2 ve 0.5 mol/L için Şekil 4.1.2.13'de verilmiştir. Çalışılan tüm konsantrasyonlarda 500 cm⁻¹'de Zn-O bağının kurulduğu görülmüş, ancak derişim 0.5 mol/L'ye artırıldığında 1673 cm⁻¹'de reaksiyona girmemiş TPA bağı görülmüştür.



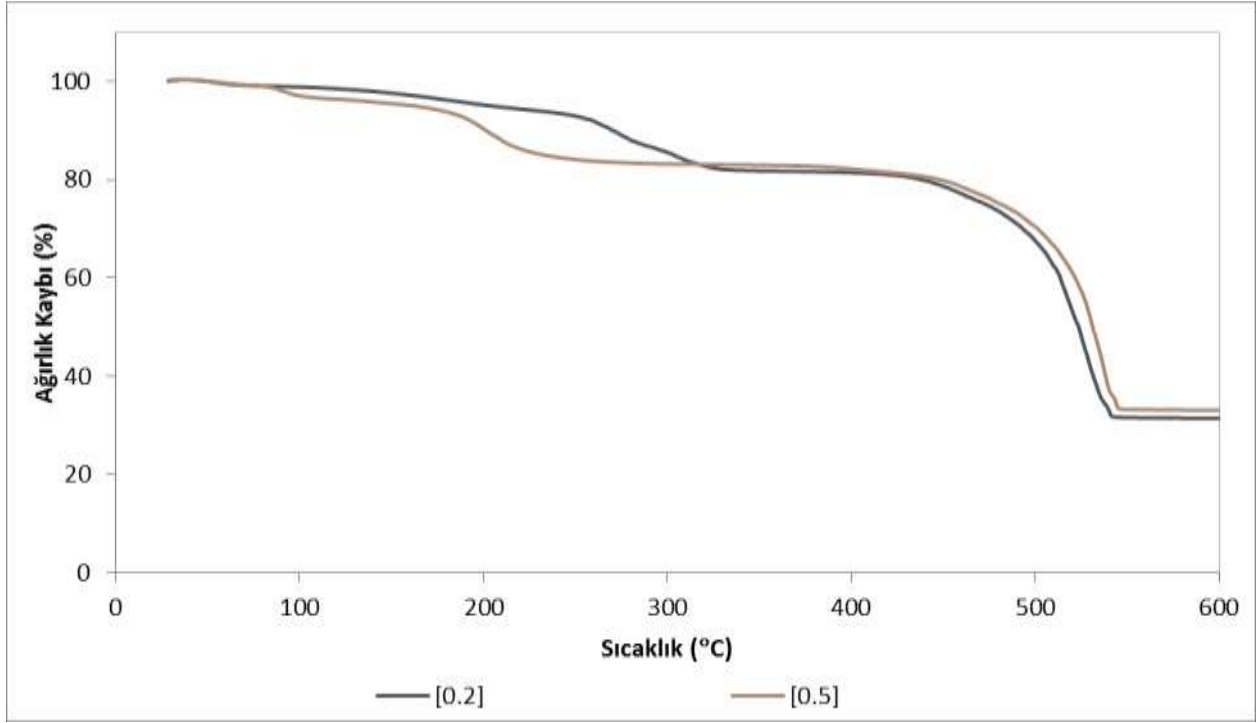
Şekil 4.1.2.13. Zn-TPA MOF tanelerine Zn^{2+} derişim etkisini gösteren FTIR spektrumları (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^{\circ}C$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{Zn} / n_{TPA} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması)

Farklı konsantrasyonlarda sentezlenen tanelerin XRD sonuçları Şekil 4.1.2.6 ve Şekil 4.1.2.14'de verilmiştir. Derişim 0.1 mol/L'den 0.2 mol/L'ye artırıldığında $2\theta \approx 9.84^{\circ}$ 'deki (210) yönünde kristallenmenin geliştiği, 0.5 mol/L'ye arttığında ise her yönde eşit şiddete sahip kristallenmenin olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1.2.14. Zn-TPA MOF tanelerine Zn^{+2} derişim etkisini gösteren XRD spektrumları (Otoklav reaktör, $T_{reaksiyon} = 120^{\circ}C$, $t_{reaksiyon} = 72$ saat, $n_{Zn} / n_{TPA} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması)

Şekil 4.1.2.15'de verilen TGA eğrileri değerlendirildiğinde 0.2 mol/L ve 0.5 mol/L konsantrasyonlarda $300^{\circ}C$ 'ye kadar gözenek ve/veya yüzeyden uzaklaşan MeOH ve DMF'nin nedeni ile ağırlık kaybı gözlenmiştir. TGA sonuçlarındaki ağırlık kaybında görülen kademeli azalma yüzey alanındaki artışın bir göstergesi olmuştur. Bu bulgu Tabo 4.1.2.9'da verilen yüzey alanı sonuçları ile uyumludur. Ayrıca tabloda da görüldüğü üzere elde edilen yapıların mikro gözenek alanının dış yüzey alanından büyük çıkması mikro gözeneğe sahip yapılar elde edildiğini göstermiştir. Bu örneklerin SEM görüntüleri ise Ek 1 de (Şekil Zn1) verilmiştir. Çalışılan konsantrasyonlarda küre ile kübik yapılar görülmüştür.



Şekil 4.1.2.15. Zn-TPA MOF tanelerine Zn^{+2} konsantrasyon etkisini gösteren TGA sonuçları (Otoklav reaktör, $T_{reaksiyon} = 120^{\circ}C$, $t_{reaksiyon} = 72$ saat, $n_{Zn} / n_{TPA} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması)

Tablo 4.1.2.9. Zn-TPA MOF tanelerine Zn^{+2} derişim etkisini gösteren yüzey özellikleri (Otoklav reaktör, $T_{reaksiyon} = 120^{\circ}C$, $t_{reaksiyon} = 72$ saat, $n_{Zn} / n_{TPA} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması)

	Zn^{+2} derişim	
	0.2	0.5
BET yüzey alanı (m^2/g)	233	170
Dış yüzey alanı (m^2/g)	37	36
Mikro gözenek alanı (m^2/g)	196	134

Sonuç olarak farklı reaksiyon koşullarında sentezlenen Zn-TPA MOF yapıları karşılaştırıldığında en iyi sonuçlar;

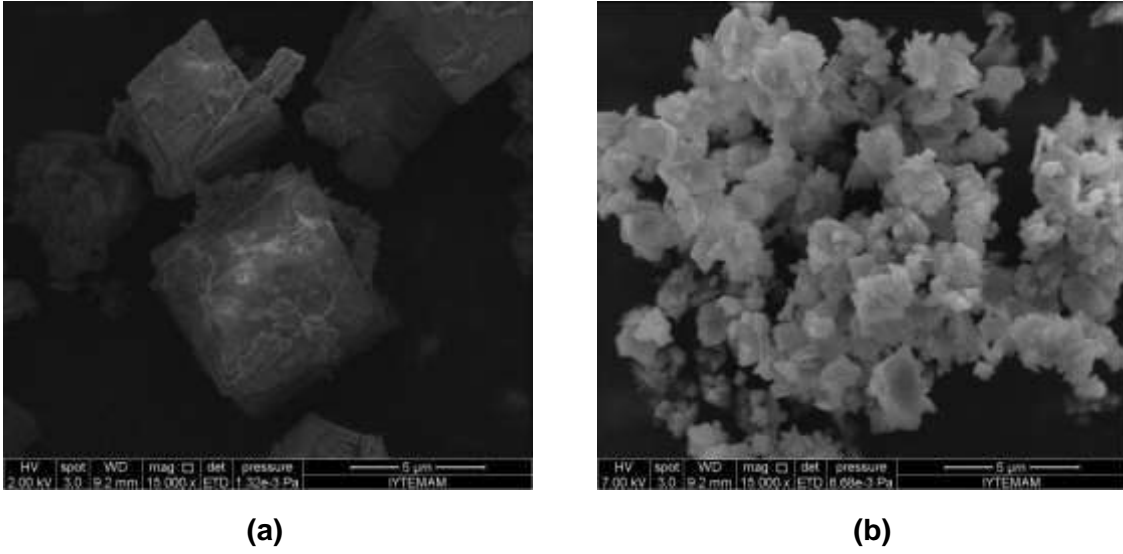
- iii. otoklav reaktörde, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.2$ mol/L, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama
- iv. karıştırmalı reaktörde, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1$ mol/L, Sıcak DMF – Sokslet MeOH yıkama

koşullarında elde edilmiştir.

4.1.3 Cu-TPA Sentezi

Kristalizasyon Basamağı: Reaktör Tipinin Etkisi

Kristalizasyon işlemi 3 farklı tip reaktör (schott şişesi, parr reaktör, otoklav reaktör) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Schott şişesi ve parr reaktörde 48 saat süre ile gerçekleştirilen sentezlerde elde edilen ürünlerin (CuTPA-F48-MSx-R50-C, CuTPA-P48-MSx-R50-C) SEM görüntüleri (Şekil 4.1.3.1) incelendiğinde schott şişesinden elde edilen kristaller 2-5 μm boyutunda iken, Parr reaktörde kristallerin boyutlarının 500 nm ile 1 μm arasında değiştiği görülmektedir. Schott şişe de sentezlenen Cu-TPA nın hem kristal boyutu hem de yüzey alanı (sırası ile 167 m^2/g ve 106 m^2/g), Parr reaktörde sentezlenen Cu-TPA ninkinden daha yüksektir .



Şekil 4.1.3.1. Schott şişe (CuTPA-F48-MSx-R50-C) (a) ve Parr reaktörde (CuTPA-P48-MSx-R50-C) (b) sentezlenmiş Cu-TPA ların SEM fotoğrafları. (reaksiyon süresi: 48 saat;Metanol ile sokslet yıkama)

Kristalizasyon Basamağı: Reaksiyon Sürenin ve sıcaklığın Etkisi

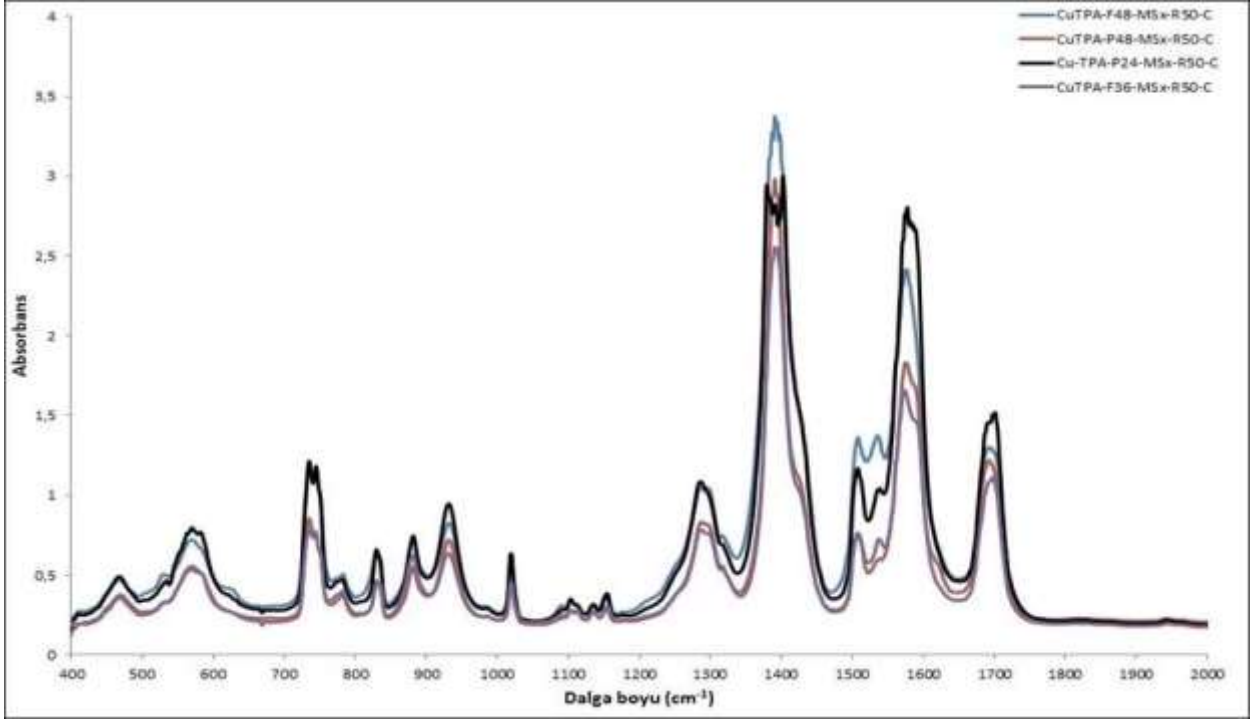
❖ Reaksiyon sıcaklığı: 110°C

110°C de değişen reaksiyon sürelerinde 3 tip reaktörde kristalizasyon gerçekleştirilmiştir. Parr reaktörde (P) sürenin 24 saatten 48 saate artması ile yüzey alanı 62 m²/g'dan 106 m²/g'a, benzer şekilde schott şişesinde (F) sürenin 36 saatten 48 saate artması yüzey alanının 156 m²/g'dan 167 m²/g'a arttığı görülmüştür (Tablo 4.1.3.1). Bununla beraber otoklav reaktörde 24, 48 ve 72 saatte elde edilen MOF'ların toplam yüzey alanları karşılaştırıldığında (sırası ile 124 m²/g, 81 m²/g ve 107 m²/g) 48 saatte en düşük yüzey alanı elde edilmiştir. 110°C de gerçekleştirilen senetlerde süre arttırıldığında (otoklav reaktör hariç) sentezlenen MOFun yüzey alanı artmıştır.

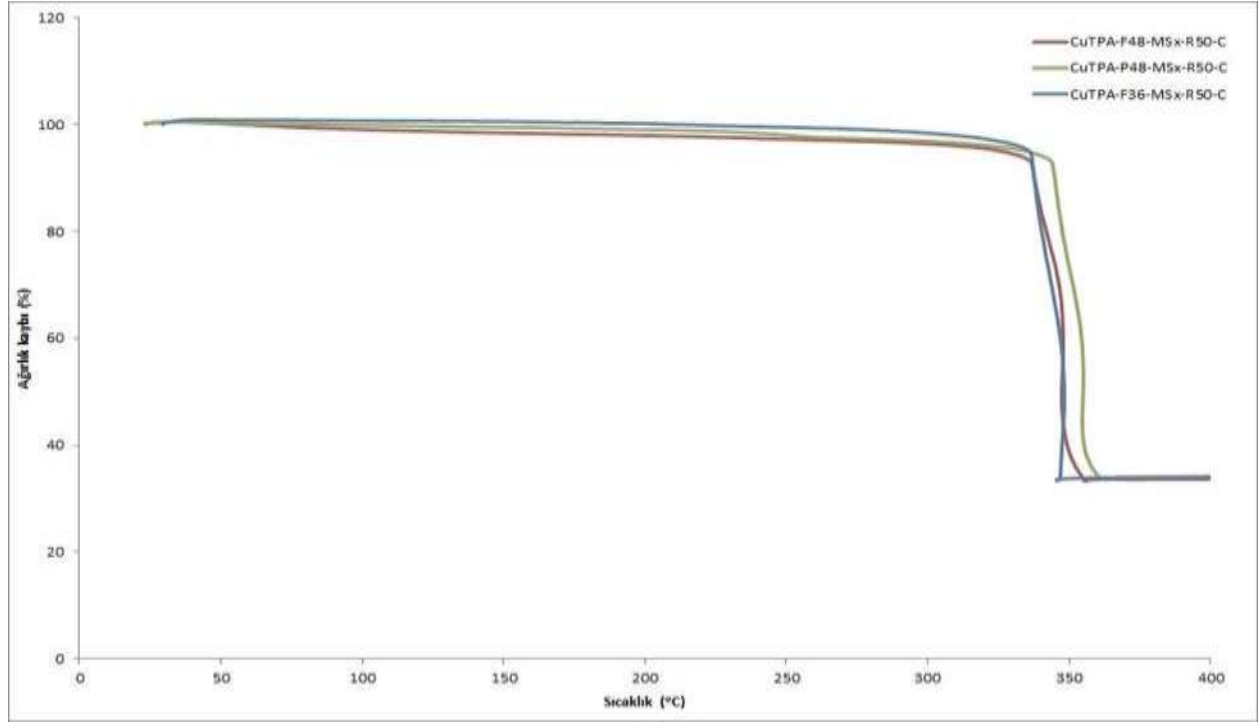
Kristalizasyon basamağında elde edilen MOF'ların FTIR soğurma spektrumu (Şekil 4.1.3.2) incelendiğinde uygulanan çözücü değiştirme (yıkama) ve uzaklaştırma (ısıl aktivasyon) işlemi ile yapıdaki DMF bantları uzaklaştırılmıştır. Tereftalik asite ait karboksilat (O=C-O, COO⁻) gruplarının simetrik ve asimetrik titreşimleri sırası ile 1390 cm⁻¹ ve 1575 cm⁻¹ dalga boyunda görülmüştür. Bu MOF'ların ısıl işlem ile ağırlık kaybı eğrileri karşılaştırıldığında (Şekil 4.1.3.3)

yapının % 4 ağırlık kayıp ile, 333°C ye kadar kararlı olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıktan sonra yapının çökerek 347°C ve daha yüksek sıcaklıklarda Cu₂O oluştuğu düşünülmektedir.

Bu sonuç kullanılan reaktör tipine bağlı olmaksızın Cu-TPA yapılarının başarı ile sentezlendiğini ve literatüre (Carson ve ark., 2009, Tan ve ark.,2012) benzer sonuçların alındığını göstermektedir.



Şekil 4.1.3.2. Reaksiyon süresine bağlı olarak sentezlenen Cu-TPA MOF'larının FT-IR soğurlarındaki değişim.

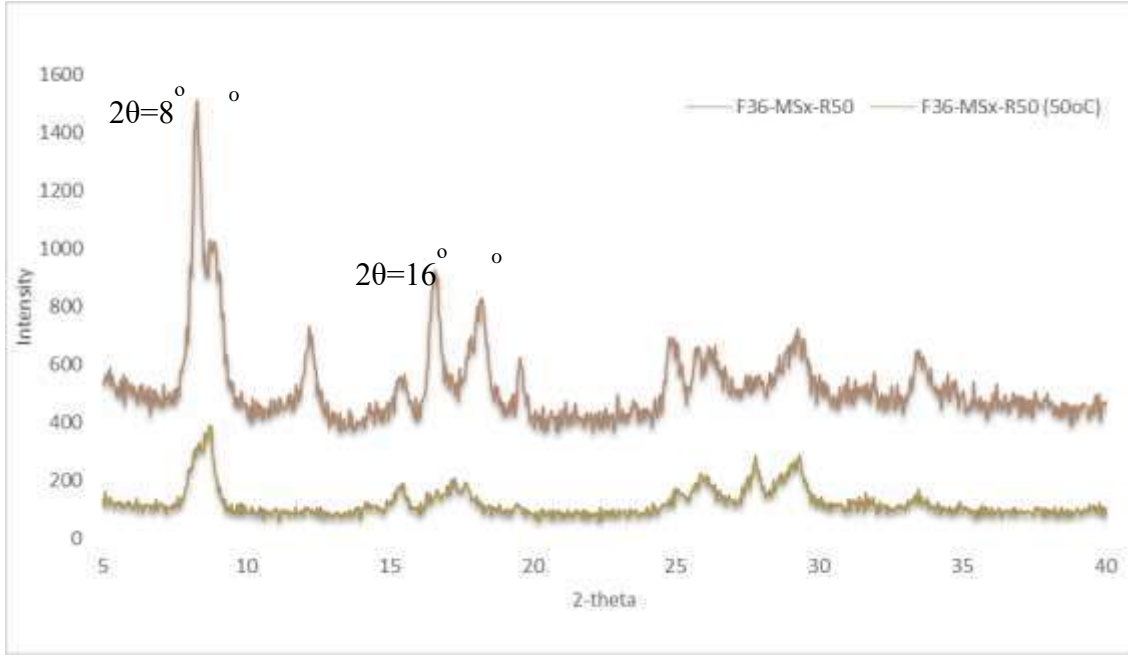


Şekil 4.1.3.3. Reaktör tipi ve süresine bağlı olarak Cu-TPA MOF yapılarının ısı ağırlık eğrilerinin değişimi

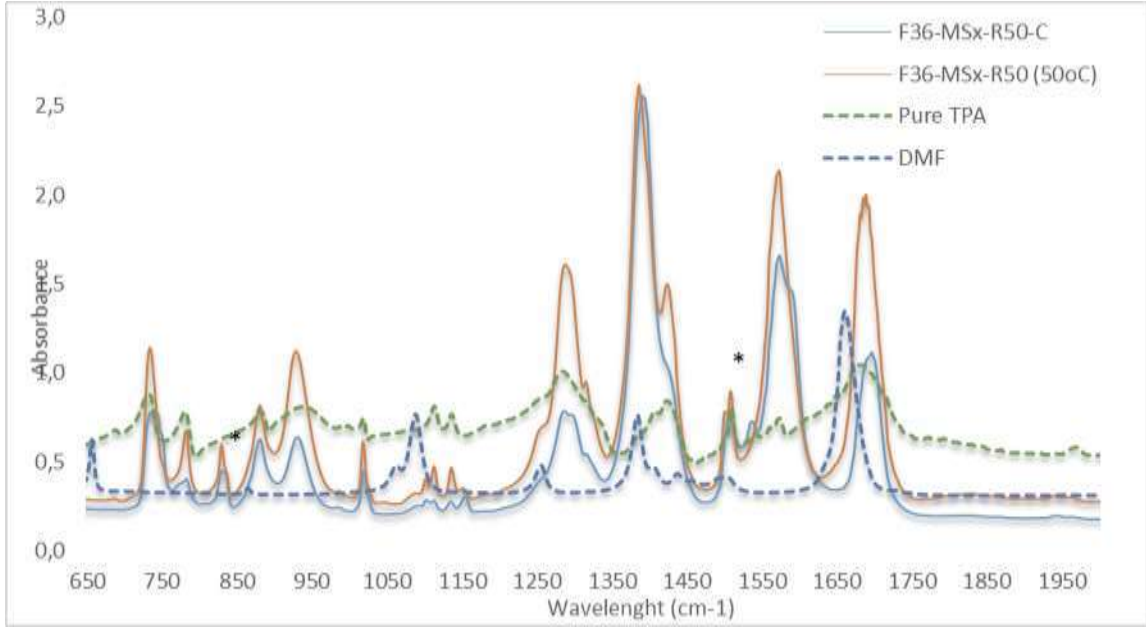
Tablo 4.1.3.1. Yüzey özellikleri ve kimyasal analiz

MOF örnekleri	Yüzey özellikleri		Kimyasal analiz		
	A _{BET} (m ² /g)	Dış yüzey alanı (m ² /g)	% C	% H	% N
CuTPA-F48-MSx-R50-C	167	56	40	2	0,7
CuTPA-P48-MSx-R50-C	86	78	39	2	-
CuTPA-P24-MSx-R50-C	62	36	39	2	-
CuTPA-F36-MSx-R50-C	156	35	40	2	0,8

Reaksiyon süresi 36 saat tutularak reaksiyon sıcaklığı 110°C den 50°C'ye düşürüldüğünde Tablo 4.1.3.2'dan görüldüğü gibi yüzey alanını 156 m²/g'dan 116 m²/g'a düşmektedir.



Şekil 4.1.3.5. 110°C (CuTPA-F36-MSx-R50) ve 50°C (CuTPA-F36-MSx-R50 (50°C))de sentezlenen Cu-TPA MOF'ların X ışınları kırınımı



Şekil 4.1.3.6. 110°C (CuTPA-F36-MSx-R50) ve 50°C (CuTPA-F36-MSx-R50 (50°C))de sentezlenen MOF'lar ile saf TPA ve DMF'nin FT-IR soğurum eğrileri.

Şekil 4.1.3.6.'de 36 saat karıştırılarak 110°C'de üretilen Cu-TPA'nın (F36-MSx-R50) XRD örgüsü 50°C'de sentezlenenden farklıdır ve Carson ve ark. (2009) tarafından üretilen XRD örgüsü ile uyuşmaktadır. Karboksilat (O=C-O, COO⁻) gruplarının 1280, 1390 cm⁻¹ dalga boyu aralığında görülmesi beklenen, sırasıyla asimetric ve simetric titreşimleri ile fenil titreşimleri (Wilson 11 ve 19a notasyonlarına göre 828 ve 1506 cm⁻¹ dalga boylarında) Şekil 4.1.3.6 'de verilen FTIR soğurumlarında görülmektedir. Soğurma eğrilerinde, DMF'ye ait karakteristik piklerin (Carson vd., 2009) görülmemesi DMF'nin yapıdan uzaklaştırılabildiğinin göstergesidir. Ek 1 'de (Şekil Cu1) görülen CuTPA örneklerinin ısıl ağırlık eğrileri birbirine benzerlik göstermektedir; bütün örneklerde yaklaşık olarak % 60'lık ağırlık kaybı görülmektedir.

❖ Reaksiyon sıcaklığı: Ortam sıcaklığı

Tablo 4.1.3.3'dan ve Ek 1 de verilen Şekil Cu₂, Cu₃ ve Cu₄ dan görüldüğü gibi ortam sıcaklığında reaksiyon süresi 168 saatten (7 gün) 240 saate (10 gün) arttırıldığında yüzey alanlarında, morfolojik ve kristal yapılarında, Isıl davranışlarında bir değişiklik gözlenmemiştir.

Tablo 4.1.3.3. 168 ve 240 saatte, schott şişede, oda sıcaklığında sentezlenen Cu-TPA MOF'larının açıklamaları ve BET yüzey alanları.

CuTPA-MOF örnekleri	Sentez Süresi	A BET (m²/g)
CuTPA-F168-MSx-R50 (RT)	168 saat	113
CuTPA-F240-MSx-R50 (RT)	240 saat	111

SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi (Ek1-Şekil Cu₄) hem sürenin arttırılması hemde kristalizasyon sıcaklığının düşük olmasından dolayı daha küçük (2-3µm) kristaller elde edilmiştir. Ayrıca kristal şekilleri de farklılık göstermektedir. Ancak benzer FTIR soğurmalar (EK1-Şekil Cu₅) ve ısıl ağırlık eğrileri (EK1-Şekil Cu₆) elde edilmiştir. Bununla birlikte oda sıcaklığında senetzlenen MOF'un (CuTPA-F168-MSx-R50-C(RT)) ısıl karalılığının (347°C) 36 ve 48 saat süre ile sentezlenen MOF lara göre (yaklaşık 332°C) daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak bozunmadan sonraki ağırlık %'leri eşit (% 33) çıkmaktadır.

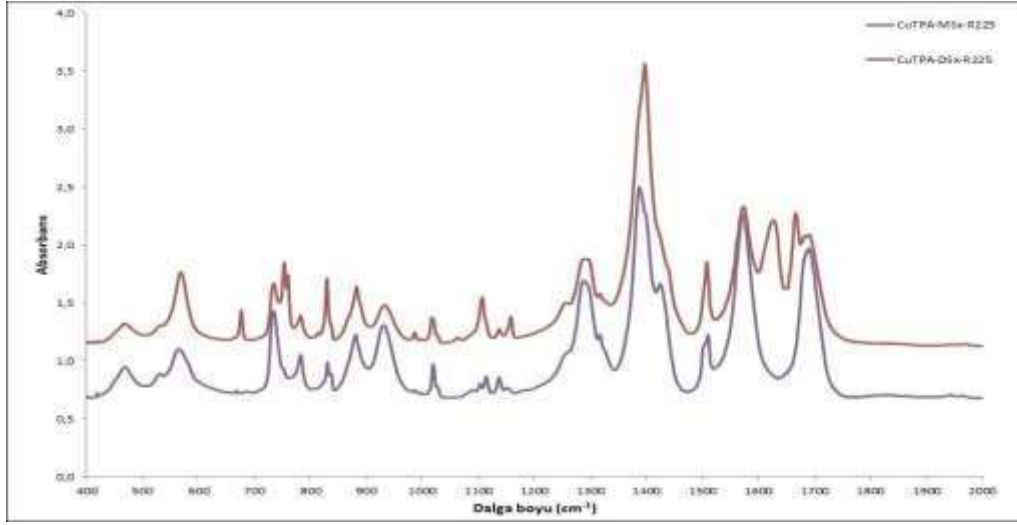
Tablo 4.1.3.4. 36, 48 ve 168 saat schott şişede sentezlenen Cu-TPA MOF'larının kimyasal bileşimi ve yüzey alanları.

MOF örnekleri	Yüzey özellikleri		Kimyasal analiz		
	A_{BET} (m^2/g)	Dış yüzey alanı (m^2/g)	% C	% H	% N
CuTPA-F36-MSx-R50-C	156	35	40	2	0.8
CuTPA-F48-MSx-R50-C	167	56	40	2	0.7

Yıkama Basamağı: Çözücü Etkisi

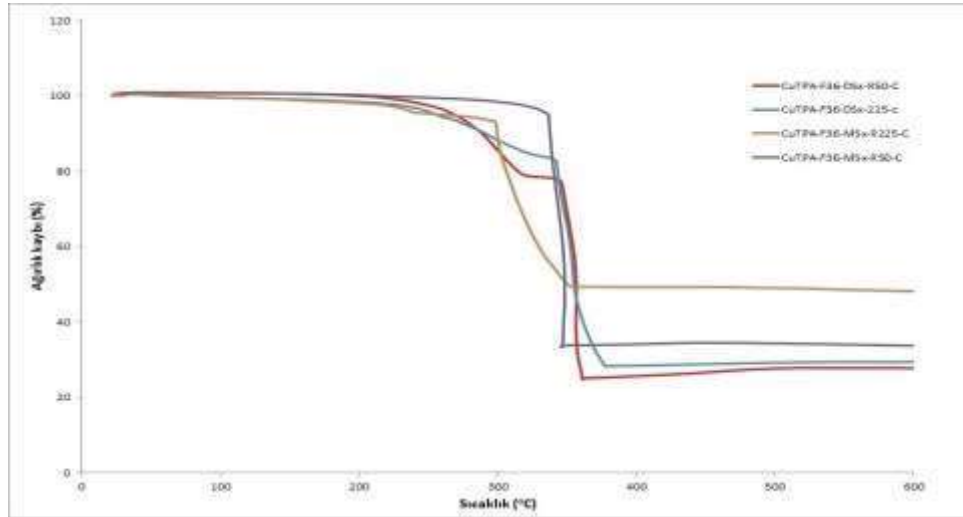
Yıkama işleminde kristalizasyondan sonra reaksiyona girmemiş tereftalik asitin yapıdan uzaklaştırılması amaçlanmaktadır. 36 saat süre ile schott şişesinde (F36) gerçekleştirilen kristalizasyonu takiben sokslet yöntemi ile yıkama ve direkt 225°C ısı aktivasyon (R225) uygulanarak elde edilen Cu-TPA MOF larının iki farklı yıkama çözücüsünün (DMF, metanol) etkisi incelenmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğraflarından da (EK 1-Şekil Cu7) görüldüğü gibi kübik kristaller oluşmakta ve yapıda plakalar halinde parçalı tabakalar bulunmaktadır. Kristal boyutları her iki sentezde de 2µm ile 10µm arasında olmakla birlikte kristallerin üzerindeki safsızlıkların metanolla yıkanan örnekte daha az olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.1.3.7. Sentezlenen Cu-TPA MOF larına yıkama çözücüsünün (DMF, metanol) etkisi FT-IR spektrumu (schott şişesinde reaksiyon süresi: 36 saat; sokslet yöntemi ile yıkama; direkt 225°C ısı aktivasyon (R225))

1400-1700 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülmesi beklenen karboksil soğurmalarına ilaveten DMF ile yıkanan MOF larda 1612 cm^{-1} , 680 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} dalga boylarında soğurmalar gözlenmektedir (Şekil 4.1.3.7). Bu piklerin varlığı DMF nin yapıdan ısı işlem ile bile uzaklaştırılmadığını göstermektedir.



Şekil 4.1.3.8. Sentezlenen Cu-TPA MOF'ların ısı aktivasyon metodu ve yıkama çözücüsüne bağlı olarak ısı davranış eğrilerindeki değişim (schott şişe reaksiyon sıcaklığı 36 saat) .

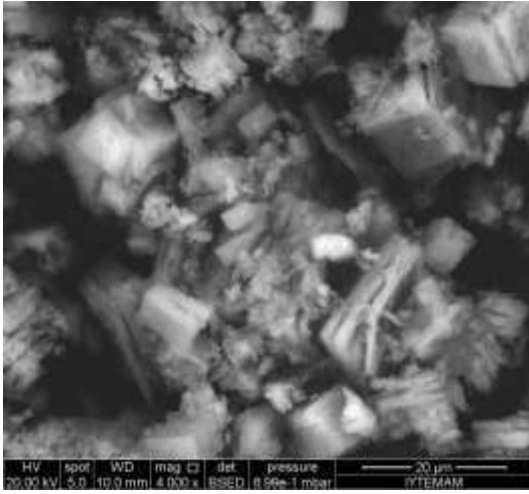
Şekil 4.1.3.8 'te verilen ısıtma ağırlık profilinde görüldüğü gibi 220°C'de başlayıp yaklaşık 345 °C'de sonlanan keskin bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Yıkama çözeltisi ile ısıtma kararlılıklarında kayda değer bir farklılık gözlenmemiştir. MOF lar yaklaşık ağırlıklarındaki %60 kayıptan sonra stabil hale gelirler. Bu ağırlık kaybı yapının bozunmasından ve metal oksite dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Tablo 4.1.3.5'te verilen kimyasal analiz sonuçları karşılaştırıldığında DMF ile yıkanan MOF ta azot mikratını (N%) fazla olması yapıda halen DMF'nin mevcut olduğunu göstermektedir. Bu durum DMF nin yapıdan uzaklaştırılması için sadece ısıtma aktivasyonun yeterli olmadığını metanol ile yıkamadan (yapıdaki DMF'yi uzaklaştırmak için) sonra uygulanacak ısıtma aktivasyonun daha etkili olduğunu göstermektedir. Metanolla yıkanan MOF ların (CuTPA-F36-MSx-R50, CuTPA-F36-MSx-R225) yüzey alanlarının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.1.3.5. 36 saat schott şişede sentezlenen Cu-TPA MOF larının yüzey özellikleri ve kimyasal bileşimi

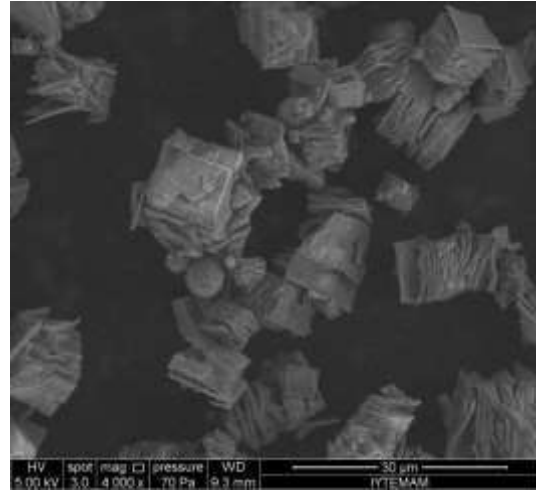
MOF örnekleri	Yüzey özellikleri		Kimyasal analiz		
	A _{BET} (m ² /g)	Dış yüzey alanı (m ² /g)	% C	% H	% N
CuTPA-F36-DSx-R225-C	32	26	40	3	3
CuTPA- F36-MSx-R225-C	86	78	38	2	0,9
CuTPA-F36-MSx-R50-C	156	35	40	2	0.8
CuTPA-F36-DSx-R50-C	80	10	43	3.4	4.5

Yıkama Basamağı: Yıkama metodunun etkisi

Yıkama basamağında kullanılan kimyasalın yanında yıkama metodunda etkili olabileceği düşünülerek, karıştırma (St) ve sokslet ekstraksiyon (Sx) yöntemi olmak üzere iki farklı yıkama metodu uygulanmıştır. Bu basamakta eşit miktarda (150 mL) yıkama kimyasalı kullanılmaktadır. MOF lar karıştırmalı yıkamada (St) beherde 330 rpm hızla 18 saat boyunca, sokslet ekstraksiyonda ise 5 döngü yapılarak yıkanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 4.1.3.9. 36 saat süre ile schott şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan Cu-TPA MOF'larının SEM fotoğrafları: CuTPA-F36-MSt-R225-C (a), CuTPA-F36-MSx-R225-C (b)

Karıştırma yöntemiyle yapılan yıkama işleminde SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi plaka halindeki yapıların oldukça düzensiz ve plakaların parçalandığı görülmektedir. Bunun nedeninin karıştırma etkisi olduğu düşünülmekte ve sokslet ekstraksiyonla yapılan yıkamada bu etkinin ortadan kalktığı görülmektedir. Ek 1 de verilen verilen FTIR (Şekil Cu8) ve Isıl analiz (Şekil Cu9) sonuçları incelendiğinde moleküler titreşimlerinin ve ısıl davranışlarının benzer olduğu gözlenmiştir. Isıl gravimetrik eğrilerden görüldüğü gibi iki basamakta (25-285°C ve 286-349°C) ağırlık kaybı gözlenmektedir. Birinci basamakta solvent uzaklaştırılırken 2. Basamakta yapının bozunması söz konusudur.

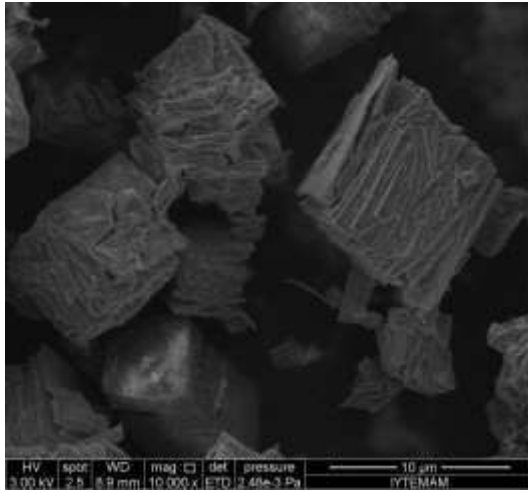
Tablo 4.1.3.6. 36 saat süre ile schott şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan Cu-TPA MOF larının yüzey alanları ve kimyasal analiz sonuçları

MOF örnekleri	Yüzey özellikleri		Kimyasal analiz		
	A_{BET} (m^2/g)	Dış yüzey alanı (m^2/g)	% C	% H	% N
CuTPA-MSt-R225-C	66	41	38	2	0,7
CuTPA-MSx-R225-C	86	78	38	2	0,9

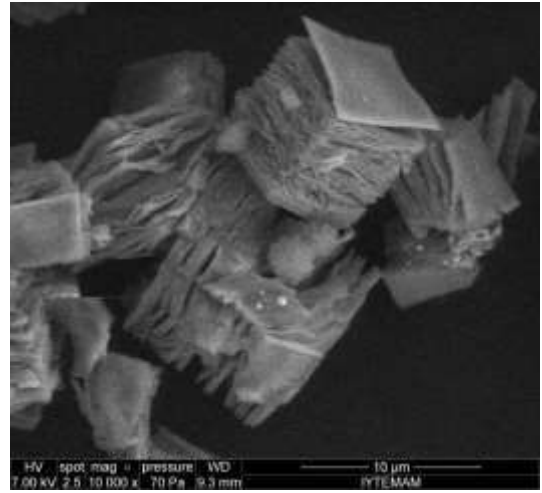
Sokslet ekstraksiyonla yapılan yıkama işleminin karıştırmaya göre daha etkili olduğu yüzey alanı sonuçları ile de desteklenmektedir. Tablo 4.1.3.6'dan görüldüğü gibi MOF'lar yıkama yönteminden bağımsız olarak benzer kimyasal bileşime sahiptir.

Aktivasyon Basamağı: Aktivasyon tipi etkisi

Aktivasyon işlemi bakır tereftalat sentezinde son basamak olarak malzemeye uygulanmakta ve bu basamakta yapıda yıkamayla uzaklaşmayan TPA'nın uzaklaştırılarak mikro gözeneklerin açılması ve yüzey alanının artırılması hedeflenmektedir. Ayrıca yıkamada kullanılan çözücüde bu basamakta yapıdan uçurulmak suretiyle uzaklaşmaktadır. Bu basamakta iki farklı aktivasyon yöntemi 24 saat süreyle uygulanmıştır. İlk yöntemde (R225) MOF 32 dk oda sıcaklığında bekletildikten sonra 225°C 'ye ısıtılmaktadır. Diğer yöntemde ise aktivasyondaki sıcaklık artış hızının yapıdaki kristal büyümelerini etkileyebileceği düşünülerek, aktivasyon işleminin gerçekleştirileceği vakum etüvünün sıcaklığı oda sıcaklığından 50°C'lik basamaklar ile 200 °C ye arttırılmıştır. Her basamakta 1 saat beklenmiştir.



(a)

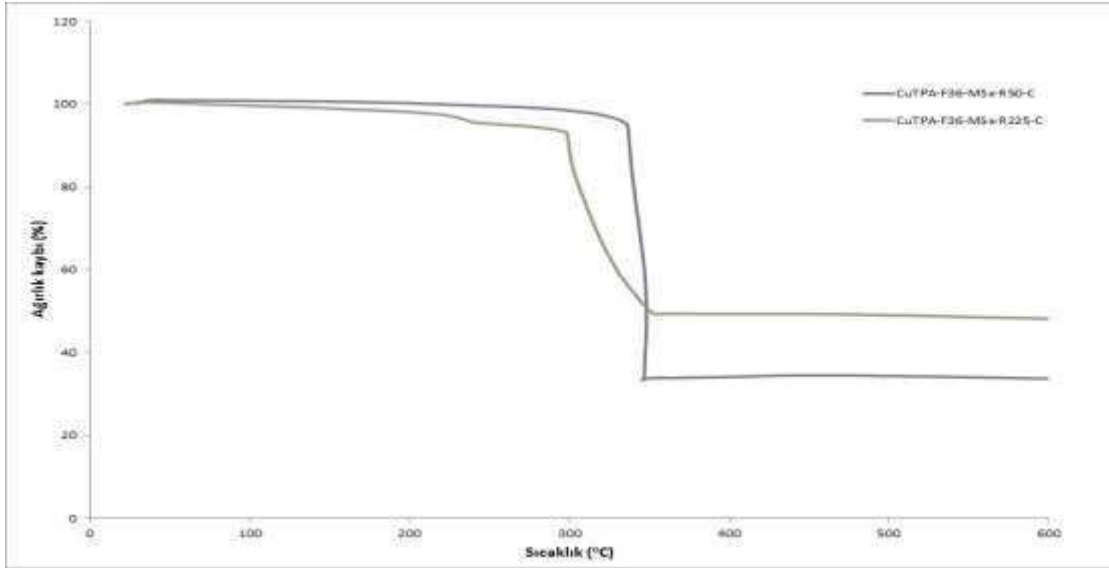


(b)

Şekil 4.1.3.10. 36 saat süre ile schott şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan MOF (Cu-TPA) larının SEM fotoğraflarına aktivasyon sıcaklığının etkisi: CuTPA-F36-MSx-R50-C (a), CuTPA-F36-MSx-R225-C (b)

Şekil 4.1.3.10'den görüldüğü gibi aktivasyonda MOF'ların (CuTPA-MSx-R50-C, CuTPA-MSx-R225-C) sıcaklık 50°C'lik basamaklarla arttırıldığı (R50) kristal yapılarındaki tabakalaşmanın daha sıkı ve kristal boyutları ortalama olarak aynı olduğu (3-8µ) görülmektedir.

Ek 1 de verilen Şekil Cu10'den görüldüğü gibi benzer soğurmalar her iki MOF ta görülmektedir. Bu durum yapıdaki bağ titreşimlerinin ısı aktivasyon ile değişmediğini göstermektedir. Ancak ısı ağırlık eğrileri (Şekil 4.1.3.11) ve yüzey alanı sonuçları (Tablo 4.1.3.7) incelendiğinde aktivasyon sıcaklığının basamaklar halinde arttırılması (R50) gözeneklerin açılmasına ve yüzey alanının yaklaşık olarak %80'inin mikro gözeneklerden oluşmasına neden olduğu görülmüştür. DMF ile yıkanan MOF larda da (Tablo 4.1.3.7) R50 aktivasyon yönteminin benzer etkiyi gösterdiği görülmektedir.

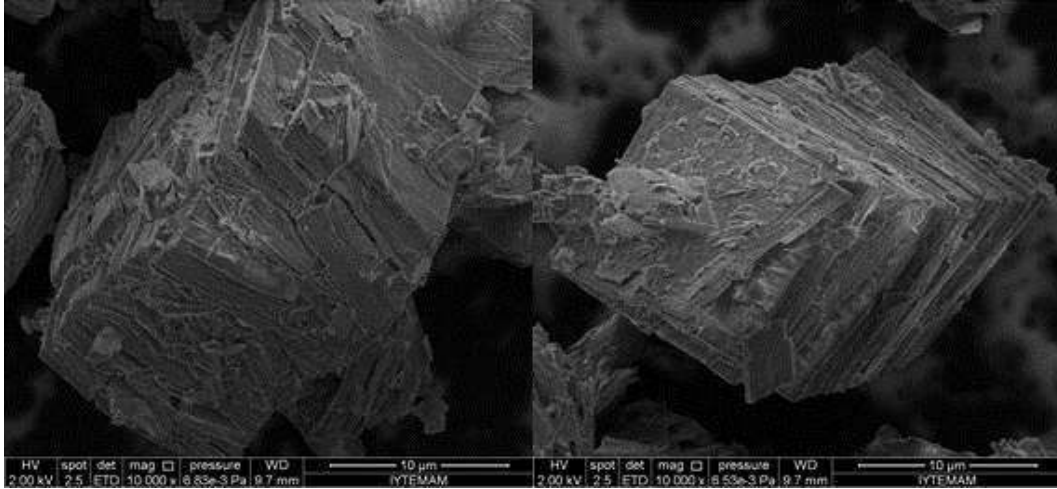


Şekil 4.1.3.11. 36 saat süre ile schott şişede sentezlenen, metanol ile yıkanan MOF (Cu-TPA) larının ısı ağırlık eğrilerine aktivasyon sıcaklığının etkisi

Tablo 4.1.3.7. 36 saat süre ile schott şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan MOF (Cu-TPA) larının yüzey alanı ve kimyasal bileşimine aktivasyon sıcaklığının etkisi.

MOF örnekleri	Yüzey özellikleri		Kimyasal analiz		
	A _{BET} (m ² /g)	Dış yüzey alanı (m ² /g)	% C	% H	% N
CuTPA-F36-MSx-R50-C	156	35	40	2	0,8
CuTPA-F36-MSx-R225-C	86	78	38	2	0,9

Sonuç olarak Cu-TPA sentezinde ısı aktivasyon basamağında, basamaklı sıcaklık artırımının, yıkama basamağında ise çözücü değiştirme yöntemi vasıtası ile DMF nin metOH ile değiştirilmesinin etkili olduğu görülmüştür. Kristalizasyon basamağında ise schott şişenin etkili olduğu görülmekle beraber reaksiyon süresi ve sıcaklığı kristal boyutunda etkili olurken yüzey alanında etkili olmamaktadır. Bu nedenle sentezde kullanılan metal/ TPA oranı sabit tutulup çözücü miktarı azaltılarak (metal+TPA=4.36mmol dan 10mmol'a artırılarak) 24 saat schott şişede 110 °C de Cu-TPA sentezlenmiş ve 433 m²/g BET yüzey alanına 716 m²/g langmuir yüzey alanına sahip olduğu için gerek difüzyon katsayısı ölçümünde gerekse dolgu kolon çalışmalarında bu Cu-TPA kullanılmıştır.



Şekil 3.1.3.12. 24 saat schott şişede sentezlenen Cu-TPA nın taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.

4.1.4 Al-TPA sentezi

Al-TPA Metal organik ağ yapıları (MOF) yapılarının literatürde verilen reçeteden yola çıkılarak, yüzey alan değerlerini yükseltmek için sentez basamaklarında (kristalizasyon, yıkama ve ısı aktivasyonu) belirli parametre değışiklikleri yapılmıştır

Hidrotermal yöntemde ön karıştırma süresinin etkisi

Kristalizasyon aşamasında, üç farklı örneğin, kristalizasyon için etüve konulmadan önce oda sıcaklığında üstü kapalı beherde karıştırılmıştır. Karıştırılma süreleri olarak 1 saat, 3.5 saat ve 5 saat olmak üzere incelenmiştir ve Tablo 4.1.4.1'de deney koşulları özetlenmiştir.

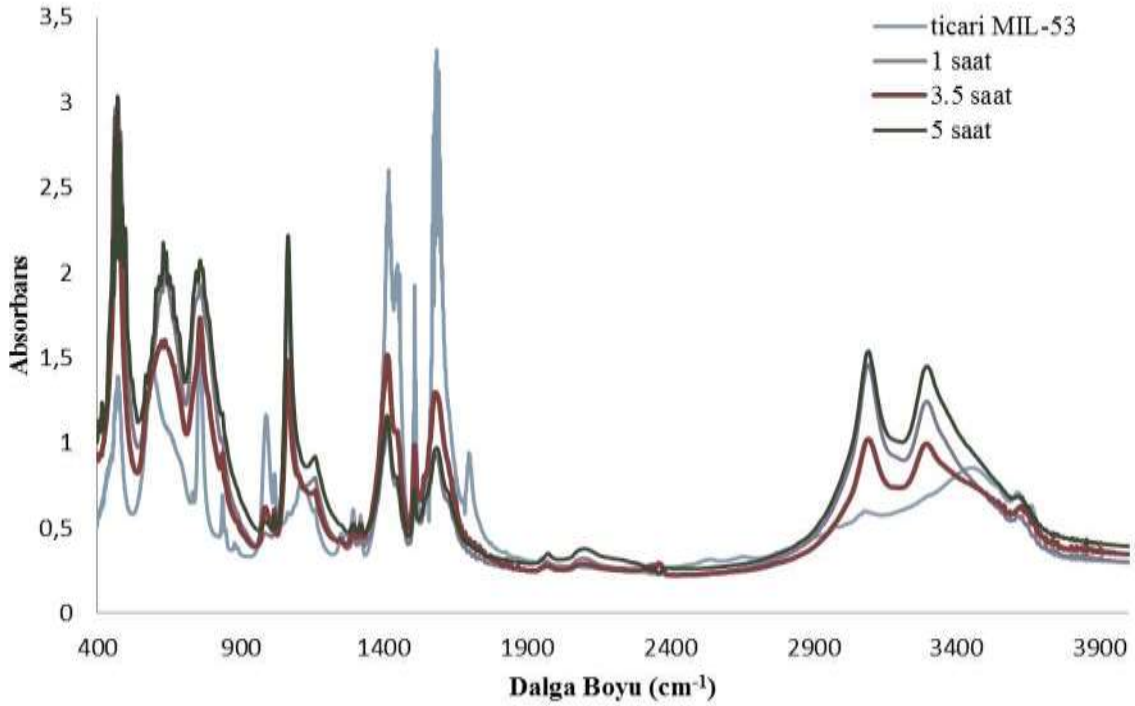
Tablo 4.1.4.1. Ön karıştırma süreler uygulanarak gerçekleştirilen sentez koşulları

Al-TPA	Karıştırma Süresi (saat)	Sabit Tutulan Şartlar
220AB-5W-330A72h (1h)	1	Hidrotermal Sentez $T_{kri} = 220^{\circ}\text{C}$ (72s) , $T_{akt} = 330^{\circ}\text{C}$ (72s) $n_{Al/TPA/su} = 1/0.5/80$ Yıkama= 5 defa Su ile
220AB-5W-330A72h (3.5 h)	3.5	
220AB-5W-330A72h (5h)	5	

Farklı karıştırma sürelerinde sentezlenen örneklere ait SEM görüntüleri EK 1 de (Şekil Al-1) 'de verilmiştir. Örneklere ait kristal tanecik yapıları ince uzun kristaller halindedir. Beş saatlik yıkama ile elde edilen ürünün kristal tanecik yapısı diğerlerine oranla daha büyüktür. Üç örneğin de kristal yapıları ve görüntüleri birbirlerine benzemektedir.

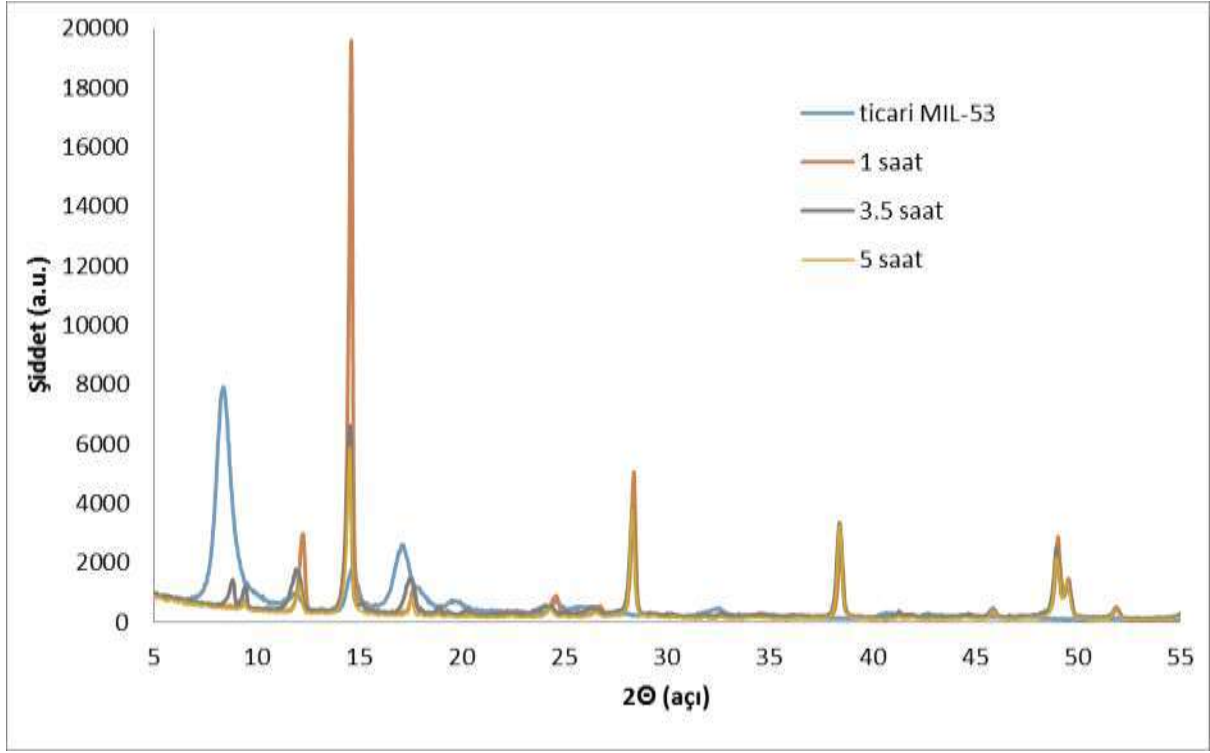
Kristalizasyon aşaması öncesindeki karıştırma süresinin ürünün bağ yapısına etkisi Şekil 4.1.4.1'de FTIR analizi ile incelenmiştir. Bütün karıştırma sürelerindeki IR spektrumları birbirleriyle örtüşmektedir; fakat bu spektrumlar ticari MIL-53'e ait IR spektrumundan farklıdır. Ticari MIL-53 için 759 cm^{-1} ve 852 cm^{-1} dalga boylarındaki iki absorpsiyon bandı, 1,2,4-aromatik halkasındaki karakteristik C-H deformasyon titreşimlerine denk gelir. Sentezlenen ürünler aynı dalga boyunda bu piklere sahiptirler fakat bu pikler ticari MIL-53'de olduğu kadar belirgin/keskin

değildir. Ticari MIL-53'e ait IR spektrumunda kristal yapının verimli bir şekilde oluşturulup oluşturulmadığını belirleyen iki karakteristik keskin piki vardır. Bunlardan ilki, karboksilik fonksiyonel grubu (-COOH) belirleyen 1400-1700 cm^{-1} bölgesindeki keskin piklerdir. Diğeri ise, Al ile TPA'daki -COO^- grubu arasındaki bağı ifade eden 1503-1604 cm^{-1} ve 1435-1604 cm^{-1} bölgesindeki keskin piklerdir. Bununla birlikte, sentezlediğimiz ürünlerde bu önemli keskin pikler bulunmamıştır ve bu nedenle uygun kristal yapıya ulaşamadığı açıktır. Spektrumda 1699 cm^{-1} bölgesinde bulunan küçük keskin pik, Al-TPA gözeneklerindeki serbest TPA'yı göstermektedir. Buna bağlı olarak, sentezlenen Al-TPA'nın gözeneklerinde serbest TPA bulunmamaktadır. Sentezlenen Al-TPA ürünlerinin gözeneklerinde nitrik asit bulunduğunun göstergesi olan 3090-3300 cm^{-1} dalga boylarlarında iki birleşik geniş band görülmektedir. Bundan ayrı olarak, 3500-3600 cm^{-1} bantları suyun varlığını gösterir ve Al-TPA da su bulunmamaktadır. Ayrıca, bu dalga boyları Al atomlarını köprüleyen -OH grubunu verir ancak Al-TPA lar bu dalga boylarına sahip değildir. Bu nedenle, Al atomlarının -OH grubu ile köprülenmesi verimli bir şekilde meydana gelmemiş olduğunu gösterir. Karıştırma süresinin etkisinin görülmesi için hazırlanan üç farklı karıştırma süresindeki IR spektrumlarının aynı dalga boyunda ve birbirleriyle örtüşen pik ve bantlara sahip olduğu; ancak ticari MIL-53 yapısından farklı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Al-TPA gözeneklerinde su ve serbest tereftalik asit bulunmadığı fakat nitrik asit bulunduğu anlaşıldı.



Şekil 4.1.4.1. Karıştırma süresinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren FTIR spektrumları ($T_{kri}=220^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/Su}=1/0.5/80$)

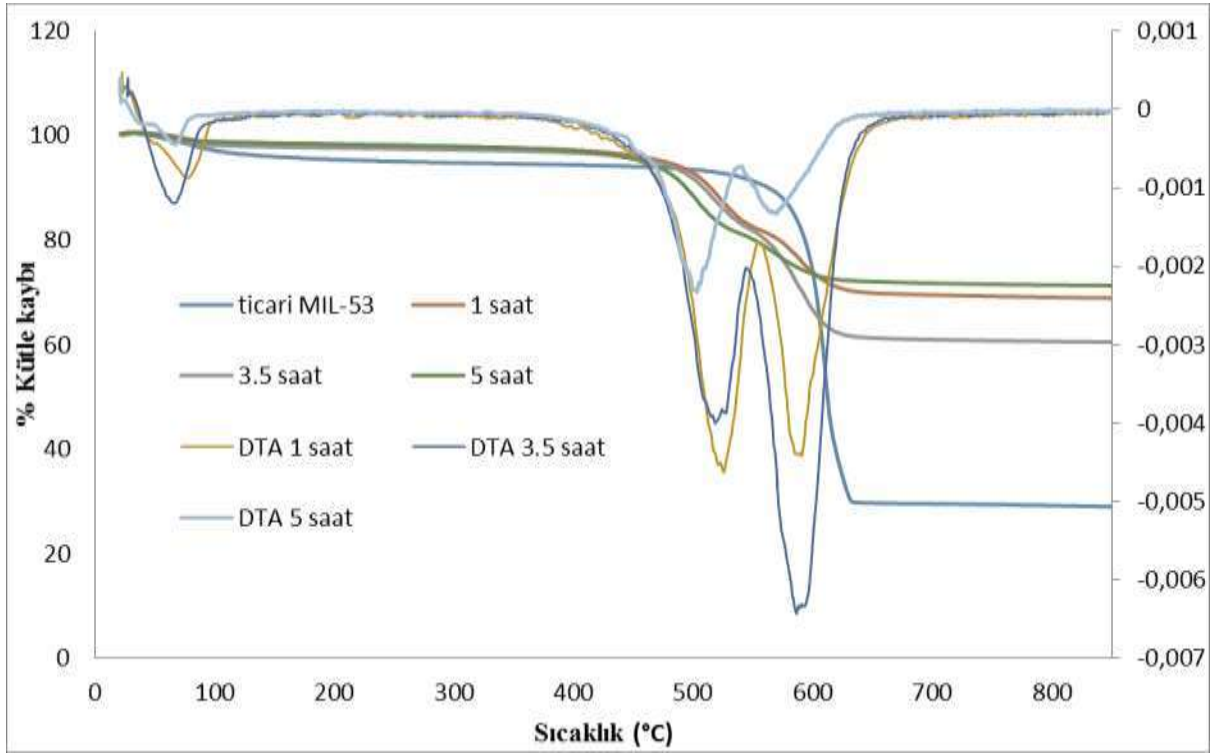
Kristalizasyon öncesi karıştırma sürelerinin (1saat, 3.5saat, 5saat) ürünün kristal yapısına etkisi incelendi. Yapılan X ışınları kırınımı (XRD) tayini sonucunda, Şekil 4.1.4.2'de gözlemlendiği üzere bütün kristal alan piklerinin yerleri ve boyları örtüştüğü için karıştırma süresinin, ürünün kristal yapısına etkisi olmadığı gözlemlendi. Ticari MIL-53(Al) $2\theta=8.49, 12, 14.7$ ve 17.1° açılarında karakteristik pikler vermiştir. Sentezlenen ürünlerimizin XRD spektrumlarının, ticari MIL-53(Al) XRD spektrumundan farklı olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.1.4.2. Karıştırma süresinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren XRD spektrumları ($T_{kri}=220^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/Su}=1/0.5/80$)

Bu bölümde karıştırma süresinin, ürünlerin artan sıcaklıktaki ağırlık kaybına etkisi incelenmiştir. Bu ağırlık kaybına bakılarak, madde içindeki istenmeyen safsızlıklar belirlenebilir. Şekil 4.1.4.3'de ki ısı ağırlık analiz (TGA) ve Diferansiyel ısı analiz (DrTGA) eğrileri incelendiğinde, bütün grafiklerde ağırlık azalışının olduğu sıcaklık değerleri yakın aralıklardadır. Eğrilerde 30°C - 100°C sıcaklık aralığı nitrik asit (83°C) ve su kaybını yansıtır. FTIR spektrumuna bakıldığında da ürünümüzün porlarında nitrik asit bulunması başlıca problemdir. Ürünün kristal yapısındaki porlarda sıkışmış serbest tereftalik asidi 350°C - 559°C sıcaklığındaki düşüş belirtir. Eğrideki 540°C - 650°C sıcaklık aralığında, bağlanmış olan tereftalik asitler kırılarak, AL-TPA kristali Al_2O_3 amorfuna bozunur.

Karışma süresi etkisi incelendiğinde 350 - 560°C sıcaklık aralığında, 5 saatlik karışmadaki serbest tereftalik asit kaybı en az ve 1 saatlik karışmadaki serbest tereftalik asit kaybı en fazladır. Buradan anlaşıldığı üzere, 1 saatlik karıştırma, maddelerin tamamen bağlanmasına yetmemiştir ve ortamda daha çok tepkimeye girmemiş tereftalik asitler bulunmaktadır. Sentez öncesinde 5 saatlik karıştırmanın daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1.4.3. Karıştırma süresinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri ($T_{kri} = 220^{\circ}\text{C}$, $t_{kri} = 72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/su}} = 1/0.5/80$)

A-TPAlara ait BET, Langmuir ve mikrogözenek yüzey alanları Tablo 4.1.4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.1.4.2. Karıştırma süresinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey özellikleri ($T_{kri} = 220^{\circ}\text{C}$, $t_{kri} = 72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/su}} = 1/0.5/80$)

Al-TPA Örnekleri	BET yüzey alanı (m^2/g)	Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	Mikrogözenek alanı (m^2/g)
220AB-5W-330A72h (1h)	94	138	79
220AB-5W-330A72h (3.5 h)	1	2	18
220AB-5W-330A72h (5h)	10	16	1

Yıkama basamağında pH etkisi

Kristalizasyon reaksiyonu sonrasında uygulanan yıkama basamağında uygulanan yıkama sayısının dolayısıyla pH değerlerinin nihai Al-TPA ya etkisi gözlemlenmiştir. Al-TPA oda sıcaklığında 5 kere su ile yıkama yapılarak çözelti pH sı 3.91; 10 kere su ile yıkanarak çözelti pH sı 4.06 değerlerine ulaştı. Sentez esnasında incelenen ve sabit tutulan deney koşulları Tablo 4.1.4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.1.4.3. Farklı yıkama sayısı uygulanıp farklı pH değerleri elde edilerek gerçekleştirilen sentez koşulları

Al-TPA örnek	Yıkama sayısı ve pH	Sabit Tutulan Şartlar
220AB-5W-330A72h (pH 3.91)	5 defa su ile yıkama pH=3.91	Hidrotermal Sentez $T_{kri} = 220^{\circ}\text{C}$ (72s) , $t_{karıştırma} = 5\text{s}$ $T_{akt} = 330^{\circ}\text{C}$ (72s) $n_{Al/TPA/su} = 1/0.5/80$
220AB-10W-330A72h (pH 4.06)	10 defa su ile yıkama ph=4.06	

Farklı sayılarda yıkanan ve farklı pH değerleri elde edilen Al-TPA lara ait Ek 1 de verilen SEM görüntüleri (Şekil Al2) her iki üründe uzun ince kristal tanecik yapısına sahip olup aralarında görüntü olarak bir fark tespit edilememiştir.

Örneklere ait FTIR spektrumları EK1 de verilmiştir (Şekil Al3). Her iki pH değerindeki (4.06 ve 3.91) IR spektrumları birbirleriyle ve bir önceki kısımdaki üç farklı karıştırma zamanındaki IR spektrumları ile örtüşmektedir. IR spektrumuna baktığımızda, iki farklı yıkama sayısına ait spektrumlar, aynı dalga boyunda pik ve bantlara sahiptirler. Spektrumda 3500-3600 cm^{-1} dalga boylarında geniş bantlar bulunmaması, ürünlerdeki porlarda su veya tereftalik asit bulunmadığını belirtir; fakat 3093-3300 cm^{-1} bantlarından dolayı ürünler nitrik asit içermektedir. pH farkı ve yıkama sayısının etkisi verimli olarak gözlemlenememiştir.

Örneklere ait XRD spektrumları Şekil Al4'de görüldüğü üzere her iki örnek için, 2 θ ve şiddet değerleri aynıdır ve X ışını kırınım spektrumu ticari MIL-53(Al) ile örtüşmemektedir. Ticari MIL-53 e ait karakteristik 2 $\theta = 8.49$ piki ürünlerimizde yoktur ve pH farkının etkisi spektrum

sonucuna göre görülmemektedir.

Al-TPA ların Ek1 deki (Şekil Al5) TGA ve DrTGA eğrilerine bakıldığında örnekler arasında belirgin bir fark yoktur. Eğrideki 30-100°C arasındaki düşüşe göre porlarda su, nitrik asit ve 350-559 °C arasındaki düşüşe bakıldığında ise porların içinde serbest teraftalik asit bulunduğu anlaşılmaktadır. TGA spektrumları ticari MIL-53 ile örtüşmemektedir. Örneklerden ph=4.06 olan diğerine göre daha çok bozulma göstermiştir.

Al-TPA örneğinin analiz sonuçlarına göre pH ve yıkama sayısının nihai ürüne etkisi görülmemektedir. Ayrıca Tablo 4.1.4.4 'de verilen yüzey alanı sonuçları da bunu doğrulamaktadır. Örneklerin yüzey alanları çok düşüktür ve birbirlerine çok yakındır.

Tablo 4.1.4.4. Yıkama sayısının ve pH değerinin Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey özellikleri ($T_{kri}= 220^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/su}= 1/0.5/80$)

Al-TPA Örnekleri	BET yüzey alanı (m ² /g)	Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek alanı (m ² /g)
220AB-5W-330A72h (pH 3.91)	10	16	1
220AB-10W - 330A72h (pH 4.06)	36	128	54

Yıkama basamağında çözücü etkisi

Yıkama basamağında kullanılan çözücü çeşitleri, sayıları ve basamakları değiştirilerek örneklere olan etkisi incelenmiştir ve incelenen parametreler Tablo 4.1.4.5'de verilmiştir. Sentezlenen üç örnekten ilki sadece su ile yıkanmıştır. İkincisi örnek sırasıyla oda sıcaklığında beş defa su, bir defa DMF, iki kere otoklavda 130°C'de DMF ile ve 70°C'de sokslet içinde metanol ile yıkanmıştır. Sonuncu örnek ise ikinci örneğe ek olarak iki kere daha metanolle karıştırılarak yıkanmıştır.

Tablo 4.1.4.5. Kullanılan farklı çözücü ve yıkama basamaklarının uygulandığı sentez koşulları

İncelenen parametreler	Kullanılan Çözücü	Sabit Tutulan Şartlar
220AB-5W-330A72h (5h)	5 defa su yıkaması	Hidrotermal Sentez $T_{kri} = 220^{\circ}\text{C}$ (72s) , $t_{karıştırma} = 5\text{s}$ $T_{akt} = 330^{\circ}\text{C}$ (72s) $n_{Al/TPA/su} = 1/0.5/80$
220AB-5W1D2HD1M(sx)- 330A72h	5s1d2d(ab)1m(sx)	
220AB-5W1D2HD1M(sx)2M- 330A72h	5s1d2d(ab)1m(sx)2m(st)	

* s= su, d= dmf, ab= otoklav, m= metanol, sx= sokslet, st= karıştırmalı yıkama

Al-TPA örneklerine ait Ek 1 de verilen SEM görüntüleri (Şekil Al6) 'da verilmiştir. Tüm örnekler ince ve uzun kristallere sahiptirler. Örneklerden "5s1d2d(ab)1m(sx)2m(st)" yıkamasına maruz kalmış üçüncü örnek diğerlerine oranla daha küçük kristallere sahiptir.

Al-TPA ların Ek 1 de verilen FTIR spektrumları Şekil Al7'de verilmiştir. Sadece su ile yıkanan örnekte ve "5s1s2d(ab)1m(sx)" yıkamalı örnekte gözle görülür bir fark yoktur ve bağların grafikteki yerleri birbiriyle örtüşüyordur. Ancak "5s1d2d(ab)1m(sx)2m(st)" adlı örnek diğerlerine oranla daha fazla yıkandığı için, aromatik halkadaki C-H bağlarında bozulma olduğunu ve keskin olması gereken 762cm^{-1} ve 852cm^{-1} C-H piklerinin daha küçük ve geniş olduğunu gözlemlenmiştir. Her üç örneğin IR spektrumu ticari MIL-53(Al) spektrumundan farklıdır.

XRD spektrumları (Ek1-Şekil Al8) incelendiğinde, üç farklı şekilde yıkanan örneklerin kristal yapılarında gözle görülür bir fark olmadığı ve üçününde ticari MIL-53(Al)'den farklı kristal yapıya sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Al-TPA ların Ek 1 de verilen (Şekil Al9) TGA ve DrTGA eğrilerinden, su ile yıkanan örnekte diğerlerine oranla daha çok serbest TPA'ların olduğunu incelenmiştir. Ayrıca "5W1D2HD1M(sx)" ve "5W1D2HD1M(sx)2M" yıkamalı örneklerde gözle görülür bir fark yoktur. İki örneğin porlarında sıkışmış su, nitrik asit ve serbest TPA'ların olduğunu gözlemlenmiştir. DMF ile yıkanan iki örnekler de suya oranla daha az serbest TPA'nın bulunması, DMF'in serbest TPA'ı daha etkili uzaklaştırdığını gösterir.

Örneklerin analiz sonuçlarına bakıldığında farklı çözücü kullanımı ve yıkama basamaklarında ki farklılıkların ürünlere olan etkisi belirli bir şekilde görülmemektedir. Ayrıca Tablo 4.1.4.6'da örneklere ait yüzey alanı sonuçları da çok düşük ve birbirlerine yakındır.

Tablo 4.1.4.6. Çözücü seçimi ve yıkama basamaklarının Al-TPA ürünlerine etkisini gösteren yüzey alanı sonuçları ($T_{kri}= 220^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$)

Al-TPA Örnekleri	BET yüzey alanı (m^2/g)	Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	Mikrogözenek alanı (m^2/g)
220AB-5W-330A72h (5h)	10	16	1
220AB- 5W1D2HD1M(sx)- 330A72h	97	129	58
220AB- 5W1D2HD1M(sx)2M- 330A72h	53	71	23

Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi

Al-TPA sentezi sırasında son aşama olan aktivasyon basamağındaki sıcaklıkları 330°C , 360°C , 410°C ve 420°C olmak üzere değiştirerek bu sıcaklıklarının ALTPA ürününe olan etkisi incelenmiştir ve parametreler tablo 4.1.4.7’de verilmiştir.

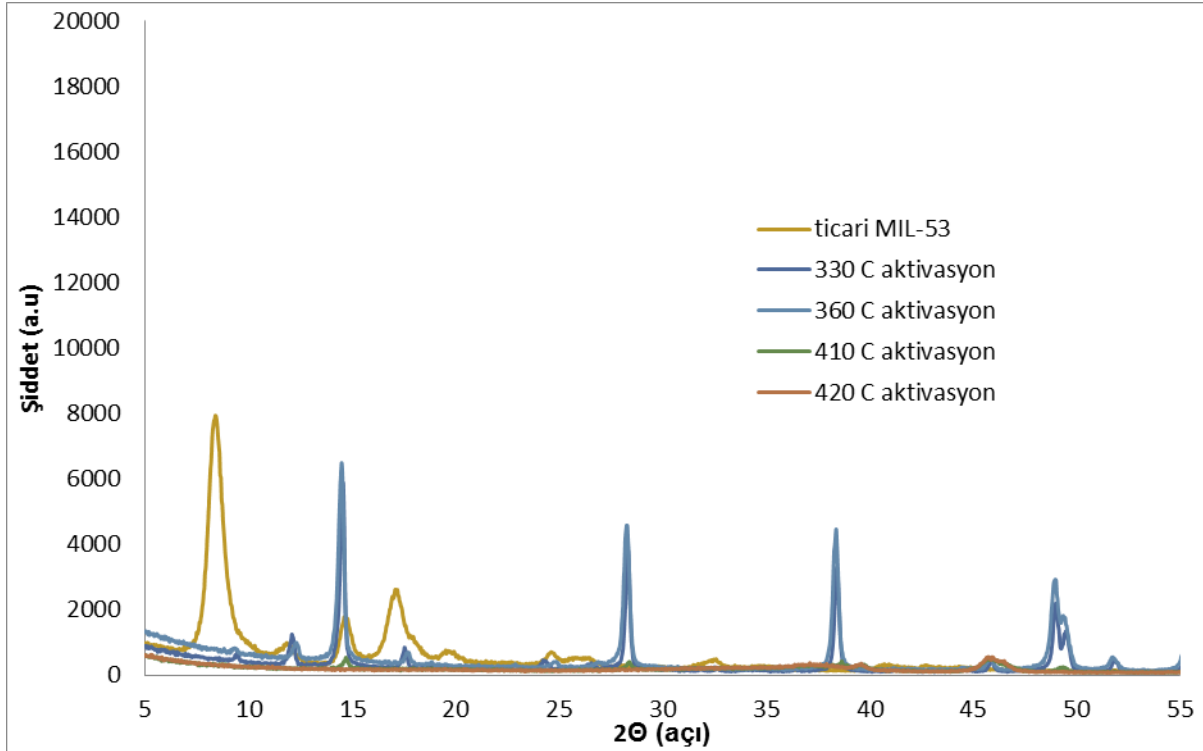
Tablo 4.1.4.7. Farklı aktivasyon sıcaklıklarında sentezlenen ürünlerin deney koşulları

Al-TPA örnek	Aktivasyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Sabit Tutulan Şartlar
220AB-5W-330A72h (5h)	330	Hidrotermal Sentez $T_{kri}= 220^{\circ}\text{C}$ (72s) , $t_{kariştirma}=5\text{s}$ Yıkama= 5 defa su ile $t_{akt} = (72\text{s})$ $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$
220AB-5W-360A72h	360	
220AB-5W-410A72h	410	
220AB-5W-420A72h	420	

Farklı aktivasyon sıcaklıklarında üretilen Al-TPA örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil Al10'de verilmiştir. Örneklerden 330 ve 360°C'de sentezlenenler uzun ve ince kristal yapı göstermişlerdir.

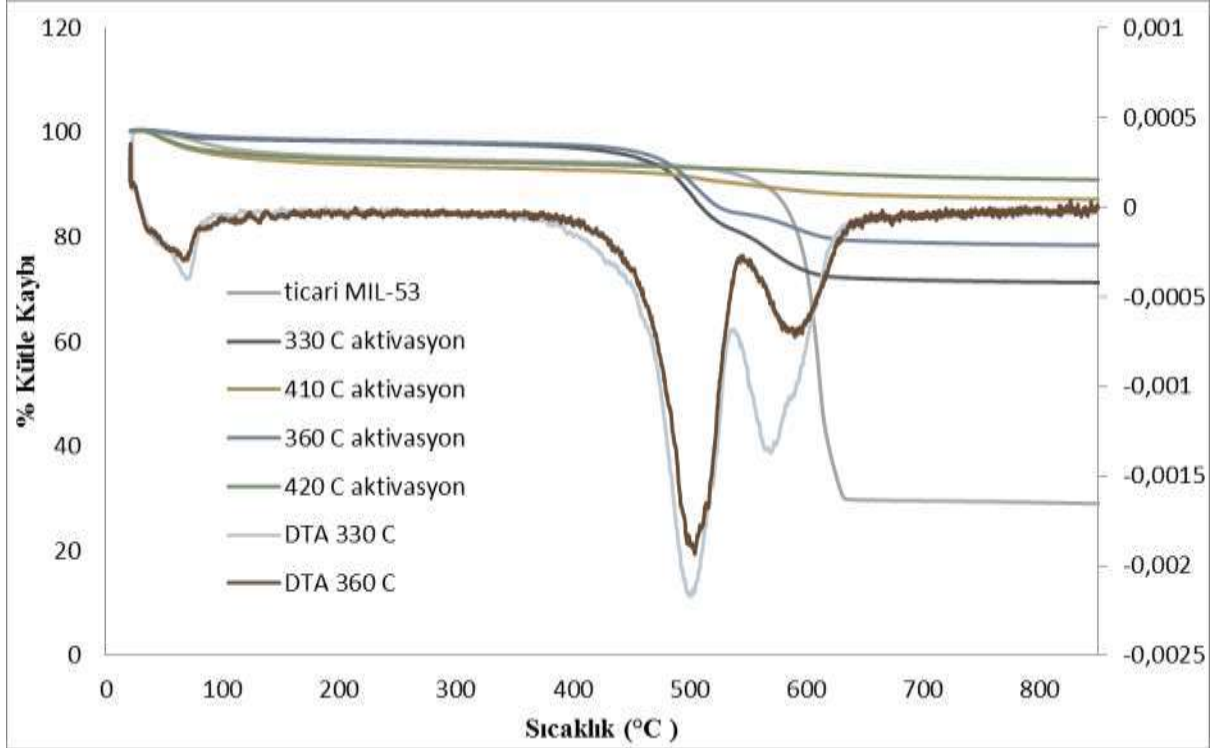
Farklı sıcaklıklarda aktive edilen ürünlerin FTIR spektrumları Şekil Al11 'de verilmiştir. Her iki aktivasyon sıcaklığında (330°C ve 360°C) aktive edilen örneklerin IR spektrumları birbirleriyle örtüşmektedir. Aktivasyon sıcaklığını 410°C ve 420°C olarak yükselttiğimizde ürünümüz bozulmaya uğramıştır. Ürünler aynı dalga boylarında pik ve bantlara sahiptirler. Spektrumda 3500-3600 cm⁻¹ bantlarının olmaması ürünlerimizdeki porlarda su veya tereftalik asit bulunmadığını gösterir. Spektrumda 3093-3300 cm⁻¹ bantlarının bulunmasından dolayı ürünler nitrik asit içermektedir.

Farklı aktivasyon sıcaklıklarının etkisi XRD ile Şekil 4.1.4.4'de gösterilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı 330 ve 360°C'de olan iki ürünün kristal yapıları birbirleriyle örtüştüğü gözlemlenmiştir. Ancak 410 ve 420°C'de aktive edilen ürünler yüksek sıcaklıkta bozulduğu için farklı bir kristal yapı spektrumu göstermişlerdir. Örneklerin tamamı ticari MIL-53'e ait olan karakteristik 2 θ = 8.49 açısını içermemektedirler.



Şekil 4.1.4.4. Farklı aktivasyon sıcaklıklarının Al-TPA örneklerine olan etkisini gösteren XRD spektrumları ($T_{kri}= 220^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$, yıkama=5defa su, $t_{akt}= 72s$)

Aktivasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerine olan etkisi TGA ve DrTGA eğrileri ile Şekil 4.1.4.5'da gösterilmiştir. Eğrilere bakıldığında 360°C'de aktivasyona uğramış ürünlerdeki bağlanmış tereftalik asit kaybı, 330°C'de aktive edilen örneğe oranla daha azdır. Bu da 360°C'deki aktivasyon esnasında ürünlerin bir kısmının bozulmuş olabileceğini gösterir. Ayrıca 410 ve 420°C'de aktive edilmiş ürünler aktivasyon sırasında zaten bozulmuş olduğu için, TGA grafiğinde belirgin bir azalma göstermemektedirler.



Şekil 4.1.4.5. Farklı aktivasyon sıcaklıklarının Al-TPA örneklerine olan etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri ($T_{kri}= 220^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$, yıkama=5defa su, $t_{akt}= 72s$)

Farklı sıcaklıklarda aktive edilen Al-TPA örneklerinin BET, Langmuir ve mikrogözenek yüzey alanları Tablo 4.1.4.8'da verilmiştir. Bütün örneklerin yüzey alanları çok düşüktür ve birbirlerine yakındır. Ayrıca 410 ve 420°C'de aktive edilen örnekler bozulup farklı bir yapı oluşturmuşlardır.

Tablo 4.1.4.8. Aktivasyon sıcaklıklarının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey özellikleri ($T_{kri} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$, yıkama=5defa su, $t_{akt}= 72\text{s}$)

Al-TPA Örnekleri	BET yüzey alanı (m^2/g)	Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	Mikrogözenek alanı (m^2/g)
220AB-5W-330A72h (5h)	10	16	1
220AB-5W-360A72h	75	100	35
220AB-5W-410A72h	153	213	-
220AB-5W-420A72h	140	198	-

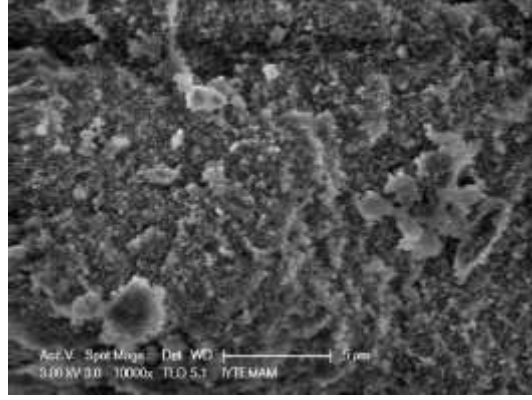
Solvotermal yöntemde kristalizasyon sıcaklığının etkisi

Bu bölümde solvotermal metot ile farklı koşullarda üretilen Al-TPA örneklerinin analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Sentez aşamasında kristalizasyon sıcaklığı, çözücü etkisi ve aktivasyon sıcaklığı değiştirilerek nihai Al-TPA ürünlerine olan etkileri araştırılmıştır ve Tablo 4.1.4.9'da özetlenmiştir.

Tablo 4.1.4.9. Farklı kristalizasyon sıcaklığı uygulanarak gerçekleştirilen sentez koşulları

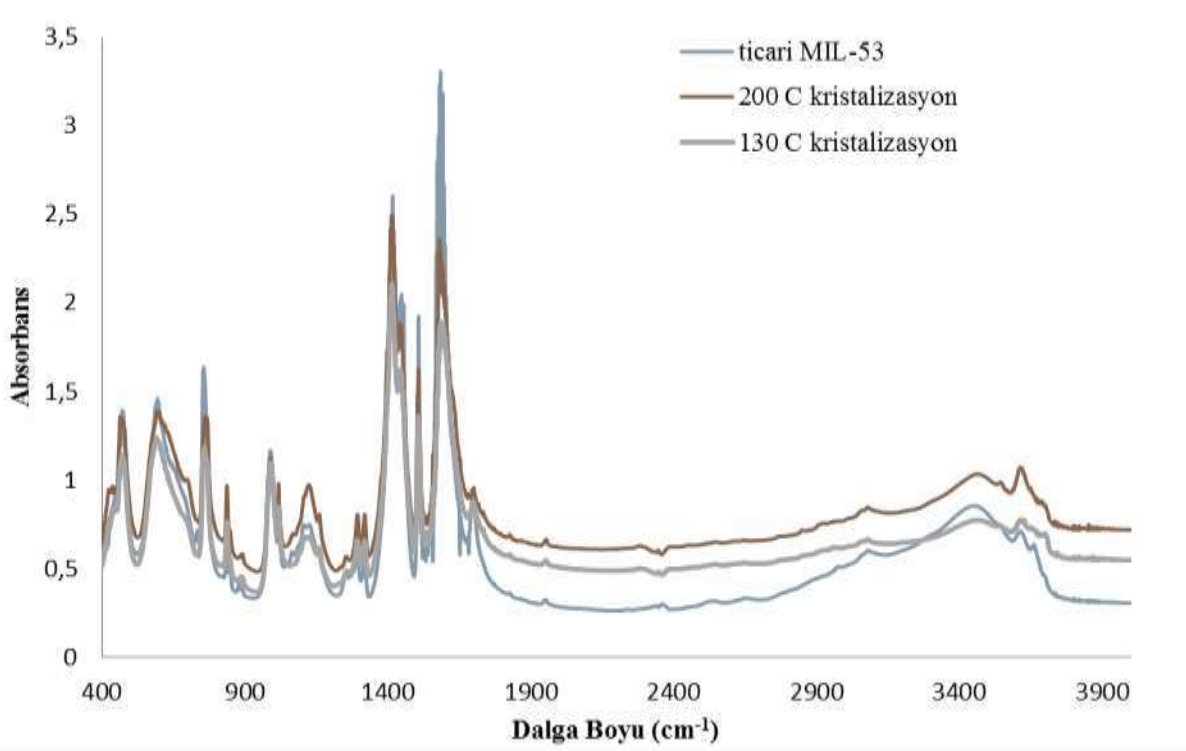
Al-TPA Örnekleri	Kristalizasyon Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Sabit Tutulan Şartlar
130AB(d)-2D(ab)1M(sx)- 200A72h	130	Solvotermal Sentez $t_{kri} = 72\text{s}$, $T_{akt} = 200^{\circ}\text{C}$ (72s) $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$ Yıkama= 2D(ab) + 1M (sx)
200AB(d)-2D(ab)1M(sx)- 200A72h	200	

Sentez sıcaklığı 200°C olan örneğin morfolojik kristal yapıları Şekil 4.1.4.6'den incelendiğinde 5 mikrondan büyük düzensiz kristal parçalar şeklinde bulunmaktadır.



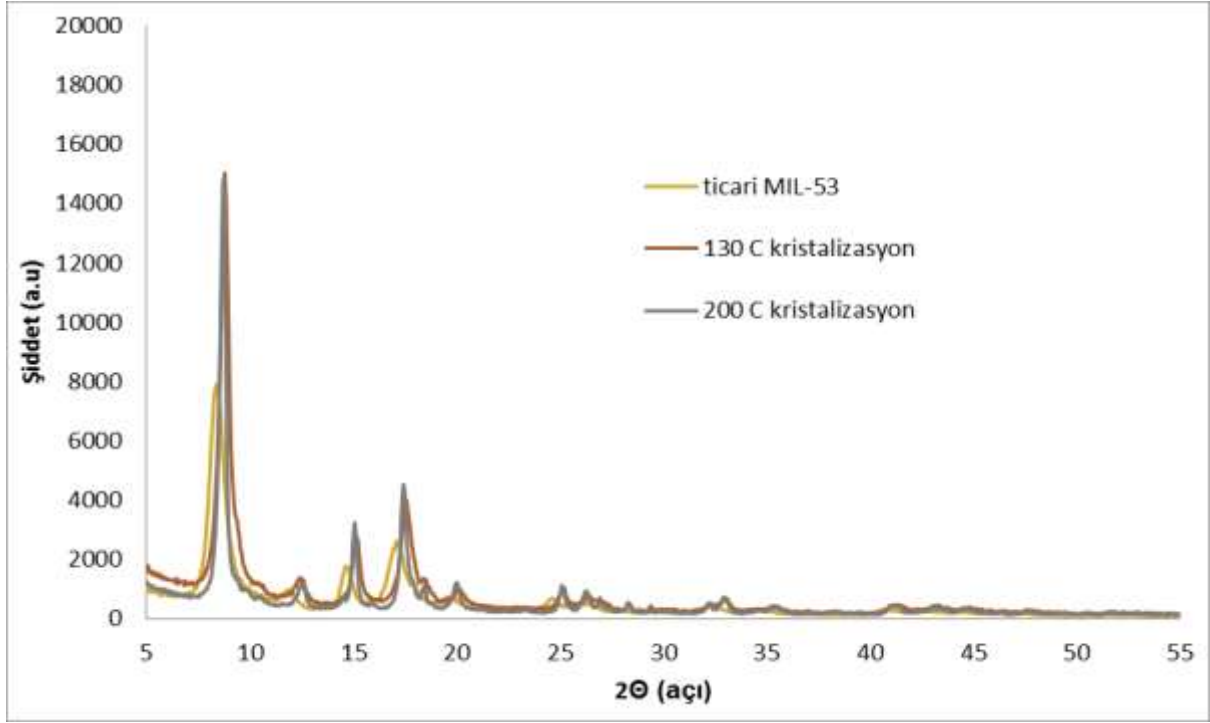
Şekil 4.1.4.6. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren SEM görüntüleri 200°C kristalizasyon sıcaklıkları (solvotermal sentez, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama=2D(ab)+1M(sx), $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)

Örneklerin IR spektrumlarına bakıldığında, Şekil 4.1.4.7'da görüldüğü üzere iki örneğe ait spektrumlar ticari MIL-53 spektrumu ile tamamen örtüşmektedir. İki örneğin spektrumları arasında çok büyük bir fark yoktur ve benzeşmektedirler. Ticari MIL-53 için 759 cm^{-1} ve 852 cm^{-1} dalgaboylarındaki pikler, 1,2,4-aromatik halkasındaki karakteristik C-H deformasyon titreşimlerini gösterir. Ayrıca en önemli iki pikden biri olan 1400 cm^{-1} bölgesindeki keskin pikler, karboksilik fonksiyonel grubu olan -COOH 'ın varlığını belirtir. Diğer önemli pik olan Al ile TPA'daki $-COO^{-}$ grubu arasındaki bağı ifade eden $1503-1604\text{ cm}^{-1}$ ve $1435-1604\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki belirgin ve keskin piklerdir. Solvotermal metot ile üretilen iki Al-TPA örneği de tüm bu önemli piklere sahiptirler. MOF kristal yapısının porlarına giren serbest TPA'nın üründe kalıp kalmadığını 1699 cm^{-1} bölgesinde bulunan küçük keskin pike bakarak anlayabiliriz. Ürünlerimizde bu dalgaboyundaki pikin çok küçük ve az olması, yıkama sırasında TPA'ı elimine etmek için kullandığımız DMF'nin etkili olduğunu bize gösterir. Ürün içerisinde kalan suyun yani nemin varlığını $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ dolaylarındaki pikler belirtir ve örneklerin spektrumları dikkate alındığında içlerindeki nemin çok az olduğunu görebiliriz. Ayrıca $3450-3500\text{ cm}^{-1}$ deki geniş absorpsiyon piki, bize alüminyumun hidroksil(-OH) grubu ile yaptığı bağı gösterir ve bu bağı da örneklerde oluştuğunu gözlemlenmiştir.



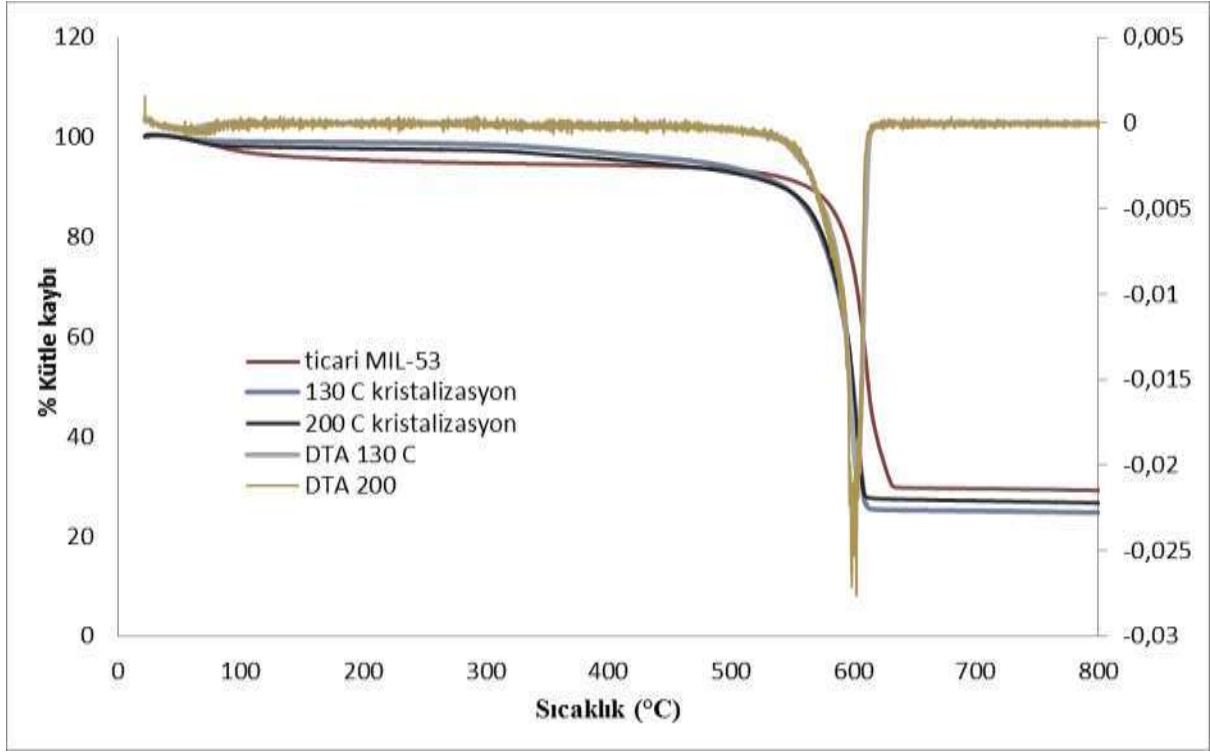
Şekil 4.1.4.7. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerinin bağ yapısına olan etkisini gösteren FTIR spektrumu (solvotermal sentez, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmi}=1/1.48/184.5$, yıkama= $2D(ab)+1M(sx)$, $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)

Farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş Al-TPA örneklerinin XRD spektrumları Şekil 4.1.4.8'deki gibidir. Ticari MIL-53 e ait karakteristik $2\theta= 8.42, 12, 14.7$ ve 17.1 açı değerleri örneklerimizde yaklaşık olarak pik vermektedir. X ışını kırınımı grafiğinde görüldüğü üzere, yapılan örneklerin tamamının kristal yapıları ve 2θ değerleri ticari MIL-53 ile yakındır.



Şekil 4.1.4.8. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren XRD spektrumu (solvotermal sentez, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama= $2D(ab)+1M(sx)$, $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)

Sentezlenen Al-TPA örneklerin TGA ve DrTGA eğrilerinin birbiriyle ve ticari MIL-53 ile örtüştüğü Şekil 4.1.4.9'den açıkça görülmektedir. Örneklerin porları su, DMF ve serbest TPA içermemektedir. Yıkama sırasında kullanılan DMF etkili bir şekilde porlardaki serbest TPA'ı uzaklaştırmıştır. Sonrasında yapılan metanol yıkaması ile DMF başarılı bir şekilde elimine edilmiştir ve eğrilerde gözükmemektedir. Örneklerin tamamı, bağlanmış olan TPA'lar yaklaşık olarak $540^{\circ}C$ 'de kırılarak Al_2O_3 olarak bozulmuştur.



Şekil 4.1.4.9. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren TGA ve DTA eğrileri (solvotermal sentez, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama= $2D(ab)+1M(sx)$, $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)

Örneklerin yüzey alan sonuçları Tablo 4.1.4.10'da görüldüğü üzere örneklerin yüzey alanları çok yüksek ve ticari MIL-53 ile tamamen yakındır. Yüzey alanı sonuçları, önceki TGA, XRD, FTIR analiz sonuçlarını doğrular niteliktedir. Örneklerden 200°C'de sentezlenen, 130°C'de sentezlenen örneğe göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle ileriki sentezlerimiz 130 °C kristalizasyon sıcaklığında devam etmiştir.

Tablo 4.1.4.10. Farklı kristalizasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerine ekisini gösteren yüzey alanı sonuçları (solvotermal sentez, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama= $2D(ab)+1M(sx)$, $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)

Al-TPA Örnekleri	BET yüzey alanı (m^2/g)	Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	Mikrogözenek alanı (m^2/g)
130AB(d)- 2D(ab)1M(sx)- 200A72h	1133	1500	838
200AB(d)- 2D(ab)1M(sx)- 200A72h	883	129	58

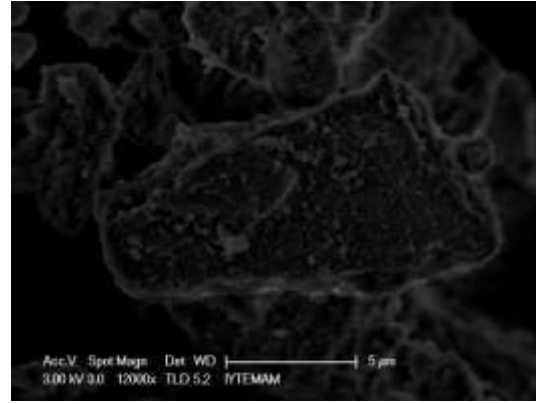
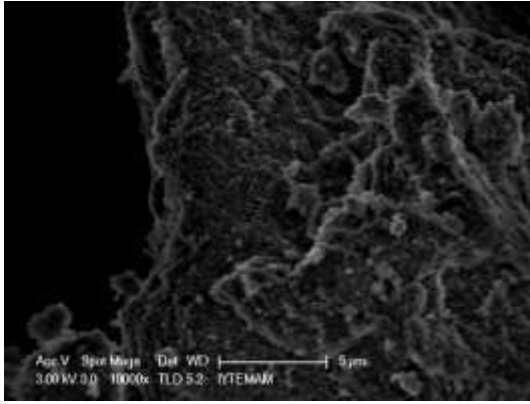
Solvotermal yöntemde çözücü etkisi

Sentez sırasında kullanılan DMF miktarını azaltmak amacı ile iki örnekten biri sadece metanol ile sokslet ekstraktöründe $70^{\circ}C$ 'de yıkanmıştır. Diğer örnek ise $130^{\circ}C$ 'de iki kere DMF ile otoklavda ve bir kere sokslet yıkaması ile metanol ile yıkanmıştır. Sentez aşamasında kullanılan örnek, sabit tutulan ve değiştirilen koşullar Tablo 4.1.4.11'da verilmiştir.

Tablo 4.1.4.11. Farklı kristalizasyon sıcaklığı uygulanarak gerçekleştirilen sentez koşulları

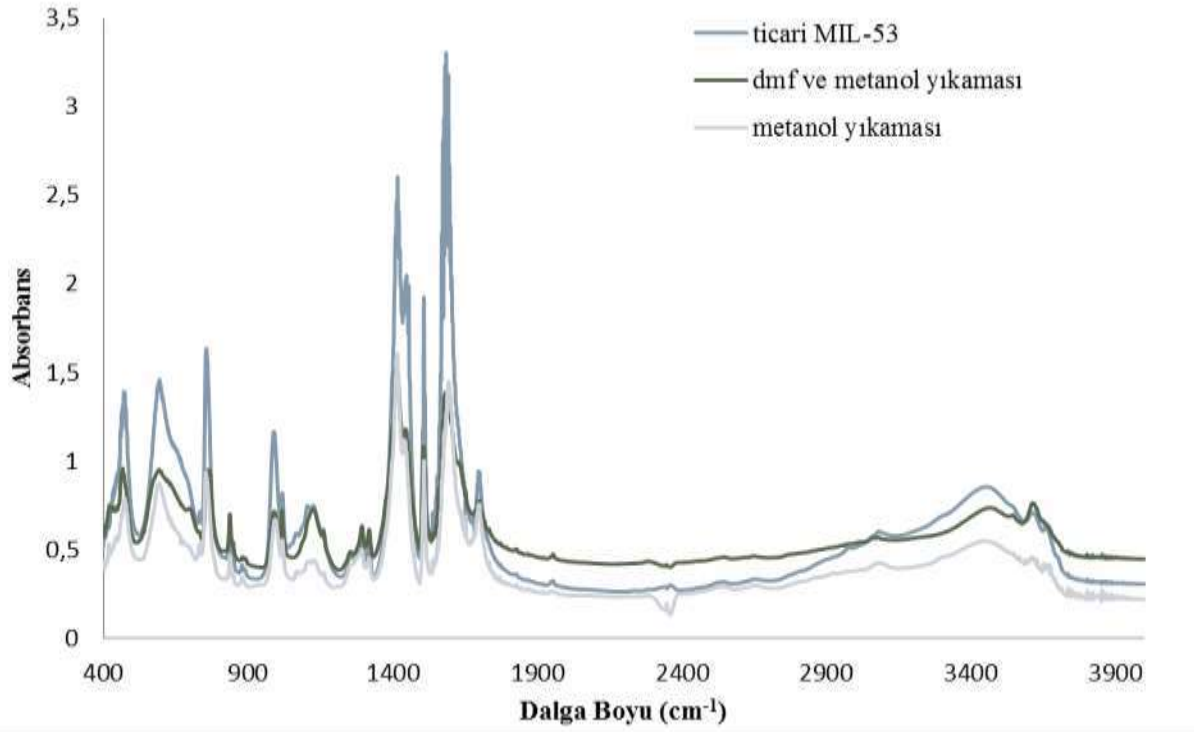
Al-TPA Örnekleri	Çözücü	Sabit Tutulan Şartlar
130AB(d)-2D(ab)1M(sx)- 130A72h	DMF ve Metanol	Solvotermal Sentez $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}= 72s$, $T_{akt} = 200^{\circ}C (72s)$ $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$
130AB(d)-1M(sx)-130A72h	Metanol	

Örneklere ait SEM görüntüleri Şekil 4.1.4.10'de verilmiştir. Her iki örnekte eş görüntü vermektedirler ve çözücünün etkisi tam olarak anlaşılammaktadır. Örnekler 5 mikrondan büyük parçalar içermektedirler.



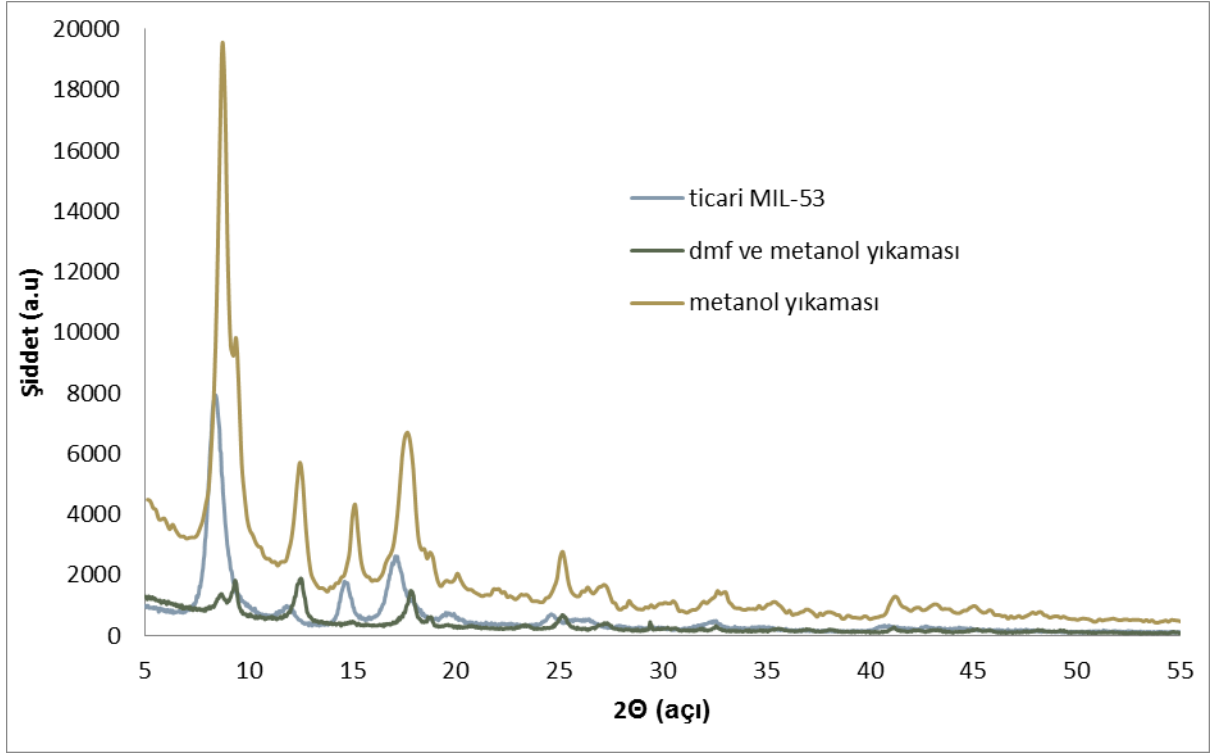
Şekil 4.1.4.10. Farklı çözücü kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren SEM görüntüleri a. DMF ve metanol ile yıkama b. Metanol ile yıkama (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130^{\circ}C(72s)$)

Örneklerin IR spektrumları, Şekil 4.1.4.11'de görüldüğü üzere ticari MIL-53(Al) ile örtüşmektedir. Spektrum sonucunda $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ bantına bakıldığında, bir kez metanolla yıkanmış örnek, dmf ve metanol ile yıkanmış örneğe göre daha az su içermektedir. Ayrıca her iki örnekte de Al-TPA'nın karakteristik olan karboksilik fonksiyonel grubu (-COOH) belirleyen $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki keskin piklere ve Al ile TPA'daki $-\text{COO}^-$ grubu arasındaki bağı ifade eden $1503-1604\text{ cm}^{-1}$ ve $1435-1604\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki keskin piklere sahiptirler. Bu da ürünlerin verimli bir şekilde üretildiğini gösterir.



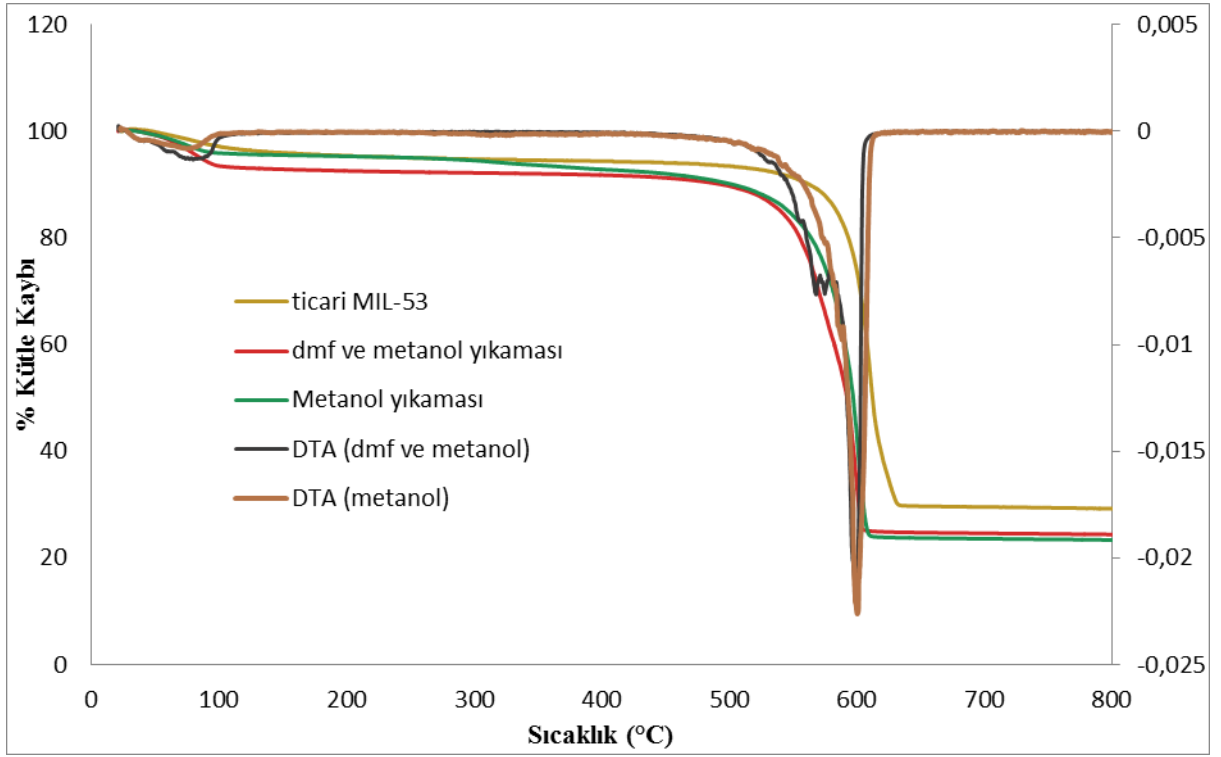
Şekil 4.1.4.11. Farklı çözücü kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin bağ yapısına olan etkisini gösteren FTIR spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130^{\circ}C(72s)$)

Farklı çözücü yıkamasıyla sentezlenmiş örneklerin XRD spektrumları Şekil 4.1.4.12'deki gibidir. Örneklerin ve ticari MIL-53(Al)'e ait spektrumların 2θ açısı değerleri birbirleriyle örtüşmektedir. Ticari MIL-53'e ait en önemli karakteristik $2\theta = 8.49$ açısı, metanol ile yıkananda $2\theta = 8.72$ açısına ve dmf ve metanolla yıkananda ise $2\theta = 8.67$ açısına kayma göstermiştir. Metanol ile yıkanan sentez bu karakteristik piklerde daha yüksek şiddette pikler vermiştir.



Şekil 4.1.4.12. Farklı çözücü kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren XRD spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130^{\circ}C(72s)$)

Farklı çözücü ile yıkanıp sentezlenen örneklerin TGA ve DrTGA eğrileri Şekil 4.1.4.13'de görüldüğü gibi birbirleriyle ve ticari MIL-53(Al) ile örtüşmektedir. İçlerinde çok az miktarda nem bulunmasından dolayı $100^{\circ}C$ civarlarında eğride az miktarda ağırlık kaybı olmuştur. Örnekler $550^{\circ}C$ ' de bozulmaya uğramıştır. Yıkama aşamasında DMF, porlar içindeki serbest kalan TPA'ı uzaklaştırmaya yarar. Sadece kristalizasyon aşamasında kullanılan dmf, serbest olan TPA'ı uzaklaştırmaya yetmiştir ve sadece metanolla yıkanan örnek içinde de serbest TPA bulunmamaktadır. Metanolun, porlardaki DMF'i de etkili bir şekilde uzaklaştırdığını görmekteyiz.



Şekil 4.1.4.13. Farklı çözücü kullanımının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130^{\circ}C(72s)$)

Örneklerin yüzey alan sonuçları Tablo 4.1.4.12'da verilmiştir. Önceki analiz sonuçları gibi yüzey alanı sonuçları da örneklerin verimli olduğunu gösterir. Yüzey alanları Ticari MIL-53 ile yakındır ve çok yüksektir. Örneklerden sadece metanol ile yıkanan, dmf ve metanol ile yıkanan örneğe göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Ayrıca dmf kullanımını azaltmak amacı ile sadece metanol ile yıkanan örnek en yüksek yüzey alanına sahip örneğimizdir.

Tablo 4.1.4.12. Farklı çözücü kullanımının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren yüzey özellikleri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, $T_{akt}=130^{\circ}C(72s)$)

Al-TPA Örnekleri	BET yüzey alanı (m²/g)	Langmuir yüzey alanı (m²/g)	Mikrogözenek alanı (m²/g)
130AB(d)- 2D(ab)1M(sx)- 130A72h	1051	1579	680
130AB(d)-1M(sx)- 130A72h	1270	1330	980

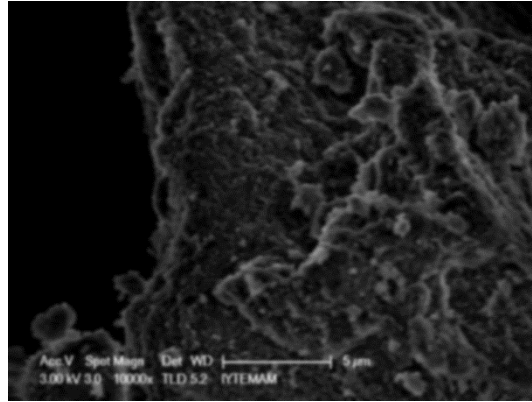
Solvotermal yöntemde aktivasyon sıcaklığının etkisi

Sentez sırasında aktivasyon sıcaklıklarının 130 ve 200°C olmak üzere değiştirilmesiyle elde edilen ürünlerin sonuçları karşılaştırılmıştır. Deney esnasında kullanılan ve sabit tutulan parametreler Tablo 4.1.4.13'de özetlendiği gibidir.

Tablo 4.1.4.13. Farklı aktivasyon sıcaklığı uygulanarak gerçekleştirilen sentez koşulları

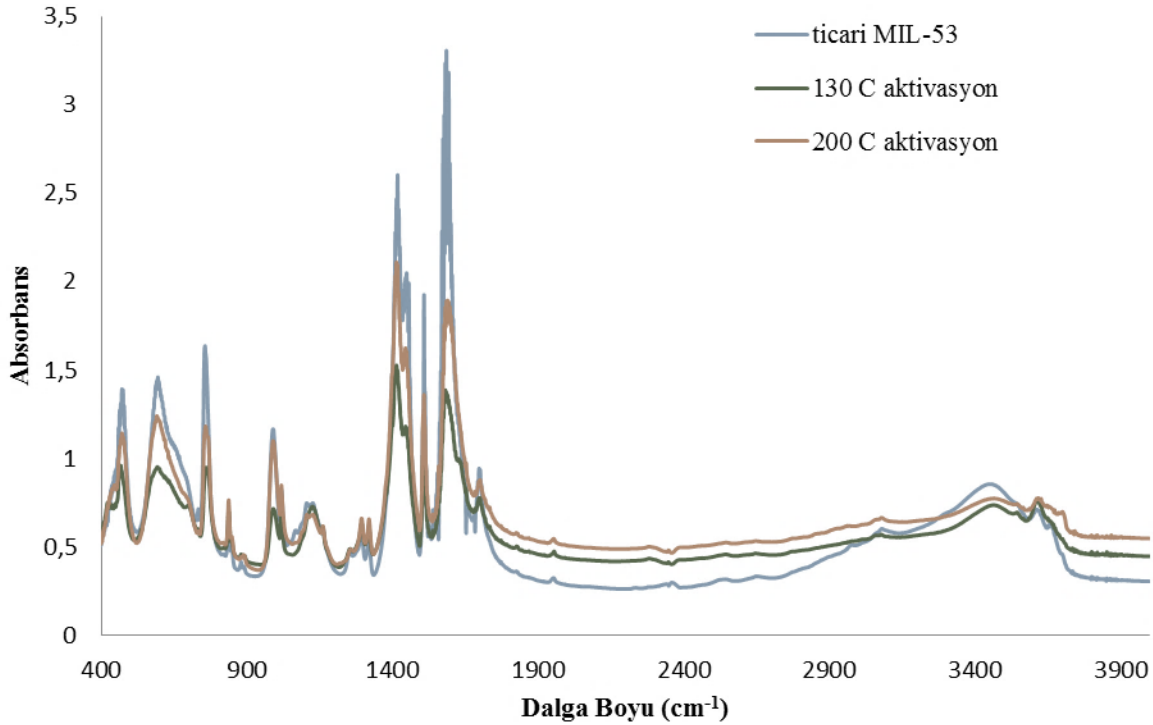
Al-TPA Örnekleri	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Sabit Tutulan Şartlar
130AB(d)-2D(ab)1M(sx)- 130A72h	130	Solvotermal Sentez $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}= 72\text{s}$, $t_{akt} = 72\text{s}$ $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$ Yıkama = 2D(ab)+1M(sx)
130AB(d)-2D(ab)1M(sx)- 200A72h	200	

Örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.1.4.14'den incelendiği üzere örnekler benzer kristal morfolojik yapı özelliği gösterir. Örneklerin kristal tanecik boyutları 5 mikrondan büyüktür.



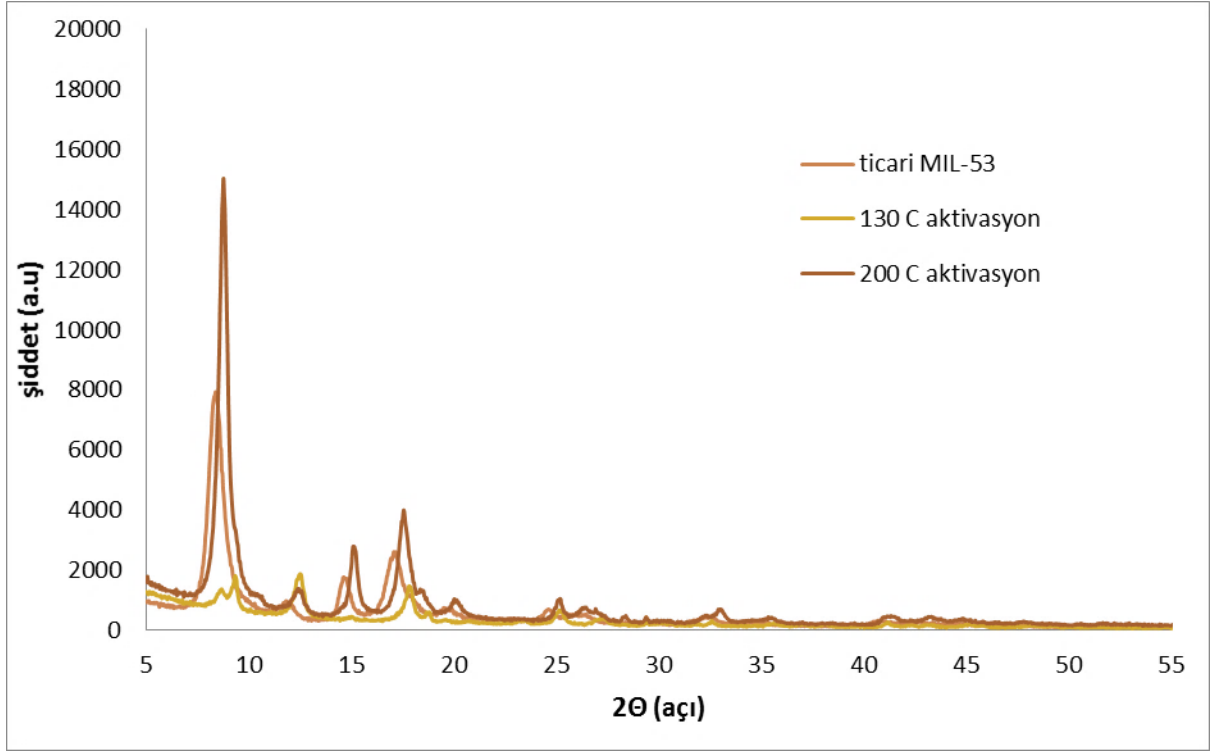
Şekil 4.1.4.14. Farklı aktivasyon sıcaklığında sentezlenen Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren SEM görüntüleri 130°C aktivasyon sıcaklığı (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{s}$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, Yıkama = 2D(ab)+1M(sx), $t_{akt}=72\text{s}$)

Örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4.1.4.15' dan görüldüğü üzere örneklerin spektrumları ticari MIL-53 spektrumu ile tamamen örtüşmektedir. Al-TPA yapısının verimli bir şekilde oluştuğunu belirleyen 1400-1700 cm^{-1} bölgesindeki karboksilik fonksiyonel grubu (-COOH) pikleri ve 1503-1604 cm^{-1} ve 1435-1604 cm^{-1} bölgesindeki Al ile TPA'daki $-\text{COO}^-$ grubu arasındaki bağa ait pikler oluşmuştur. Spektruma göre 3500-3600 cm^{-1} bantlarına göre örneklerin içindeki su miktarı çok azdır ve her iki aktivasyon sıcaklığı suyu uzaklaştırmaya yeterli olmuştur.



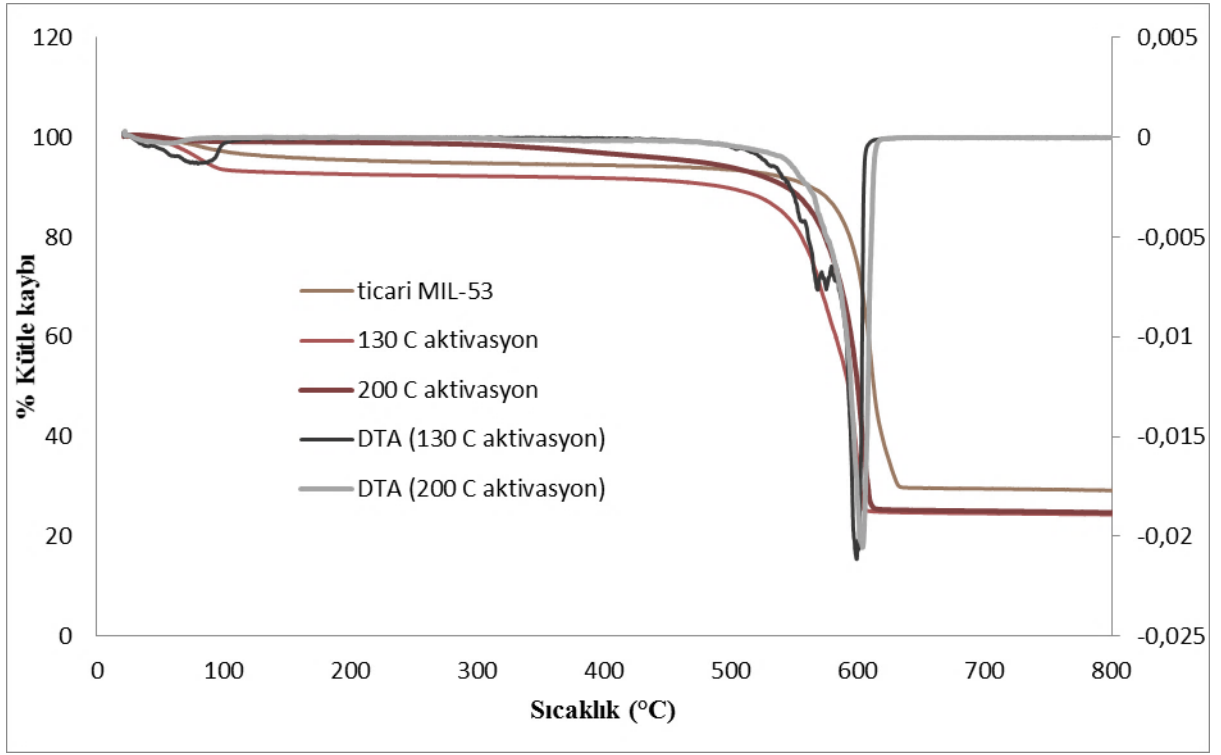
Şekil 4.1.4.15. Farklı aktivasyon sıcaklığında sentezlenen Al-TPA örneklerinin bağ yapısına olan etkisini gösteren FTIR spektrumları (solvotermal sentez, $T_{\text{kri}}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{kri}}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $2\text{D}(\text{ab})+1\text{M}(\text{sx})$, $t_{\text{akt}}=72\text{s}$)

Farklı sıcaklıklarda aktive edilen örneklerin Şekil 4.1.4.16' deki XRD spektrumuna göre örneklerin ticari MIL-53 ile aynı kristal yapıya sahip olduğu gözlemlenmektedir. Örnekler ticari MIL-53 karakteristik $2\theta=8.49$ açısına yakın değerinde pik vermiştir. Aktivasyon sıcaklığı 200°C olan örnek diğerine göre daha keskin ve şiddetli pikler vermiştir.



Şekil 4.1.4.16. Farklı aktivasyon sıcaklığında sentezlenen Al-TPA örneklerinin kristal yapısına olan etkisini gösteren XRD spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, Yıkama = 2D(ab)+1M(sx), $t_{akt}=72s$)

Farklı sıcaklıkta aktive edilen örneklerin TGA spektrumları Şekil 4.1.4.17' deki gibidir ve ticari MIL-53 ile örtüşmektedir. Tüm örnekler yaklaşık $550^{\circ}C$ ' de bozulma göstermiştir. Aktivasyon sıcaklığı $130^{\circ}C$ ' olan örnek de o sıcaklıkta su yeterince uzaklaştırılmadığı için $30-100^{\circ}C$ arasında çok az oranla daha fazla su kaybetmiştir. Örneklerin içinde hiç serbest TPA ve DMF kalmamıştır. Her iki sıcaklık bu safsızlıkları uzaklaştırmaya yetmiştir.



Şekil 4.1.4.17. Farklı aktivasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerine etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, Yıkama = $2D(ab)+1M(sx)$, $t_{akt}=72s$)

Farklı sıcaklıklarda aktive edilen örneklerin yüzey alanları Tablo 4.1.4.14' de verilmiştir. Her iki örneğin yüzey alan yüksek, birbirine yakın ve ticari MIL-53 ile tamamen örtüşmektedir. TGA, XRD, FTIR analiz sonuçlarından beklenildiği gibi $200^{\circ}C$ ' deki aktivasyon ile daha yüksek yüzey alanı elde edilmiştir ancak fark çok azdır. Aktivasyon sıcaklığının $130^{\circ}C$ olması da safsızlıkları elimine etmeye yetmiştir.

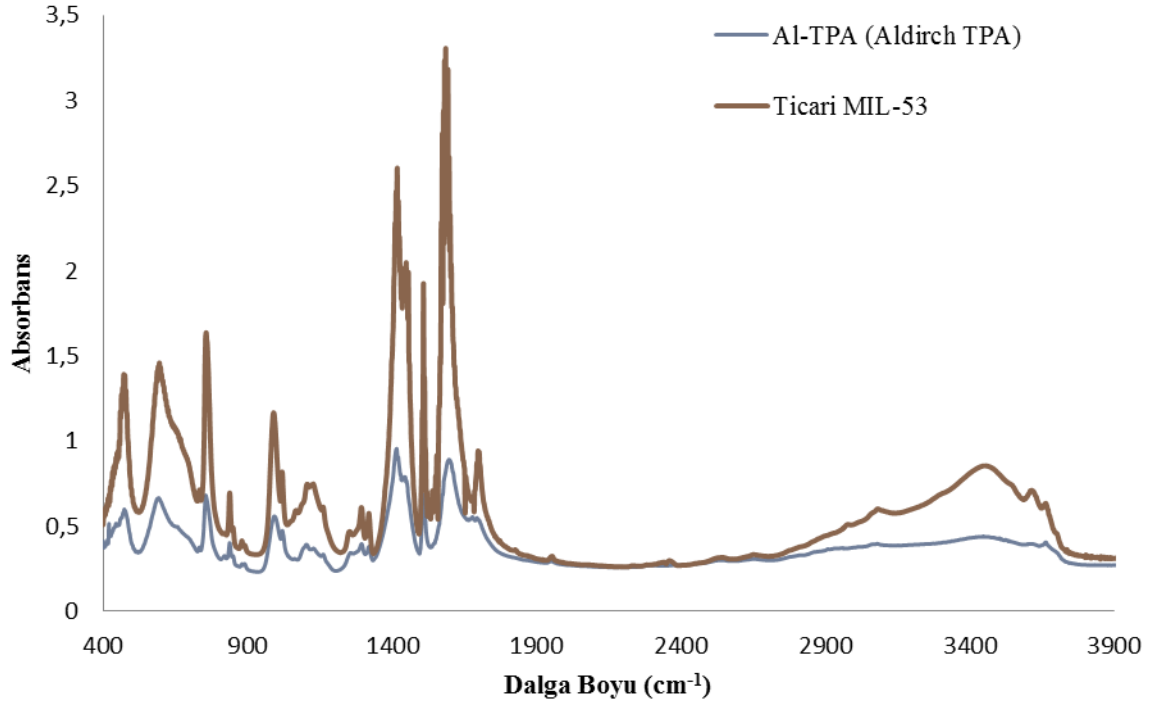
Tablo 4.1.4.14. Farklı aktivasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerine ekisini gösteren yüzey alanı sonuçları (solvotermal sentez, $t_{kri}=72s$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, yıkama= $2D(ab)+1M(sx)$, $T_{akt}=200^{\circ}C(72s)$)

Al-TPA Örnekleri	BET yüzey alanı (m ² /g)	Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	Mikrogözenek alanı (m ² /g)
130AB(d)- 2D(ab)1M(sx)- 130A72h	1051	1579	680
130AB(d)- 2D(ab)1M(sx)- 200A72h	1133	1500	838

Düşük Safılıktaki TPA İle Sentez Çalışmaları

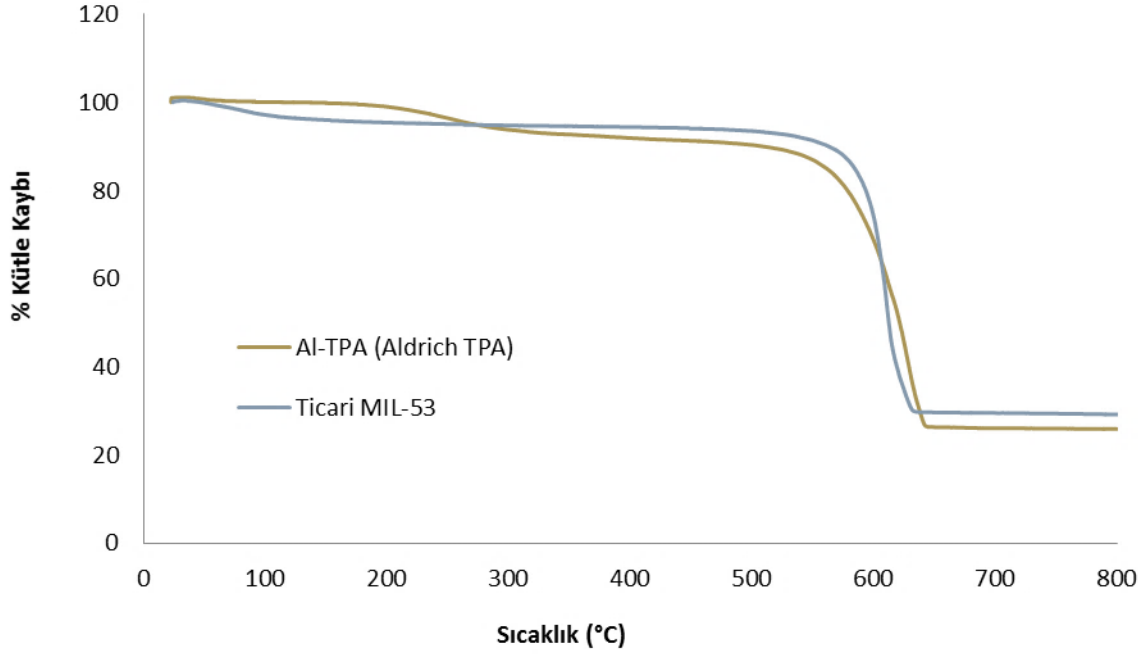
En yüksek yüzey alanlı "130(AB)-1M(sx)-130A72h" örneğinin sentezi esnasında PETKİM'den temin edilen tereftalik asit kullanılmıştır. Yöntemin güvenilirliğini test etmek için iki farklı tereftalik asit ile aynı prosedür yürütülmüştür. Sentez sırasında ayrıca Sigma Aldrich'den alınan TPA ve PETKİM'den temin edilen kirli TPA kullanılmıştır ve analiz edilmiştir.

Sigma Aldrich' e ait TPA kullanılan Al-TPA (Aldrich TPA) örneğine ait FTIR spektrumu Şekil 4.1.4.18' de verilmiştir ve elde edilen pikler ticari MIL-53 ile tamamen uyuşmaktadır. Ticari MIL-53' e ait olan karakteristik 1400-1700 cm⁻¹ (-COOH karboksilik fonksiyonel grubu) ve 1503-1604 cm⁻¹ ve 1435-1604 cm⁻¹ (Al ile TPA arasındaki -COO⁻ grubu) keskin pikleri, farklı TPA ile sentezlenmiş örnekte bulunmaktadır. Bu karakteristik piklere bakılarak örneğin kristal yapısının verimli bir şekilde oluştuğunu anlarız. Örnekte ve ticari MIL-53 spektrumunda ortak olarak görülen 759 cm⁻¹ ve 852 cm⁻¹ dalga boylarındaki iki keskin pik, 1,2,4-aromatik halkasındaki karakteristik C-H deformasyon titreşimlerine aittir. Spektrumda 3500-3600 cm⁻¹ geniş bantı Al ile OH bağıntı temsil eder ve örneğimizde görülmektedir. Bu bölgedeki küçük omuz bölgesi suyun varlığını gösterir ve örnekte çok az miktarda bulunmaktadır. Elimizde kalan ve analize verilen Al-TPA örneğinin çok az olmasından dolayı belirli dalga boylarındaki absorbans şiddeti ticari MIL-53'e göre daha düşük görünmektedir. Spektruma göre Sigma Aldrich' den alınan TPA kullanılarak yapılan eşit şartlardaki prosedürde Al-TPA kristal yapısının verimli olarak üretildiği ve ticari MIL-53 ile örtüştüğü görülmektedir.



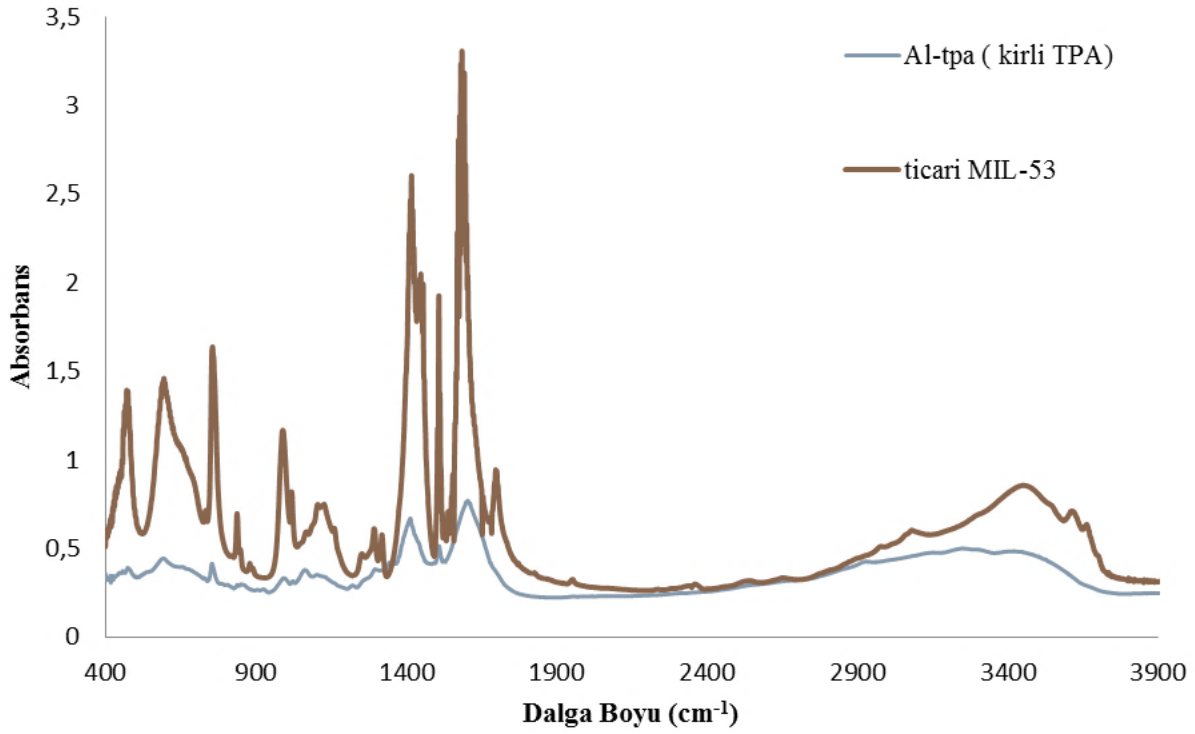
Şekil 4.1.4.18. Aldrich TPA kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin bağ yapısını gösteren FTIR spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, Yıkama =1M(sx), $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{akt}=72\text{s}$)

Sigma Aldrich' den alınan TPA ile sentezlenen Al-TPA (Aldrich TPA) örneğine ait TGA eğrisi Şekil 4.1.4.19'da görülmektedir. Örnek ticari MIL-53 ile bağdaşmaktadır ve her ikisi de 550°C 'de %70-75 oranında bozulup amorf yapıya dönüşmektedir. Eğrideki $30-130^{\circ}\text{C}$ arasındaki düşüşe bakıldığında, ticari MIL-53 nem kaybetmektedir. Bu sıcaklık aralığında örnekte düşüş görülmemesi nem içermediğini belirtir. Eğri de $200-400^{\circ}\text{C}$ arasında ki düşüş ise bize örneğin içinde gözeneklerde sıkışmış DMF in varlığını gösterir.



Şekil 4.1.4.19. Aldrich TPA kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerine ait TGA eğrileri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama =1M(sx), $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{akt}=72\text{s}$)

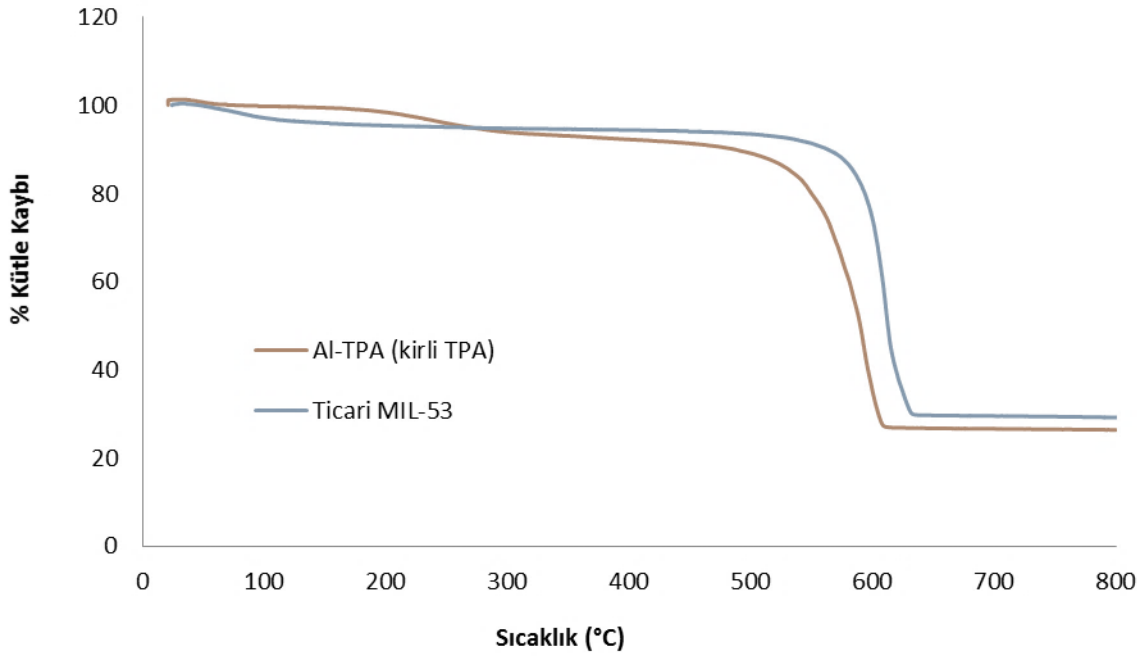
PETKİM' den alınan ve içinde birçok safsızlık içeren kirli TPA ile üretilen Al-TPA (kirli TPA) örneğine ait FTIR spektrumu Şekil 4.1.4.20'de verilmiştir. Örneğe ait FTIR spektrumu ticari MIL-53 ile örtüşmektedir. Spektrum üzerinde $1400-1700\text{ cm}^{-1}$ (-COOH karboksilik grubu), $1503-1604\text{ cm}^{-1}$ ve $1435-1604\text{ cm}^{-1}$ (Al ile TPA' yı bağlayan -COO grubu) dalga boylarındaki keskin pikler kristal MOF yapısının oluştuğunu belirtir. Spektrumdaki 759 cm^{-1} ve 852 cm^{-1} (1,2,4-aromatik halkasındaki karakteristik C-H bağı) ve $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ (-OH bağı) bantlarının yüzeysel olarak oluşması bunu destekler niteliktedir. Asıl örneklerimizde kullandığımız prosedürün farklı TPA eklenerek uygulanmasıyla örneğin kristal yapısı koordine olmuştur ancak safsızlıklardan dolayı pikler belirgin değildir ve verimli bir şekilde oluşmamıştır.



Şekil 4.1.4.20. Kirli TPA kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerinin bağ yapısını gösteren FTIR spektrumları (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{kri}=72sa$, $n_{Al/TPA/dmf}=1/1.48/184.5$, Yıkama =1M(sx), $T_{kri}=130^{\circ}C$, $t_{akt}=72s$)

Şekil 4.1.4.21' de kirli TPA ile sentezlenen Al-TPA (kirli TPA) örneğine ait TGA eğrisi bulunmaktadır. Bozulma sıcaklıkları ve kütle kayıp oranı ticari MIL-53 ile örtüşmektedir. Örnekte 30-100°C arasındaki düşüş nemden ve 200-400°C arasındaki düşüş ise porların içinde kalan TPA'dan kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu düşüşe kirli TPA içindeki safsızlıklar da neden olmuş olabilir. Her iki örnek de 550°C'de % 70-75 oranında bozulma göstermektedir.

Sonuç olarak, en iyi kristalizasyon koşulu 130°C' de 3 gün otoklav içinde ısınması olarak belirlenmiştir. Yıkama basamağı olarak 20 saat 200ml metanol ile sokslet ekstraksiyonu olarak öngörülmüştür. Kristalizasyon için ise 130°C' de 3 gün boyunca vakum etüvde aktive edilmesidir. Analiz sonuçlarına bakıldığında, tereftalik asitin örnek verimliliğine etkisi az da olsa görülmektedir. Belirtilen koşullarda sentezlenmiş örneklerin hepsinde istenilen Al-TPA kristal MOF yapıları oluşmuştur. Ancak elde edilen yapının verimi, TPA'nın içerdiği safsızlıklarla düşmektedir.



Şekil 4.1.4.21. Aldrich TPA kullanılarak sentezlenen Al-TPA örneklerine ait TGA eğrileri (solvotermal sentez, $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/dmf}}=1/1.48/184.5$, Yıkama =1M(sx), $T_{kri}=130^{\circ}\text{C}$, $t_{akt}=72\text{s}$)

Al-TPA sentezinde solvotermal ve hidrotermal sentez yöntemi uygulanmıştır. Hidrotermal yöntem ile ticari MIL-53(Al)' den farklı yapıda kristaller elde edilmiştir. Buna rağmen solvotermal yöntem ile sentezlenen Al-TPA' ların özellikleri ticari MIL53(Al) ile örtüşmektedir. Bu sonuca ulaşırken XRD ve yüzey alanı ölçümü sonuçları belirleyici olmuştur. Solvotermal metotta kullanılan DMF miktarının da az olması ve BET yüzey alanının ($1270\text{ m}^2/\text{g}$) diğer örneklere göre daha yüksek olması nedeni ile difüzyon ölçümleri ve dolgulu kolon çalışmalarında 130AB(d)-1M(sx)-130A72h kodlu solvotermal olarak sentezlenmiş Al-TPA MOF' u adsorban olarak seçilmiştir. Bu Al-TPA, DMF ile otoklav reaktörde 130°C 'de 3 gün süre ile sentezlenmiş; sokslet cihazında 20 saat süre ile metanol ile yıkanmış; 72s 130°C 'de ısı olarak aktive edilmiştir. Ürüne ait tüm analiz sonuçları ve BET yüzey alanı sonucu ticari MIL-53 ile tamamen örtüşmektedir ve yüksek verim elde edilmiştir.

4.2 Gazların Difüzyon Katsayıları

Bu projede CO₂, H₂, CO, CH₄ gazlarının laboratuvarımızda sentezlenmiş en yüksek yüzey alanına sahip olan MOF yapılı Al-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Cu-TPA adsorbanlarının adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri 34°C, 70°C ve 100°C 'de ZLC metodu kullanılarak elde edilmiştir. Süpürücü gaz olarak inert Helyum gazı kullanılarak elde edilen desorpsiyon eğrilerinin (desorpsiyonun ilerleyen kısımlarında- asimptot bölgeleri) analitik çözüm denkleminin

$$\frac{C}{C_0} = 2L \frac{\exp(-\beta_1^2 D_c t / r^2)}{\beta_1^2 + L(L-1)} \quad (27)$$

lineerleştirilmiş formu,

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \approx \ln\left(\frac{2L}{\beta_1^2 + L(L-1)}\right) - \left(\beta_1^2 \frac{D}{R^2}\right) t \quad (28)$$

ve

$$L = \frac{1}{3} \frac{\text{purge flow rate}}{\text{crystals volume}} \frac{r^2}{KD_c} = \frac{\left(\frac{r^2}{D_c}\right)}{\left(\frac{3KV_s}{F}\right)} \quad (29)$$

kullanılarak gazların difüzyon katsayıları (D_c) ve Henry katsayıları (K) hesaplanmıştır. Projede kullanılmış olan adsorpsiyon gazları farklı termo-fiziksel özelliklere sahiptir ve bu özelliklerden bazıları Tablo 4.2.1'de verilmiştir

Tablo 4.2.1. Adsorpsiyon gazların termo-fiziksel özellikleri

Özellikler	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
Kaynama Noktası (°C)	216.55	81.66	11.66	20.27
Tc (K)	304.12	132.85	190.56	32.98
Vc (cm ³ mol ⁻¹)	94.07	93.10	98.6	64.20
Pc (bar)	73.74	34.94	45.99	12.93
Kinetik çap (Å)	3.3	3.690	3.758	2.89
Polarizebilite (x 10 ²⁵ /cm ³)	29.11	19.5	25.93	8.042
Dipol moment (x 10 ¹⁸ /esu.cm)	0	0.10	0	0
Kuadrupol moment (x10 ²⁶ /esu.cm ²)	4.3	2.5	0	0.662
Termal Kondüktivite (W/mK)	0.0146	0.0232	0.035	0.168

Adsorban olarak kullanılan seçilen MOF lar üzerinde CO₂, CH₄, H₂ ve CO gazlarının ZLC metodu ile elde edilen desorpsiyon eğrileri kullanılarak L, D₀/R² ve K değerleri Denklem (7)ve (8) kullanılarak hesaplanmış ve Al-TPA, Zn-TPA , Ti-TPA ve Cu-TPA için sırası ile Tablo 4.2.2 , 4.2.3., 4.2.4. ve 4.2.5 de sunulmuştur. Tablolardan görüldüğü gibi gazların difüzyon zaman sabitleri (D₀/R²) sıcaklık ile artış göstermektedir. Henry katsayısının sıcaklık ile düşmesi adsorpsiyonun fiziksel, yükselmesi ise adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermektedir. Ayrıca L değerinin 10'dan büyük olması, desorpsiyonun difüzyon kontrolünde gerçekleştiğinin kanıtıdır.

Tablo 4.2.2. CO₂, CH₄, H₂ ve CO gazlarının Al-TPA üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler (F=100 mL/dk, % 10 adsorpsiyon gazı, Vs=5e⁻³ cm³)

Adsorpsiyon Gazı	Sıcaklık (°C)	L	D/R ² (s ⁻¹)	Kx10 ⁻³	ΔH
CO ₂ (3.3 Å)	34	102,7	0,00057	1,91	-0.72
	70	100,7	0,00059	1,88	
	100	97,7	0,00063	1,81	
H ₂ (2.89 Å)	34	47,5	0,00148	1,6	-0.15
	70	57,3	0,00152	1,3	
	100	45,6	0,00154	1,6	
CO (3.69 Å)	34	23,3	0,00004	117,66	-14.04
	70	20,1	0,00007	77,94	
	100	21,7	0,00010	50,54	
CH ₄ (3.76 Å)	34	236,8	0,00044	1,08	-2.75
	70	294,8	0,00046	0,83	
	100	246,0	0,00050	0,91	

Tablolardan görüldüğü gibi, CO gazının adsorpsiyonunda en yüksek Henry katsayısı elde edilmiştir. CO gazı diğer gazlardan farklı olarak dipol momente sahiptir ve Van't Hoff eşitliği kullanılarak elde edilen en yüksek adsorpsiyon entalpisine (ΔH) sahiptir. H₂ gazı diğer gazlara göre daha küçük (2.89 Å) olduğu için en yüksek difüzyon zaman sabitine sahiptir.

Tablo 4.2.3. CO₂, CH₄, H₂ ve CO gazlarının Zn-TPA üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler (F=100 mL/dk, % 10 adsorpsiyon gazı, gs=2.095, Vs=5.25e⁻⁴)

Adsorbat Gazı	Sıcaklık (°C)	L	D/R ² (s ⁻¹)	Kx10 ⁻³	ΔH
CO ₂ (3.3 Å)	34	-	-	-	-2.10
	70	133	0,00083	5,04	
	100	133	0,00088	4,75	
H ₂ (2.89 Å)	34	131,6	0,00139	5,80	3.95
	70	108	0,00150	6,55	
	100	88,5	0,00156	7,68	
CO (3.69 Å)	34	32,6	0,00002	1605	-10.14
	70	30,1	0,00003	1159	
	100	33,3	0,00004	786	
CH ₄ (3.76 Å)	34	275	0,00050	7,77	-0.64
	70	269,5	0,00052	7,61	
	100	256,4	0,00056	7,42	

Tablo 4.2.4. CO₂, CH₄, H₂ ve CO gazlarının Ti-TPA üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler (F=100 mL/dk, % 10 adsorpsiyon gazı, gs=1.4371cm³/g, Vs=7.65e⁻⁴)

Adsorbat Gazı	Sıcaklık (°C)	L	D/R² (s⁻¹)	Kx10⁻³	ΔH
CO ₂ (3.3 Å)	34	151	0,00064	7,55	-2.86
	70	133	0,00083	6,58	
	100	133	0,00088	6,20	
H ₂ (2.89 Å)	34	131,6	0,00146	3,79	4,98
	70	108	0,00150	4,49	
	100	88,5	0,00153	5,37	
CO (3.69 Å)	34	32,6	0,00002	1101	-10.14
	70	30,1	0,00003	795	
	100	33,3	0,00004	539	
CH ₄ (3.76 Å)	34	275	0,00044	6,07	0.32
	70	269,5	0,00045	6,05	
	100	256,4	0,00046	6,22	

Tablo 4.2.5. CO₂, CH₄, H₂ ve CO gazlarının Cu-TPA üzerindeki adsorpsiyonundan elde edilen kinetik parametreler (F=100 mL/dk, % 10 adsorpsiyon gazı, gs=0.35 cm³/g, Vs=3.14cm³)

Adsorbat Gazı	Sıcaklık (°C)	L	D/R² (s⁻¹)	Kx10⁻³	ΔH
CO ₂ (3.3 Å)	34	160,6	0,00054	2,05	-0,69
	70	145,4	0,00070	1,74	
	100	125,3	0,00071	1,99	
H ₂ (2.89 Å)	34	86	0,00131	1,58	-4.16
	70	114,6	0,00134	1,16	
	100	106,8	0,00138	1,20	
CO (3.69 Å)	34	35	0,00011	45	-0,21
	70	34,3	0,00012	42	
	100	32,3	0,00012	45	
CH ₄ (3.76 Å)	34	249	0,00054	1,32	-2,98
	70	280,5	0,00056	1,13	
	100	283,3	0,00058	1,08	

4.3. DOLGULU KOLONDA ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Proje kapsamında sentezlenen bakır tereftalat (Cu-TPA), titanyum tereftalat (Ti-TPA), çinko tereftalat (Zn-TPA) ve alüminyum tereftalat (Al-TPA) yapıları üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları laboratuvarımızda bulunan el-yapımı sistemimizde (Şekil 3.6.1) gerçekleştirilmiştir. Metan reformer çıkış gazlarının (CO_2 , CO , CH_4 ve H_2) ikili gaz karışımları (eş molar, %50 v/v) ve bu gazların taşıyıcı gaz ile eş molar karışımlarının farklı akış hızlarında (10 mL/dk, 20 mL/dk ve 30 mL/dk) ve farklı kolon basınçlarında (1 bar, 5 bar ve 10 bar) adsorplanma özellikleri incelenmiştir. El-yapımı sistemimizin güvenilirliğini kontrol etmek için ise kolona ticari zeolit 13X doldurulmuş ve sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır. Çalışılan gaz sistemleri ve çalışma koşulları ticari zeolit 13X için Tablo 4.3.1, Cu-TPA için Tablo 4.3.2, Ti-TPA için 4.3.3, Zn-TPA için 4.3.4 ve Al-TPA için 4.3.5' de sunulmuştur.

Adsorpsiyon işleminden hemen sonra, kolon üzerinden helyum süpürücü gazının geçirilmesiyle gaz sistemlerinin desorpsiyon eğrileri elde edilmiştir. Desorpsiyon işlemi, adsorpsiyondaki gaz akışı ve basınç değerlerinde yürütülmüştür. Ayrıca, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri 30°C sabit kolon sıcaklığında yürütülmüştür. Desorpsiyon işleminden sonra, bir sonraki adsorpsiyon çalışmasına başlamadan önce kolona doldurulan adsorbanın yenilenmesi için kolon sıcaklığı yükseltılarak 12 saatlik helyum akışına maruz bırakılmıştır.

Tablo 4.3.1. Ticari zeolit 13X üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi

		Zeolit 13X Üzerinde Yapılan Kolon Çalışmaları	
		P_{kolon} (bar)	CO_2/H_2
$F_{\text{karışım}}$ (mL/dk)	10	1	✓
		5	✓
		10	✓
	20	1	✓
		5	✓
		10	✓
	30	1	✓
		5	✓
		10	✓

Tablo 4.3.2. Sentezlenen Cu-TPA üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi

		Cu-TPA Üzerinde Yapılan Kolon Çalışmaları							
		P _{kolon} (bar)	İkili Gaz Sistemleri				Saf Bileşen Sistemleri		
			CO ₂ /H ₂	CO/H ₂	CH ₄ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /He	CO/He	CH ₄ /He
F _{karışım} (mL/dk)	10	1	✓	✓		✓	✓	✓	✓
		5	✓	✓		✓	✓	✓	✓
		10	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	20	1	✓	✓		✓	✓	✓	✓
		5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		10	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	30	1	✓	✓		✓	✓	✓	✓
		5	✓	✓		✓	✓	✓	✓
		10	✓	✓		✓	✓	✓	✓

Tablo 4.3.3. Sentezlenen Ti-TPA üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi

		Ti-TPA Üzerinde Yapılan Kolon Çalışmaları							
		P _{kolon} (bar)	İkili Gaz Sistemleri				Saf Bileşen Sistemleri		
			CO ₂ /H ₂	CO/H ₂	CH ₄ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /He	CO/He	CH ₄ /He
F _{karışım} (mL/dk)	10	1	✓	✓	✓	✓			
		5	✓	✓	✓	✓			
		10	✓	✓	✓	✓			
	20	1	✓	✓	✓	✓			
		5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		10	✓	✓	✓	✓			
	30	1	✓	✓	✓	✓			
		5	✓	✓	✓	✓			
		10	✓	✓	✓	✓			

Tablo 4.3.4. Sentezlenen Zn-TPA üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi

		Zn-TPA Üzerinde Yapılan Kolon Çalışmaları							
		P _{kolon} (bar)	İkili Gaz Sistemleri				Saf Bileşen Sistemleri		
			CO ₂ /H ₂	CO/H ₂	CH ₄ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /He	CO/He	CH ₄ /He
F _{karışım} (mL/dk)	10	1	✓	✓					
		5	✓	✓					
		10	✓	✓					
	20	1	✓	✓					
		5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		10	✓	✓					
	30	1	✓	✓					
		5	✓	✓					
		10	✓	✓					

Tablo 4.3.5. Sentezlenen Al-TPA üzerinde yapılan kolon çalışmalarının çizelgesi

		Al-TPA Üzerinde Yapılan Kolon Çalışmaları							
		P _{kolon} (bar)	İkili Gaz Sistemleri				Saf Bileşen Sistemleri		
			CO ₂ /H ₂	CO/H ₂	CH ₄ /H ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /He	CO/He	CH ₄ /He
F _{karışım} (mL/dk)	20	5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Zeolit-13X Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları

Ticari NaX zeoliti (13X) ile dolgulu kolon CO₂/H₂ karışımı adsorpsiyon çalışmalarının salıverme eğrileri Ek2 (Şekil 4.3.1, Şekil 4.3.2 ve Şekil 4.3.3)' de verilen CO₂ salıverme eğrileri elde edilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi basınç arttıkça salıverme zamanı artmaktadır. Eğrilerin üzerindeki alan adsorban tarafından tutulan miktarla orantılı olduğundan basınç arttıkça tutulan miktarın da arttığı görülür Ek2 (Şekil 4.3.4)' de akış hızına bağlı olarak salıverme eğrilerini bulunmaktadır. 10 bar' da elde edilen eğriler birbirine paralel olmayıp, akış hızına bağlı olarak kolon dinamiğinin değiştiğini göstermektedir. Akış hızı arttıkça salıverme zamanı kısaltmakta, CO₂ kolonu daha erken terk etmektedir.

Salıverme eğrileri kullanılarak gazın ticari zeolit 13X dolgulu kolondaki ortalama kalma süresi (dk), τ_a

$$\tau_a = \int_0^t \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (30)$$

adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı, q_{ads} (mmol/g) ise,

$$q_{ads} = \frac{\left(F_{a0} \cdot \tau_a - \frac{(V_b - V_s) \times P_b \times X_a}{R \cdot T_b}\right)}{m_{ads}} \quad (31)$$

Hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.3.6 ve izoterm Ek2 (Şekil 4.3.5)' de verilmiştir. Hesaplanan adsorplanan miktarının literatür ile uyumlu olması, adsorpsiyon çalışmalarının yapıldığı sistemimizin güvenilirliğini göstermektedir.

Tablo 4.3.6. Zeolite-13X dolgulu kolonda CO₂/H₂ ikili karışımında CO₂ gazını adsorplama ve desorplama özellikleri.

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gZeolit13X)
10	1	83	211	3.46
	5	101	366	4.43
	10	130	357	4.84
20	1	45	112	4.11
	1	-	-	*4.13
	5	17	62	5.92
	5	-	-	*5.26
	10	82	225	6.46
30	1	30	74	4.14
	5	35	116	6.24
	10	47	120	7.01

t_{ads} ve t_{des} : adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri

*(Peter et al. 2013)

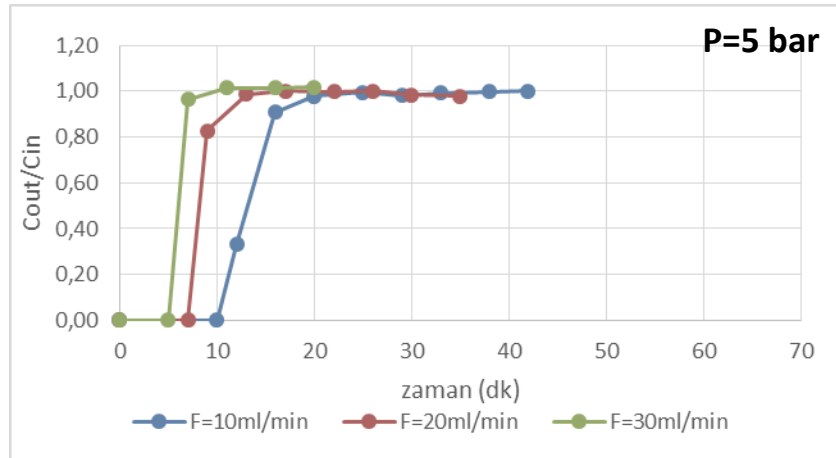
Cu-TPA Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları

❖ Cu-TPA Üzerinde CO₂/H₂ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

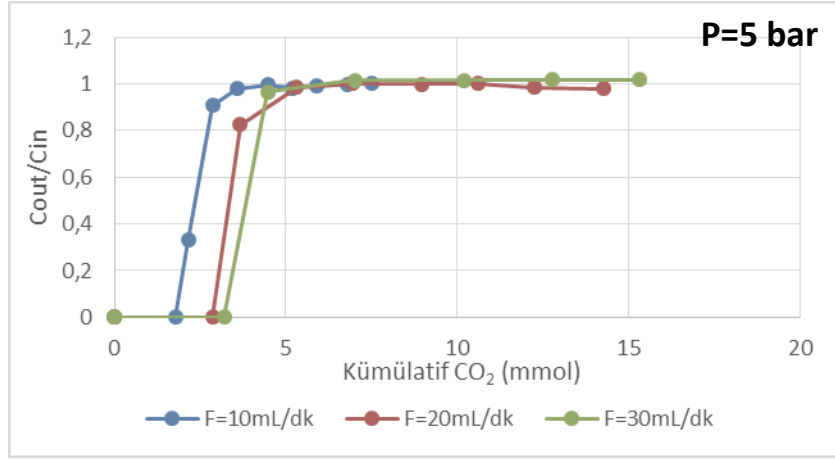
Ek2 (Şekil 4.3.6) ' den görüldüğü gibi dolgulu kolona beslenen gazlardan H₂ gazı Cu-TPA tarafından adsorplanmadan kolonu hemen terk etmektedir. Bu nedenle sadece CO₂ gazının adsorpsiyonuna kolon basıncının ve besleme akış hızının etkisi incelenmiştir (Ek2-Şekil 4.3.7, Şekil 4.3.8, ve Şekil 4.3.9). Şekillerden görüldüğü gibi sabit besleme akışında basınç arttıkça, CO₂ gaz salınım zamanı artarak, kolondaki Cu-TPA' nın CO₂ doygunluğa daha uzun sürede ulaşmaktadır.

Adsorpsiyon ardından toplam gaz akışına eşit helyum gazı kolona beslenerek desorpsiyon eğrileri elde edilmiştir (Ek2-Şekil 4.3.10). Kolon basıncının artması ile Cu-TPA tarafından adsorplanan CO₂ gazının kolondan geri salınım süresi artar. Yüksek basınçlarda adsorplanan gaz miktarının artması, desorplanan gaz miktarının da arttığını gösterir.

Kolona beslenen gaz akış hızının, 5 bar sabit kolon basıncında CO₂ salınımına etkisini incelemek için Şekil 4.3.1 oluşturulmuştur. Akış hızının kolon dinamiğine etkisini incelemek için salınım eğrileri kümülatif olarak da verilmektedir (Şekil 4.3.2).



Şekil 4.3.1. Cu-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO₂ salınım eğrilerine beslenen CO₂/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.2. Cu-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)

Artan akış hızı ile salıverme eğrilerinin birbirine yaklaşmasına rağmen, Şekil 4.3.2. de verilen salıverme eğrilerinin üst üste olmaması partikül dışı direncin göz ardı edilemeyeceği sonucuna ulaşılmıştır. Tablo 4.3.6 ve Ek2 (Şekil 4.3.12)' de kolona beslenen üç farklı CO₂/H₂ karışım hızında ve üç farklı kolon basıncında Cu-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarları gösterilmiştir. Kolon basıncı ve gaz besleme hızı ile adsorplanan CO₂ miktarı artmaktadır. Sabit basınç altında gaz akış hızı artırıldığında CO₂ gaz salıverme zamanı kısalarak, CO₂ kolonu daha erken terk etmektedir.

Tablo 4.3.6. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂/H₂ karışımından CO₂ gazını adsorplama ve desorplama özellikleri*

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	t_{breakthrough} (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO₂/gCu-TPA)
10	1	2	19	8	5,3	0,22
	5	10	25	34	13,5	0,53
	10	25	57	56	28,3	1,13
20	1	2	11	5	4,6	0,46
	5	7	17	17	8,6	0,81
	10	14	29	30	17,0	1,60
30	1	2	11	8	4,3	0,67
	5	5	10	9	6,1	0,91
	10	9	24	21	11,2	1,65

*t_{breakthrough} t_{ads} t_{des} ve Z_a salıverme , adsorpsiyon, desorpsiyon ve kolonda kalma süreleri.

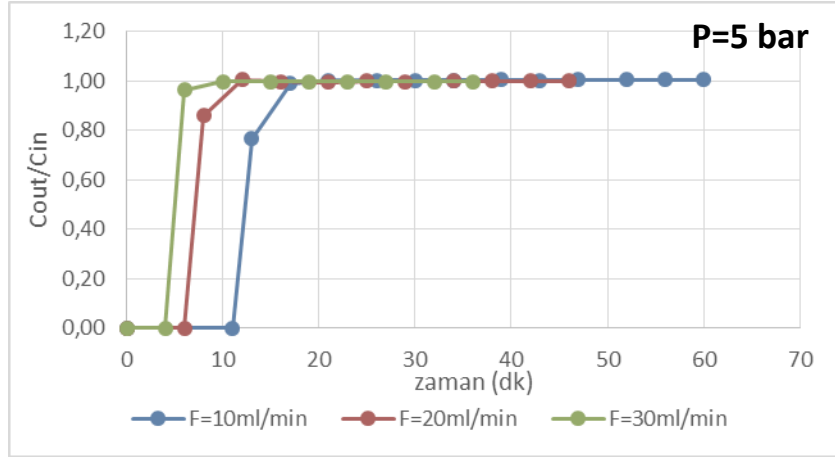
Ticari zeolit 13X ve Cu-TPA de adsorplanan CO₂ miktarı (Tablo 4.3.7) , adsorpsiyon ve desorpsiyon zamanları kıyaslandığında arasında farklıklar olduğu görülmüştür. Bu farklılıkların nedeni ise adsorbanların gözenek boyutlarının farklılığından kaynaklanır. Ticari 13X mikro gözenekli bir yapıya sahipken, sentezlenen Cu-TPA bi-poroz yapıya sahiptir. Böylece, Cu-TPA için adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri 13X' e kıyasla çok daha kısa sürede gerçekleşmek ve artan kolon basıncı ve akış hızı ile adsorbanlar tarafından adsorplanan miktar oranları azalmaktadır. Başka bir deyişle yüksek basınç ve akış hızında Zeolit-13X yerine Cu-TPA tercih edilebilir.

Tablo 4.3.7. Zeolite-13X ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO₂/H₂ besleme hızında adsorplanan CO₂ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

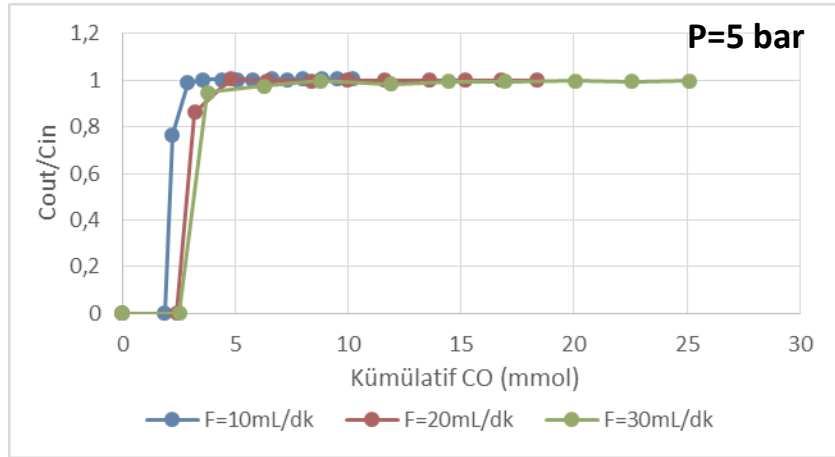
Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	Zeolit-13X (1)	Cu-TPA (2)	q _{CO₂,13X} / q _{CO₂, CuTAP}
		q _{ads} (mmolCO ₂ /gZeolit13X)	q _{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA)	
10	1	3,46	0,22	15,7
	5	4,43	0,53	8,4
	10	4,84	1,13	4,3
20	1	4,11	0,46	8,9
	5	5,92	0,81	7,3
	10	6,46	1,60	4,0
30	1	4,14	0,67	6,2
	5	6,24	0,91	6,9
	10	7,01	1,65	4,2

❖ Cu-TPA Üzerinde CO/H₂ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

Ek2 (Şekil 4.3.13)' de CO₂/H₂ ikili gaz karışımından H₂' nin adsorplanmadığı ve kolonu hemen terk ettiği görülmektedir. Ek2 (Şekil 4.3.14, 4.3.15, ve 4.3.16)' de sabit akış hızında kolon basıncına bağlı olarak CO salıverme eğrileri üzerine olan etkisi verilmiştir. Diğer gazlarda olduğu gibi basınç arttıkça CO kolonu daha geç terk etmektedir. Şekil 4.3.3 ve Şekil 4.3.4' te sabit kolon basıncında (5 bar) CO salıverme eğrilerinin akış hızı ile değişimi verilmektedir.



Şekil 4.3.3. Cu-TPA ile doldurulan kolonda zaman bağlı CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.4. Cu-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)

Cu-TPA ile doldurulmuş kolonda CO' nun adsorpsiyon-desorpsiyon özellikleri Tablo 4.3.8' de verilmektedir. Cu-TPA tarafından adsorplanan CO miktarların akış hızı ve basınçla değiştiği görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi, sabit akış hızlarında basıncın artmasıyla CO salıverme süresi, dengeye ulaşma süresi (t_{ads}) ve desorpsiyon süresi (t_{des}) artarken, sabit basınçtaki kolona beslenen akış hızının artırılması bu sürelerin kısalmasına neden olur.

Kümülatif salıverme eğrilerinden görüldüğü gibi gaz akış hızının 20 mL/dk dan 30 mL/dk ya artması adsorpsiyon kolon dinamiğinde önemli bir değişikliğe neden olmamaktadır Şekil 4.3.4.' de salıverme eğrilerinin birbirine çok yakın olması dış direncin CO gazı durumunda göz ardı edilebileceğini göstermektedir..

Tablo 4.3.8. Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO/H₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO miktarları (q_{ads}).

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmol CO/gCu-TPA)
10	1	2	10	47	4,80	0,19
	5	11	21	60	12,73	0,47
	10	28	51	64	29,40	1,09
20	1	2	10	26	4,44	0,43
	5	6	12	34	7,42	0,67
	10	13	19	40	14,48	1,31
30	1	2	10	21	4,08	0,63
	5	4	14	21	5,27	0,76
	10	9	15	26	10,18	1,46

Tablo 4.3.9' da kolona sırası ile CO₂/H₂ ve CO/H₂ ikili karışımların beslenmesiyle Cu-TPA tarafından adsorplanan CO₂ ve CO miktarları, CO₂ nun CO ya seçimliliği ($S_{CO_2/CO}$) verilmektedir. $S_{CO_2/CO}$ yaklaşık 1' dir ve CO₂ veya CO gazlarını seçimli olarak adsorplamamaktadır.

Tablo 4.3.9. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂/H₂ ve CO/H₂ gaz karışımlarının üç farklı kolon basıncı ve üç farklı akış hızında adsorplanan CO₂ ve CO miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	CO ₂ /H ₂ Karışımı (1)	CO/H ₂ Karışımı (2)	Seçicilik (S _{CO₂/CO})
		q _{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA)	q _{ads} (mmolCO/gCu-TPA)	
10	1	0,22	0,19	1,18
	5	0,53	0,47	1,13
	10	1,13	1,09	1,03
20	1	0,46	0,43	1,07
	5	0,81	0,67	1,20
	10	1,60	1,31	1,23
30	1	0,67	0,63	1,07
	5	0,91	0,76	1,19
	10	1,65	1,46	1,13

❖ Cu-TPA Üzerinde CH₄/H₂ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışması

Ek2 (sırası ile Şekil 4.3.6, Şekil 4.3.13 ve Şekil 4.3.19)' den görüldüğü gibi Cu-TPA dolgulu kolonda CO₂/H₂, CO/H₂ gaz karışımlarında olduğu gibi CH₄/H₂ gaz karışımında da H₂ gazı adsorplanmamıştır. Tablo 4.3.10' da ise 20 mL/dk hızındaki CH₄/H₂ ikili karışımının 5 bar kolon basıncında elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri ile Cu-TPA tarafından adsorplanan CH₄ miktarı verilmiştir. Bahsedilen koşullarda adsorplanan CH₄ miktarı 0.68 mmolCH₄/gCu-TPA olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.3.11' de ise Cu-TPA dolgulu 5 bar' a yükseltilmiş kolona 20 mL/dk akış hızındaki CH₄/H₂, CO₂/H₂ ve CO/H₂ karışımlarının beslenmesiyle elde edilen adsorplanan madde miktarları ile seçicilik kat sayıları gösterilmektedir. Bu tabloya göre, Cu-TPA için en yüksek seçicilik katsayısı CO₂' nin CO üzerindeki seçiciliği (S_{1/3}) olup 1.21 (20mL/dk akış hızı, 5 bar) olarak hesaplanır.

Tablo 4.3.10. Cu-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH₄/H₂ beslemesiyle elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CH₄ miktarı (q_{ads})

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCH ₄ /gCu-TPA)
20	5	5	12	14	7,98	0,68

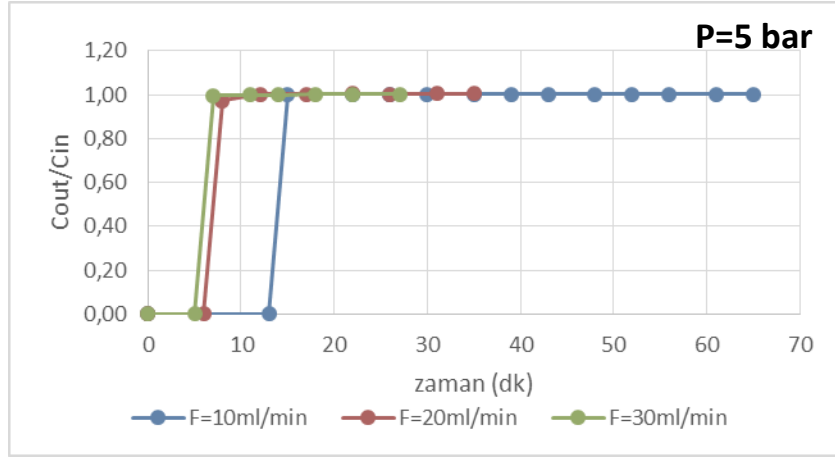
Tablo 4.3.11. Cu-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH₄/H₂, CO₂/H₂ ve CO/H₂ beslemesiyle adsorplanan CH₄ ve CO₂ ve CO miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

q_{ads} (mmolCH ₄ /gCu-TPA) (2)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA) (1)	q_{ads} (mmolCO/gCu-TPA) (3)	Seçicilik (S _{1/2})	Seçicilik (S _{2/3})	Seçicilik (S _{1/3})
0,68	0,81	0,67	1,19	1,01	1,21

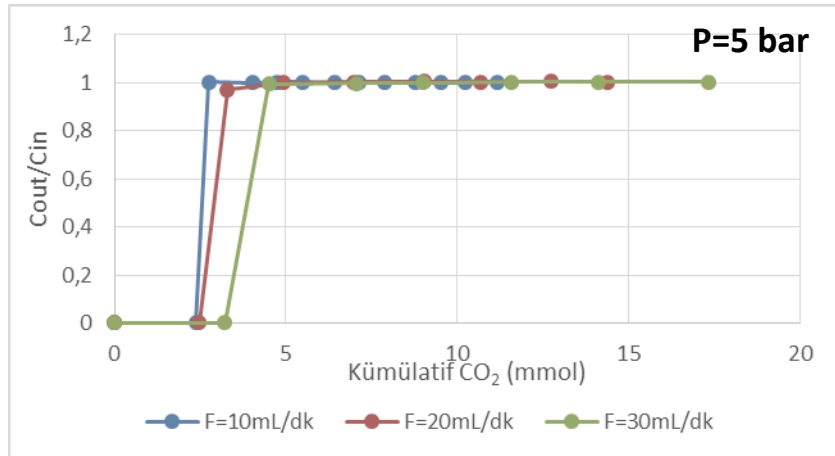
❖ Cu-TPA Üzerinde CO₂/CH₄ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

Ek2 (Şekil 4.3.20)' den CO₂/CH₄ gaz karışımındaki her iki gazın adsorban dolgu kolon tarafından adsorplandığı görülmektedir. Ek2 (Şekil 4.3.21, 4.3.22 ve 4.3.23)' de farklı kolon basınçlarında elde edilen CO₂ salınım eğrileri verilmiştir. Her bir sabit akış hızında, basıncın artması CO₂' nin kolondan çıkış süresini uzatmaktadır. Ek2 (Şekil 4.3.24)' de ise 20mL/dk hızındaki CO₂/CH₄ karışımının farklı kolon basınçlarındaki CO₂ ve CH₄ salınım eğrileri verilmiştir. CO₂/H₂, CO/H₂ sistemlerine ait adsorpsiyon eğrilerinden farklı olarak, CO₂/CH₄ sisteminde CH₄ eğrilerinin yığılma alanı (roll-up area) oluşturduğu gözlenir. Bu durum bir süreliğine, kolon çıkışındaki CH₄ akışının giriş karışımındaki CH₄ akışını geçmesinden kaynaklanır. CH₄' ün adsorplanmasıyla adsorban CH₄'e doymaktadır ancak CO₂' in daha güçlü bir şekilde adsorplanmaya başlamasıyla CH₄ adsorban yüzeyinden salınarak yığılma alanı oluşturur. Yığılma alanı ve kolondan salınım süreleri basıncın artışıyla artmaktadır. Şekil 4.3.5' de verilen 5 bar kolon basıncında CO₂ adsorpsiyon eğrilerinde, yüksek CO₂/CH₄ akış hızlarında kolon dinamiği birbirine benzerdir ve düşük akış hızında CO₂' nin kolonu terk etme süresi artmaktadır. Ancak partikül dışı direncin önemli olduğu kümülatif salıverme eğrilerinden de görülmektedir (Şekil 4.3.6).

Ek2 (Şekil 4.3.25)' de helyum süpürücü gazı geçirilerek elde edilen CO₂ ve CH₄ desorpsiyon eğrilerine göre, CO₂ gazı CH₄ gazına göre kolondan çok daha erken süpürülmüştür. CO₂ kolonu tamamen terk ettikten sonra CH₄ fraksiyonunda düşme gözlenir.



Şekil 4.3.5. Cu-TPA ile doldurulan kolonda zaman bağlı CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/CH₄ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.6. Cu-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/CH₄ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)

Tablo 4.3.12' den görüldüğü gibi sabit CO₂/CH₄ akış hızlarında, kolon basıncının yükselmesiyle CO₂'nin kolonu terk etme süresi ve adsorplanan miktar artarken, sabit basınçta akış hızının artırılması bu süreyi azaltır. Ek2 (Şekil 4.3.26)' de görüldüğü gibi sabit basınçlı kolonda CO₂/CH₄ akış hızı arttıkça adsorplanan CO₂ miktarı artar.

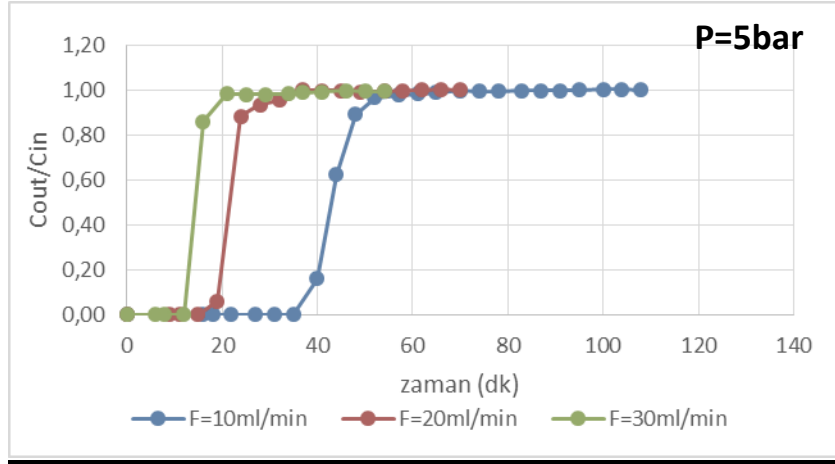
Tablo 4.3.12. Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO₂/CH₄ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO₂ miktarları (q_{ads}).

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA)
10	1	2	6	12	4,00	0,17
	5	13	15	34	14,00	0,57
	10	27	55	63	28,93	1,19
20	1	2	11	4	4,04	0,40
	5	6	12	21	7,27	0,68
	10	12	31	30	14,36	1,35
30	1	2	6	4	4,00	0,63
	5	5	7	8	6,00	0,90
	10	10	20	21	11,19	1,66

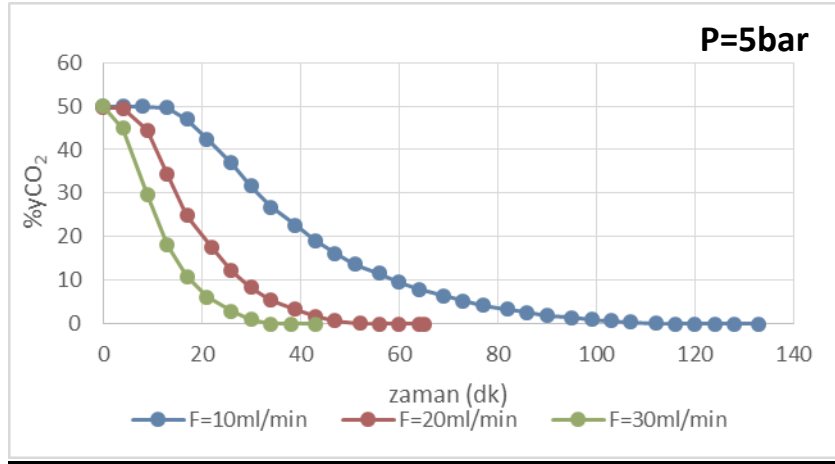
Ti-TPA Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları

❖ Ti-TPA Üzerinde CO₂/H₂ Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

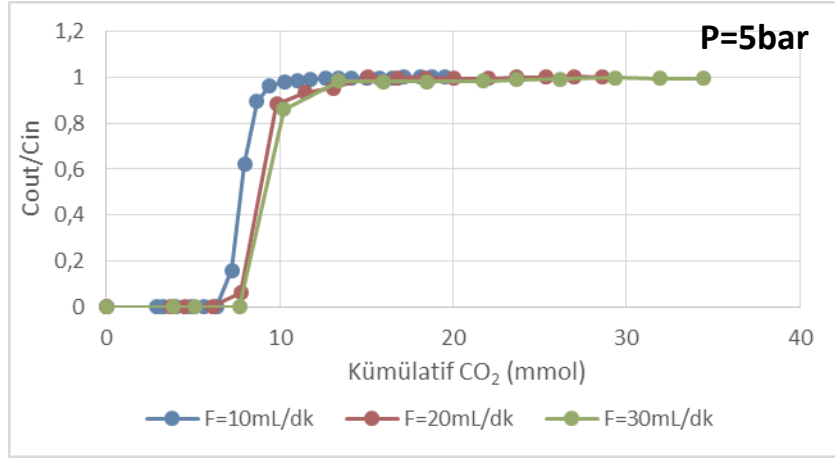
Ek2 (Şekil 4.3.27)' den görüldüğü gibi Ti-TPA ile doldurulan kolona beslenen CO₂/H₂ gaz karışımından sadece CO₂ gazının adsorban tarafından tutulur. Ek2 (Şekil 4.3.28', Şekil 4.3.29 ve 4.3.30)' de artan akış hızı ile basıncın etkisinin arttığı görülmektedir. Şekil 4.3.7 ve 4.3.3.8' de 5 bar kolon basıncında sırası ile CO₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri bulunmaktadır. Düşük CO₂/H₂ akış hızlarında CO₂' nin Ti-TPA tarafından tutunma ve doyumluğa ulaşma süresi ve düşük helyum hızlarında CO₂' nin kolondan süpürülme süresi artmaktadır.



Şekil 4.3.7. Ti-TPA ile doldurulan kolonda zaman bağılı CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.8. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ desorpsiyon eğrilerine beslenen helyum akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.9. Ti-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)

Farklı akış hızlarının ve farklı kolon basınçlarının Ti-TPA dolu kolon dinamiği üzerindeki etkisi Tablo 4.3.13' de yer almıştır. Sabit CO₂/H₂ akış hızında basıncın artmasıyla CO₂' nin kolondan ilk salınım anı ($t_{breakthrough}$) ve Ti-TPA' nın doyumluğa ulaşma süresinin (t_{ads}) uzadığı; sonuç olarak adsorplanan CO₂ miktarının arttığı görülmüştür. Kolon basıncının sabit tutulup, beslenen CO₂/H₂ karışımının akış hızının artırılması bu sürelerin kısılmasını sağlamıştır. Ti-TPA tarafından adsorplanan en yüksek CO₂ miktarına (5.21 mmolCO₂/gTi-TPA) 30mL/dk akış hızındaki CO₂/H₂ karışımında ve 10 bar kolon basıncında ulaşılmıştır. Ayrıca, Tablo 4.3.13' de CO₂/H₂ karışımının Ti-TPA ve Cu-TPA adsorbanları üzerindeki adsorpsiyon çalışmalarının karşılaştırılması verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere Ti-TPA dolu kolonda CO₂' nin kolonu terk etme süreleri Cu-TPA dolu kolona göre daha uzundur. Ti-TPA' nın ortalama gözenek boyutunun Cu-TPA den daha küçük olması CO₂ molekülünün gözeneklere giriş ve çıkış sürelerinin Cu-TPA' ya göre daha uzun olmasına neden olur. Ek2 (Şekil 4.3.31)' den görüleceği gibi, 20 mL/dk ve 30 mL/dk akış hızlarında Ti-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarları birbirine çok yakındır

Tablo 4.3.13. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO₂/H₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ve bu sürelerin Cu-TPA ile doldurulan kolondan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Ti-TPA üzerinde CO ₂ /H ₂ Karışımı Adsorpsiyon Çalışması					Cu-TPA üzerinde CO ₂ /H ₂ Karışımı Adsorpsiyon Çalışması				
	Basınç (bar)	* t_{br} (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	Basınç (bar)	* t_{br} (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)
10	1	11	23	34	13,9	1	2	19	8	5,3
	5	35	70	116	44,6	5	10	25	34	13,5
	10	65	104	257	83,8	10	25	57	56	28,3
20	1	6	23	21	8,9	1	2	11	5	4,6
	5	15	37	56	22,3	5	7	17	17	8,6
	10	34	64	100	39,9	10	14	29	30	17,0
30	1	2	15	17	5,9	1	2	11	8	4,3
	5	12	41	38	14,5	5	5	11	9	6,1
	10	16	46	69	25,9	10	9	24	21	11,2

* t_{br} ($t_{breakthrough}$)

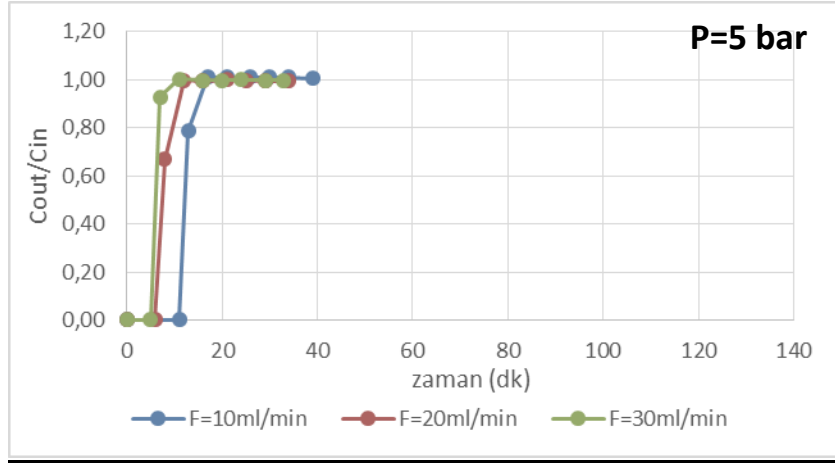
Tablo 4.3.14' de proje kapsamında sentezlenen Ti-TPA ve Cu-TPA yapıları üzerinden CO₂/H₂ karışımının geçirilmesiyle, bu adsorbanlar tarafından tutunan CO₂ miktarları karşılaştırılmaktadır: Her kolon basıncında ve CO₂/H₂ akış hızında Ti-TPA' nın adsorpladığı CO₂ miktarının Cu-TPA' dan çok daha fazla olduğu gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen MOF' ların farklı yapısal özelliklere sahip olmasından kaynaklanır. Bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini belirleyen en önemli etkenlerden biri olan yüzey alanı düşünüldüğünde; sentezlenen Ti-TPA yapısının yüzey alanının (S_{BET}) 1237m²/g iken, Cu-TPA' nın 530 m²/g olduğu görülür.

Tablo 4.3.14. Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO₂/H₂ besleme hızında adsorplanan CO₂ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

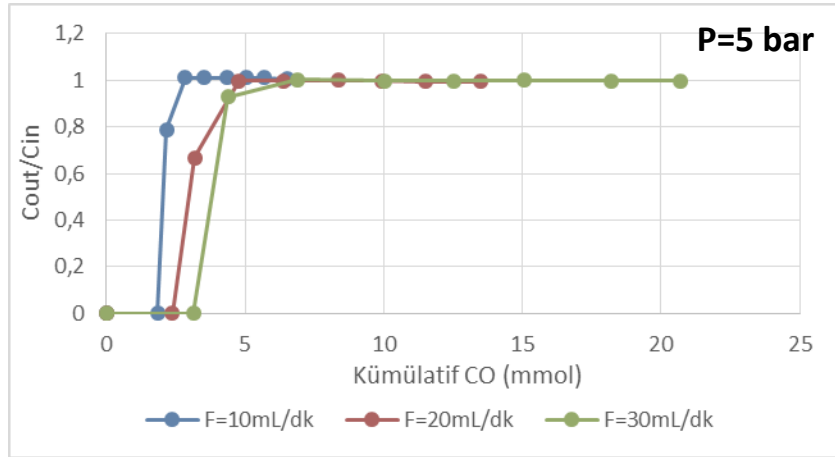
Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	Ti-TPA (1)	Cu-TPA (2)	q _{CO₂, TiTPA} /q _{CO₂, CuTPA}
		q _{ads} (mmolCO ₂ /gTi-TPA)	q _{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA)	
10	1	0,80	0,22	3,56
	5	2,54	0,53	4,76
	10	4,68	1,13	4,15
20	1	1,17	0,46	2,56
	5	2,88	0,81	3,58
	10	5,14	1,60	3,20
30	1	1,24	0,67	1,84
	5	2,94	0,91	3,24
	10	5,21	1,65	3,15

❖ Ti-TPA Üzerinde CO/H₂ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

Ti-TPA üzerinde yapılan CO₂/H₂ karışımı adsorpsiyon çalışmalarında olduğu gibi, Ti-TPA'nın hidrojeni adsorplamadığı Ek2 (Şekil 4.3.34)' de görülmektedir. CO/H₂ akış hızının artmasıyla farklı kolon basınçlarında elde edilen CO salınım eğrilerinin birbirine yaklaştığı ve CO'nun kolondan salınım süresinin kısaldığı gözlenmiştir (Ek2-Şekil 4.3.35, 4.3.36 ve 4.3.37). Şekil 4.3.38' da ise 5 barlık kolon basıncında farklı CO/H₂ akış hızlarındaki CO salınım eğrileri bulunmaktadır.



Şekil 4.3.10. Ti -TPA ile doldurulan kolonda zaman bağı CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.11. Ti -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)

Tablo 4.3.15' de Ti-TPA ile doldurulmuş kolonda farklı CO/H₂ karışım hızlarının ve farklı kolon basınçlarının adsorpsiyon dinamiğine olan etkileri verilmiştir. Sabit akış hızında basıncın artması CO' nun kolondan salınma süresini, desorplanma süresini (t_{des}) ve kolon içinde geçirdiği ortalama süreyi (Z_a) arttırmıştır. Sabit basınçlarda ise artan akış hızının kolon dinamiğine etkisi ise sözü edilen sürelerin kısaltılmasıyla gözlenmiştir. Ek2 (Şekil 4.3.39)' de adsorplanan CO miktarının artan akış hızı ve basınç ile arttığı görülmektedir.

Tablo 4.3.15. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO/H₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{\text{breakthrough}}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO miktarları (q_{ads}).

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basıncı (bar)	$t_{\text{breakthrough}}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO/gTi-TPA)
10	1	2	6	39	4,00	0,20
	5	11	17	60	12,6	0,56
	10	27	55	77	30,3	1,41
20	1	2	19	26	5,4	0,69
	5	6	12	30	8,0	0,91
	10	14	25	34	16,0	1,81
30	1	2	11	17	4,9	0,98
	5	5	11	21	6,2	1,15
	10	9	20	21	10,6	1,90

Tablo 4.3.16' da ise Ti-TPA ve Cu-TPA tarafından adsorplanan CO miktarlarının kıyaslaması verilmiştir. Her bir CO/H₂ akış hızında ve her kolon basıncında Ti-TPA Cu-TPA' ya göre daha fazla CO tutmuştur. Bu durum CO₂/H₂ karışımı adsorpsiyon çalışmalarında da bahsedildiği gibi (Tablo 4.3.13) Ti-TPA' nın yüzey alanının daha büyük olmasıyla doğrudan ilişkilidir. Tablo 4.3.17' da ise farklı CO/H₂ ve CO₂/H₂ akış hızlarında ve kolon basınçlarında Ti-TPA' nın CO ve CO₂ tutma kapasiteleri kıyaslanmaktadır. Her akış hızında ve her basınçta Ti-TPA' nın CO₂' ye olan seçiciliği ve dolayısıyla CO₂ tutma kapasitesi CO' ya göre daha fazladır. En yüksek seçicilik katsayısı 10mL/dk akış hızında ve 5 bar' da 4.5 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3.16. Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO/H₂ besleme hızında adsorplanan CO miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

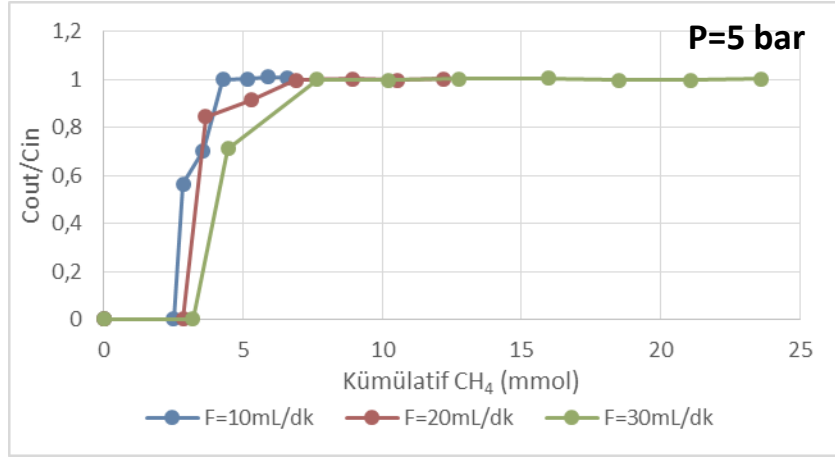
Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	Ti-TPA (1)	Cu-TPA (2)	$q_{CO,TiTPA}/q_{CO,CuTPA}$
		q_{ads} (mmolCO/gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gCu-TPA)	
10	1	0,20	0,19	1,05
	5	0,56	0,47	1,19
	10	1,41	1,09	1,29
20	1	0,69	0,43	1,60
	5	0,91	0,67	1,36
	10	1,81	1,31	1,38
30	1	0,98	0,63	1,56
	5	1,15	0,76	1,51
	10	1,90	1,46	1,30

Tablo 4.3.17. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı akış hızında adsorplanan CO ve CO₂ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	q_{ads} (mmolCO/gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gTi-TPA)	Seçicilik ($S_{CO_2/CO}$)
		(2)	(1)	
10	1	0,20	0,80	4,0
	5	0,56	2,54	4,5
	10	1,41	4,68	3,3
20	1	0,69	1,17	1,7
	5	0,91	2,88	3,2
	10	1,81	5,14	2,8
30	1	0,98	1,24	1,3
	5	1,15	2,94	2,6
	10	1,90	5,21	2,7

❖ Ti-TPA Üzerinde CH₄/H₂ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

CO₂/H₂ ve CO/H₂ ikili gaz sistemlerinde gözlemlendiği gibi eş molar CH₄/H₂ karışımında da hidrojenin Ti-TPA tarafından tutunmamaktadır. Ek2 (Şekil 4.3.40, Şekil 4.3.41, 4.3.42)' de farklı CH₄/H₂ akış hızlarında kolonun 1 bar, 5 bar ve 10 bar' a basınçlandırılmasıyla elde edilen CH₄ salınım eğrileri bulunmaktadır.



Şekil 4.3.12. Ti -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CH₄ salınımı eğrilerine beslenen CH₄/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)

Tablo 4.3.18' de 1 bar, 5 bar ve 10bar' a basınçlandırılmış Ti-TPA dolgu kolona farklı akış hızlarındaki CH₄/H₂ karışımının beslenmesiyle elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerine ait zamanlar ile adsorplanan CH₄ miktarları verilmiştir. Sabit akış hızında kolon basıncının yükseltilmesi CH₄ salınım sürelerini ve adsorplanan CH₄ miktarını arttırmıştır. Sabit kolon basıncında ise akış hızının artırılması salınım sürelerini kısaltırken, Ti-TPA tarafından tutunan CH₄ miktarının yükselmesine neden olmuştur. Tablo 4.3.19' de ise sentezlenen Ti-TPA yapısının CO₂' nin CH₄ üzerindeki seçicilik katsayıları (S_{1/2}) ile CH₄' ün CO üzerindeki (S_{2/3}) seçicilik katsayıları verilmiştir. Ti-TPA kolonuna CO₂/H₂ karışımı ve CH₄/H₂ beslendiği her koşulda, adsorplanan CO₂ miktarı CH₄ miktarından daha fazla olduğu ve en yüksek seçiciliğin 10mL/dk akış hızında ve 5 bar' da 2.9 olarak elde edildiği görülmektedir. Ti-TPA MOF yapısının CH₄' ün seçiciliği ise her akış hızı ve basınçta CO' dan daha fazla olduğu ve en yüksek CH₄ seçiciliğine yine 10mL/dk akış hızında ve 5 bar' da (1.6) ulaşıldığı bulunmuştur.

Tablo 4.3.18. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CH₄/H₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CH₄ miktarları (q_{ads}).

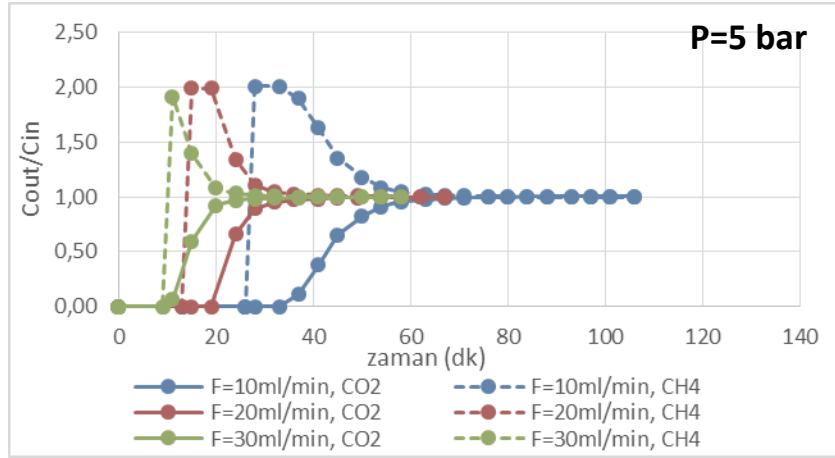
Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCH ₄ /gTi-TPA)
10	1	2	15	34	5,28	0,28
	5	14	24	51	17,52	0,89
	10	34	66	99	39,81	2,06
20	1	2	10	13	6,62	0,87
	5	7	17	26	8,81	1,04
	10	17	36	30	22,01	2,68
30	1	2	7	9	4,50	0,93
	5	5	12	17	7,02	1,34
	10	12	35	26	15,29	2,95

Tablo 4.3.19. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH₄/H₂, CO₂/H₂ ve CO/H₂ beslemesiyle adsorplanan CH₄ ve CO₂ ve CO miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

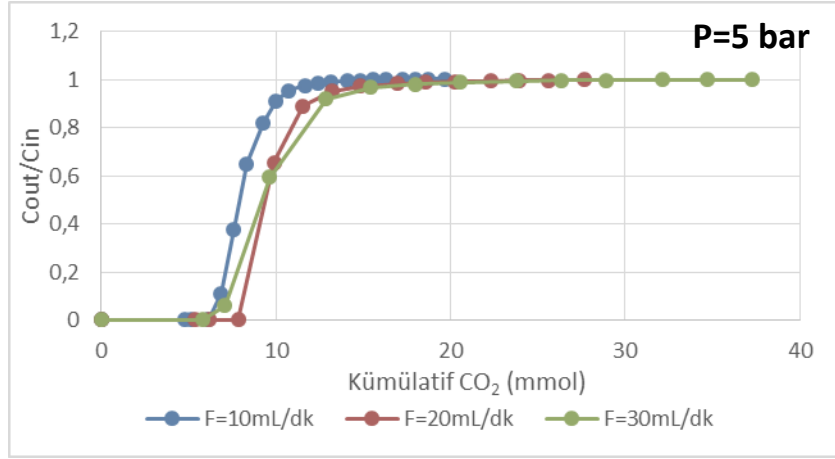
Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	q_{ads} (mmolCH ₄ /gTi-TPA) (2)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gTi-TPA) (1)	q_{ads} (mmolCO/gTi-TPA) (3)	Seçicilik (S_{CO_2/CH_4})	Seçicilik ($S_{CH_4/CO}$)
10	1	0,28	0,80	0,20	2,8	1,4
	5	0,89	2,54	0,56	2,9	1,6
	10	2,06	4,68	1,41	2,3	1,5
20	1	0,87	1,17	0,69	1,4	1,3
	5	1,04	2,88	0,91	2,8	1,1
	10	2,68	5,14	1,81	1,9	1,5
30	1	0,93	1,24	0,98	1,3	0,9
	5	1,34	2,94	1,15	2,2	1,2
	10	2,95	5,21	1,90	1,8	1,6

❖ Ti-TPA Üzerinde CO₂/CH₄ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

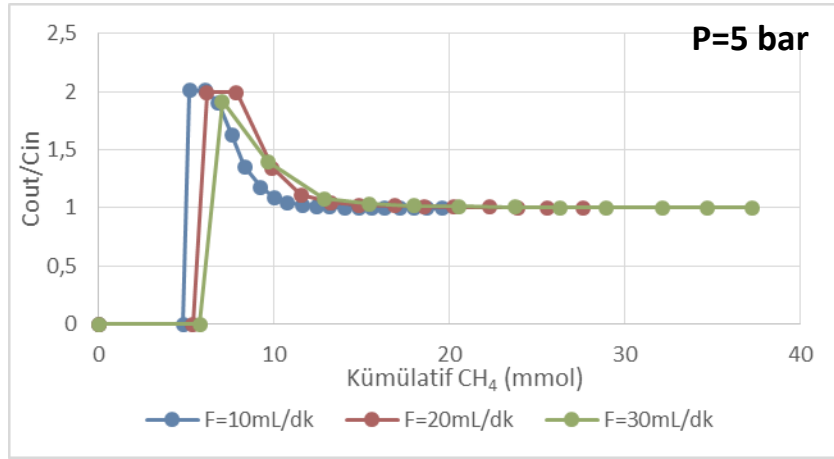
Ti-TPA ile doldurulan kolona eş molar CO₂/CH₄ karışımının gönderilmesiyle kolon çıkışında elde edilen CO₂ ve CH₄ mol fraksiyonlarının zamana bağlı değişimi (Ek2-Şekil 4.3.44) de yer almaktadır. Ek2 (Şekil 4.3.45, 4.3.46 ve 4.3.47)' de CO₂/CH₄ düşük akış hızlarında (10mL/dk) kolon dinamiğinin yüksek akış hızlarındaki dinamiklerden daha farklı olduğunu göstermektedir. Akış hızının artışı farklı basınçlarda elde edilen CO₂ salınım eğrilerinin birbirine yaklaşmasına ve CO₂ salınım süresinin azalmasına neden olur. Şekil 4.3.13' da 5 bar' lık kolon basınca alınan CO₂ ve CH₄ salınım eğrileri gösterilmektedir. Sabit kolon basıncında (5 bar) CO₂/CH₄ akış hızının 10mL/dk' ya düşürülmesi CH₄ bileşenine ait yığılma alanının (Şekil 4.3.24' de olduğu gibi) büyümesine ve adsorplanan CH₄ miktarının yükselmesine sebep olmaktadır. Aynı zamanda düşük akış hızında CO₂' nin kolondan ayrılma süresi de uzayarak, Ti-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarının arttığı sonucuna ulaşılır.



Şekil 4.3.13. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ ve CH₄ salınım eğrilerine beslenen CO₂/CH₄ gaz karışımı hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar, düz çizgi –CO₂ fraksiyonu, kesikli çizgi--CH₄ fraksiyonu)



Şekil 4.3.14. Ti -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/CH₄ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.15. Ti -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/CH₄ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)

Tablo 4.3.20' de Ti-TPA dolgulı kolonda CO₂/CH₄ karışımı üzerinde yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon çalışmalarının sonuçları gösterilmiştir. Sabit basınçta akış hızının artması CO₂ salınım ve adsorpsiyon/desorpsiyon sürelerini kısaltırken; sabit akışta kolon basıncının artması bu sürelerin uzamasına neden olmaktadır. Ek2 (Şekil 4.3.49)' den görüleceği gibi, diğer karışımlarda olduğu gibi akış hızlarındaki basınçtaki artış adsorplanan miktarda artışa neden olmaktadır.

Tablo 4.3.20. Ti-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO₂/CH₄ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO₂ miktarları (q_{ads}).

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO₂/gTi-TPA)
10	1	11	41	43	14,16	0,84
	5	33	76	125	44,14	2,57
	10	58	148	311	79,95	4,57
20	1	6	49	22	10,05	1,18
	5	19	54	60	23,98	3,15
	10	26	66	116	39,06	5,07
30	1	2	41	21	8,79	1,85
	5	9	45	51	17,98	3,70
	10	18	68	73	26,00	5,28

Tablo 4.3.21' de CO₂/CH₄ ikili gaz sisteminin farklı basınçlardaki Ti-TPA ve Cu-TPA dolgulu kolonlara farklı akış hızlarında beslenmesiyle elde edilen adsorplanan CO₂ miktarları ve bu adsorbanların CO₂' ye olan seçicilik katsayıları verilmiştir. Her akış hızı ve her basınç değerinde Ti-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarı Cu-TPA' ya göre daha yüksek olup, Ti-TPA' nın Cu-TPA' ya göre en yüksek CO₂ seçiciliği düşük akış hızında (10mL/dk) ve düşük basınçta (1 bar) 4.9 olarak bulunmuştur.

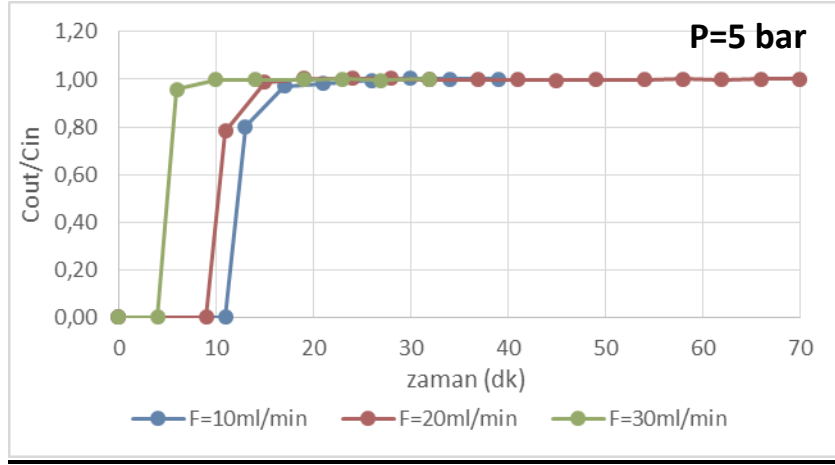
Tablo 4.3.21. Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO₂/CH₄ besleme hızında adsorplanan CO₂ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	Ti-TPA (1)	Cu-TPA (2)	q _{CO₂,TiTPA} /q _{CO₂,CuTPA}
		q _{ads} (mmolCO ₂ /gTi-TPA)	q _{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA)	
10	1	0,84	0,17	4,9
	5	2,57	0,57	4,5
	10	4,57	1,19	3,8
20	1	1,18	0,40	3,0
	5	3,15	0,68	4,6
	10	5,07	1,35	3,8
30	1	1,85	0,63	2,9
	5	3,70	0,90	4,1
	10	5,28	1,66	3,2

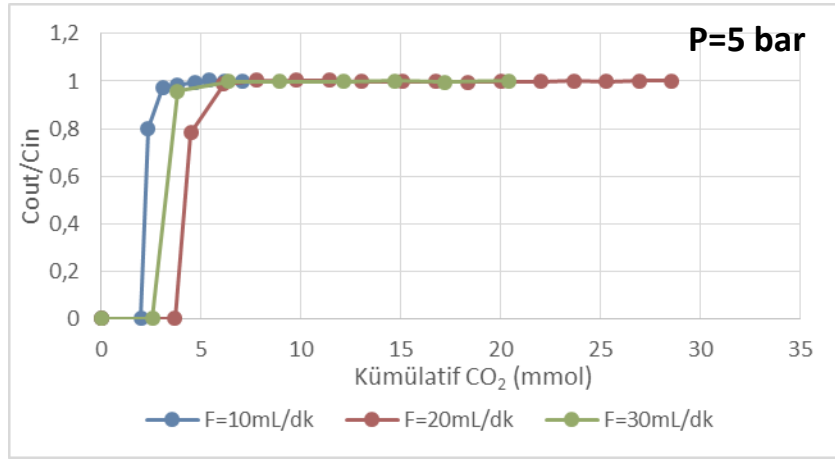
Zn-TPA Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları

❖ Zn-TPA Üzerinde CO₂/H₂ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

Diğer sorbentlerde olduğu gibi Zn-TPA ile doldurulan kolon tarafından H₂ gazı adsorplanmamaktadır (Ek2-Şekil 4.3.50). Farklı akış hızlarının ve farklı basınçların kolon dinamiğine etkisini incelemek amacıyla CO₂ salınım eğrileri Ek2 (Şekil 4.3.51, Şekil 4.3.52 ve Şekil 4.3.53)' de yer alır. Sabit akış hızında, kolon basıncının yükseltilmesi CO₂' nin kolon içinde kalma süresini uzatıp kolondan salınım süresini arttırır. Şekil 4.3.16' den de görüleceği üzere, sabit kolon basıncında akış hızının yükseltilmesiyle CO₂' nin salınım süresi azalır.



Şekil 4.3.16. Zn -TPA ile doldurulan kolonda zaman bağılı CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.17. Zn -TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)

Tablo 4.3.22' te CO₂' nin kolondan salınmaya başladığı ilk an ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyonun tamamlanıp dengeye ulaşılan süre (t_{ads}), CO₂' nin kolondan tamamen sürülmesi esansında geçen zaman (t_{des}) ve sentezlenen Zn-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarları verilmiştir. Sabit basınçta akış hızının artırılmasıyla bahsedilen süreler kısalırken; sabit akış hızında kolon basıncının yükseltilmesi bu süreleri uzatmaktadır. Zn-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarları diğer sorbentlerde olduğu gibi basıncın ve akış hızının artması ile artmaktadır (Ek2-Şekil 4.3.55)

Tablo 4.3.22. Zn-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO₂/H₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO₂ miktarları (q_{ads})

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gZn-TPA)
10	1	0	11	8	3,4	0,18
	5	11	26	38	12,8	0,64
	10	22	41	60	23,9	1,16
20	1	0	11	4	1,6	0,19
	5	9	19	17	10,7	1,33
	10	14	25	30	15,3	1,82
30	1	0	6	4	1,1	0,20
	5	4	10	13	9,1	1,81
	10	10	21	22	11,2	2,13

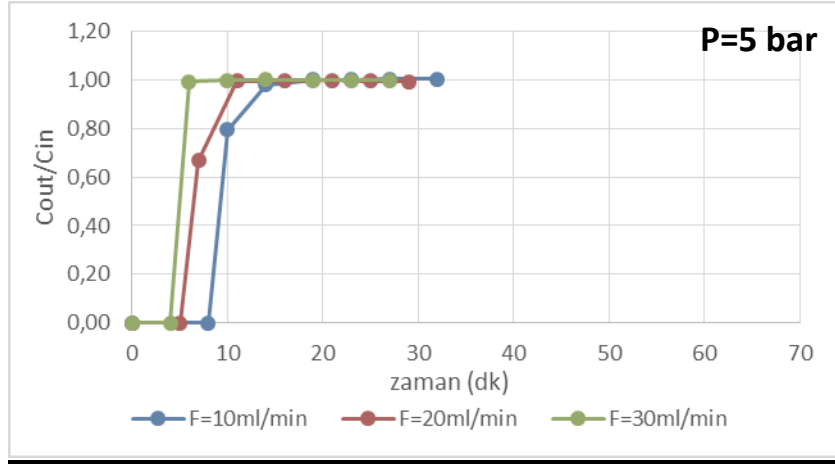
Tablo 4.3.23' de, sentezlenen Zn-TPA, Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonlar üzerinden CO₂/H₂ gaz karışımının geçirilmesiyle bulunan, MOF yapıları tarafından adsorplanan CO₂ miktarları ve bu adsorbanların CO₂ üzerindeki seçicilikleri verilmiştir. Çalışılan bütün basınç değerleri ve CO₂/H₂ akış hızlarında Ti-TPA' nın Zn-TPA' ya göre CO₂ tutma performansının ($q_{CO_2, TiTPA}/q_{CO_2, ZnTPA}$) çok daha fazla olduğu görülmüştür. Yüksek basınçlarda (5 bar ve 10 bar) ise Zn-TPA' nın Cu-TPA' ya göre CO₂ üzerindeki seçiciliğinin artması ($q_{CO_2, ZnTPA}/q_{CO_2, CuTPA} > 1$), basıncın adsorbanların seçicilik katsayıları üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu gösterir.

Tablo 4.3.23. Zn-TPA, Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonlarda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO₂/H₂ besleme hızında adsorplanan CO₂ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

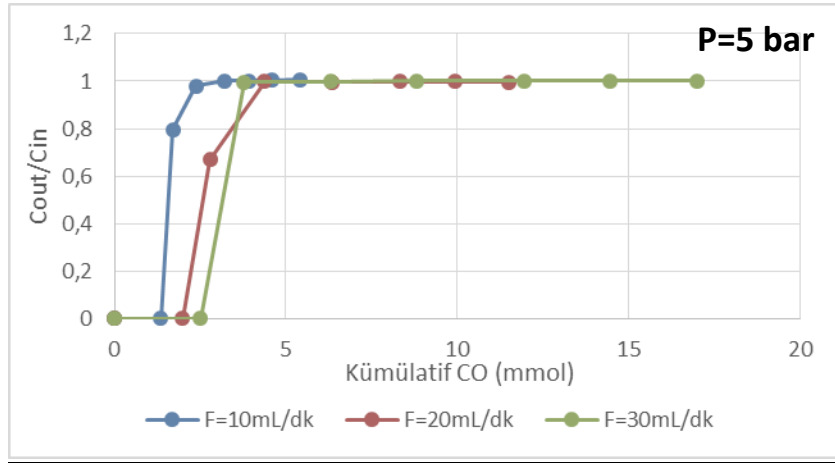
Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basıncı (bar)	Zn-TPA (2)	Ti-TPA (1)	Cu-TPA (3)	q _{CO₂,TiTPA} /q _{CO₂,ZnTPA}	q _{CO₂,ZnTPA} /q _{CO₂,CuTPA}
		q _{ads} (mmolCO ₂ /gZn-TPA)	q _{ads} (mmolCO ₂ /gTi-TPA)	q _{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA)		
10	1	0,18	0,80	0,22	4,4	0,8
	5	0,64	2,54	0,53	4,0	1,2
	10	1,16	4,68	1,13	4,0	1,0
20	1	0,19	1,17	0,46	6,2	0,4
	5	1,33	2,88	0,81	2,2	1,6
	10	1,82	5,14	1,60	2,8	1,1
30	1	0,20	1,24	0,67	6,2	0,3
	5	1,81	2,94	0,91	1,6	2,0
	10	2,13	5,21	1,65	2,4	1,3

❖ **Zn-TPA Üzerinde CO/H₂ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları**

CO/H₂ karışımının kolona beslenmesiyle kolon H₂ gazının tutunmadığı (Ek2-Şekil 4.3.56) akış hızları ve kolon basınçları arttıkça CO adsorpsiyonu artmaktadır (Ek2-Şekil 4.3.57, 4.3.58, 4.3.59). Akış hızına bağlı olarak 5 bar basınçta salıverme eğrileri ise Şekil 4.3. 18 'da verilmektedir.



Şekil 4.3.18. Zn-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.19. Zn-TPA ile doldurulan kolonda kümülatif CO salınımı eğrilerine beslenen CO/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)

Tablo 4.3.24' de sentezlenen Zn-TPA ile doldurulmuş üç farklı basınçta çalışılmış kolona üç farklı akış hızındaki CO/H₂ karışımının beslenmesiyle elde edilmiş adsorpsiyon süreleri ve helyum süpürücü gazının beslenmesiyle ulaşılmış desorpsiyon süreleri verilmiştir. Sabit basınçta CO/H₂ akış hızının artırılması adsorpsiyon süresini kısaltıp, adsorplanan CO miktarını artırırken; sabit akış hızında basıncın yükseltilmesi bu süreleri uzatırken adsorplanan CO miktarını yükselttiği gözlenmiştir. Zn-TPA tarafından tutunan en yüksek CO miktarına (1.86 mmolCO/gZn-TPA) 10 bar'

da ve 30 mL/dk CO/H₂ karışım hızında ulaşılmıştır. Ek2 Şekil 4.3.60' de ise adsorpsiyon izotermi verilmiştir ve adsorplanan CO miktarının düşük basınç ve akış hızında birbirlerine yakın olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.3.24. Zn-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO/H₂ besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO miktarları (q_{ads})

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO/gZn-TPA)
10	1	0	6	39	1,93	0,08
	5	8	19	52	9,69	0,42
	10	27	38	69	28,45	1,35
20	1	0	11	22	1,43	0,16
	5	5	11	30	6,99	0,80
	10	13	19	34	14,12	1,61
30	1	0	2	13	1,38	0,26
	5	4	6	17	5,00	0,92
	10	9	15	21	10,09	1,86

Tablo 4.3.25' de ise sentezlenen Zn-TPA, Ti-TPA ve Cu-TPA dolu kolonlar üzerinden CO/H₂ karışımının gönderilmesiyle farklı akış hızları ve basınçlarda adsorplanan CO miktarları ve bahsi geçen adsorbanların CO üzerindeki seçicilik katsayıları verilmiştir. Bu tabloya göre, Ti-TPA'nın CO üzerindeki seçiciliği Zn-TPA'ya göre ($q_{CO,TiTPA}/q_{CO,ZnTPA}$) her akış hızında ve 1 bar basınçta yüksek iken, Zn-TPA'nın Cu-TPA'ya göre CO üzerindeki seçiciliği ($q_{CO,ZnTPA}/q_{CO,CuTPA}$) 10 bar basınçlarda yüksek olduğu arttığı görülmüştür.

Tablo 4.3.25. Zn-TPA, Ti-TPA ve Cu-TPA ile doldurulan kolonda üç farklı kolon basıncı ve üç farklı CO/H₂ besleme hızında adsorplanan CO miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınc (bar)	Zn-TPA (2)	Ti-TPA (1)	Cu-TPA (3)	$q_{CO,TiTPA}/q_{CO,ZnTPA}$	$q_{CO,ZnTPA}/q_{CO,CuTPA}$
		q_{ads} (mmolCO/gZn-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gCu-TPA)		
10	1	0,08	0,2	0,19	2,5	0,4
	5	0,42	0,56	0,47	1,3	0,9
	10	1,35	1,41	1,09	1,0	1,2
20	1	0,16	0,69	0,43	4,3	0,4
	5	0,80	0,91	0,67	1,1	1,2
	10	1,61	1,81	1,31	1,1	1,2
30	1	0,26	0,98	0,63	3,8	0,4
	5	0,92	1,15	0,76	1,3	1,2
	10	1,86	1,9	1,46	1,0	1,3

❖ **Zn-TPA Üzerinde CH₄/H₂ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları**

Zn-TPA dolgulu kolon sadece CH₄ bileşenini adsorpmaktadır (Ek2-Şekil 4.3.61). 5 bar' da çalıştırılan dolgulu kolonda CH₄'u adsorplama ve desorplama özellikleri Tablo 4.3.26 ' da verilmiştir. Zn-TPA tarafından adsorplanan CH₄ miktarı 0.97 mmol CH₄/gZn-TPA olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3.26. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH₄/H₂ beslemesiyle elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CH₄ miktarı (q_{ads})

Toplam Akış Hızı= 20 mL/dk Basınç= 5 bar	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmol CH ₄ /gZn-TPA)
		6	15	13	8,2

Tablo 4.3.27' de sentezlenen Zn-TPA' nın kolona doldurulması ve kolon basıncının 5 bar' a yükseltılarak 20mL/dk hızında CH₄/H₂, CO₂/H₂ ve CO/H₂ karışımlarının gönderilmesiyle tutunan CH₄, CO₂ ve CO değerleri ve Zn-TPA' nın bu bileşenler üzerindeki seçicilik katsayıları verilmiştir. Zn-TPA' nın en yüksek seçiciliği CO₂/H₂ karışımına karşı olup 1.4 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.3.27. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH₄/H₂, CO₂/H₂ ve CO/H₂ beslemesiyle adsorplanan CH₄ ve CO₂ ve CO miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

q_{ads} (mmolCH ₄ /gZn-TPA) (2)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gZn-TPA) (1)	q_{ads} (mmolCO/gZn-TPA) (3)	Seçicilik (S_{CO_2/CH_4})	Seçicilik ($S_{CH_4/CO}$)
0,97	1,33	0,80	1,4	1,2

❖ Zn-TPA Üzerinde CO₂/CH₄ İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları

Zn-TPA yüklü 5bar basınca yükseltilmiş kolona 20mL/dk akış hızındaki eş molar CO₂/CH₄ ikili gaz karışımının gönderilmesiyle elde edilen kolon çıkışındaki CO₂ ve CH₄ mol fraksiyonlarının zamanla değişimi Ek2 (Şekil 4.3.62)' de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere hem CO₂ hem de CH₄ bileşeni Zn-TPA tarafından tutulur. Gaz karışımının adsorpsiyon ve desorpsiyon sonuçları Tablo 4.3.28' de verilmiştir.

Tablo 4.3.28. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar'a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO₂/CH₄ beslemesiyle elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO₂ (q_{ads})

Toplam Akış Hızı= 20 mL/dk Basınç= 5 bar	$t_{breakthrough}$	t_{ads}	t_{des}	Z_a	q_{ads}
	(dk)	(dk)	(dk)	(dk)	(mmolCO ₂ /gZn-TPA)
	13	19	21	8,1	0,98

Tablo 4.3.29' da ise Zn-TPA dolgulı kolonunun 5 bar basınca çıkarılması ve 20mL/dk akış hızındaki CO₂/H₂ ve CO₂/CH₄ gaz karışımlarının ayrı ayrı kolona beslediği durumda Zn-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarları kıyaslanmıştır. Zn-TPA kolonuna 20mL/dk akılında CO₂/H₂ karışımı beslendiğinde tutunan CO₂ miktarı 1.33 mmolCO₂/gZn-TPA iken CO₂/CH₄ karışımı beslendiğinde bu miktarın 0.98 mmolCO₂/gZn-TPA' ya düştüğü görülmüştür. Bunun nedeni ise gaz karışımında bulunan bileşenlerin adsorban yüzeyi ile olan elektrostatik ilişkilerinden kaynaklanır. Liang vd. (2009) çalışmalarında belirttiği gibi, metal organik ağ yapılarının sentez aşamasında uygulanan yıkama/safılaştırma basamağı sayesinde konuk moleküllerin (fazla solvent ve yapıda bulunan diğer safsızlıklar) kristal yapıdan uzaklaşmasıyla birlikte, MOF kristal yapısı açık ve doymamış yükler farklı polarizabilitelere ve farklı kuadropol momentlere sahip gaz bileşenlerine karşı farklı çekimler uygulayarak seçimli adsorpsiyona olanak sağlar. Tablo 4.3.30' da (Agueda vd., 2015) görüldüğü gibi H₂ bileşenin polarizabilitesi ve kuadropol momenti CH₄ bileşenine göre çok daha az olması H₂ bileşenin adsorban yüzeyi ile etkileşiminin ve adsorplanma ihtimalinin CH₄' e göre daha az olmasına sebep olur. Böylece, CO₂/H₂ karışımında CO₂ ile H₂ arasındaki adsorban yüzeyine tutunma rekabeti CO₂/CH₄ karışımındaki CO₂ ile CH₄ arasındaki rekabete göre çok daha az olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, CH₄ molekülünün kinetik çapı CO₂' nin kinetik çapından daha büyük olması; CO₂' nin adsorbanın mikro-gözeneklerine kolayca ulaşmasını engelleyebileceğinden, CO₂/CH₄ karışımının kolona beslenmesi durumunda adsorplanan CO₂ miktarının daha az olacağı kanısına varılabilir.

Tablo 4.3.29. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO₂/CH₄ ve CO₂/H₂ karışımları beslenmesi durumlarında adsorplanan CO₂ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

Toplam Akış Hızı=20 mL/dk Basınç= 5 bar	CO ₂ /CH ₄ Karışımı	CO ₂ /H ₂ Karışımı
	q _{ads} (mmolCO ₂ /gZn-TPA)	q _{ads} (mmolCO ₂ /gZn-TPA)
	0,98	1,33

Tablo 4.3.30. Çalışılan gazların bazı moleküler özellikleri

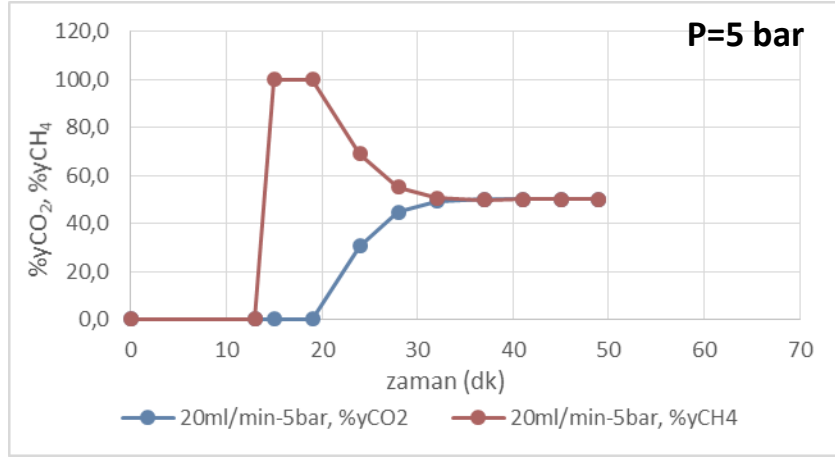
Gaz Bileşen	Gaz Polarizabilitesi (Å ³)	Kuadropol Moment (DebyeÅ)	Kinetik Çap (Å)
H ₂	0.79	0.52	2.9
CH ₄	2.45	0	3.8
CO ₂	2.51	4.28	3.3

Al-TPA Dolgulu Kolonda Adsorpsiyon Çalışmaları

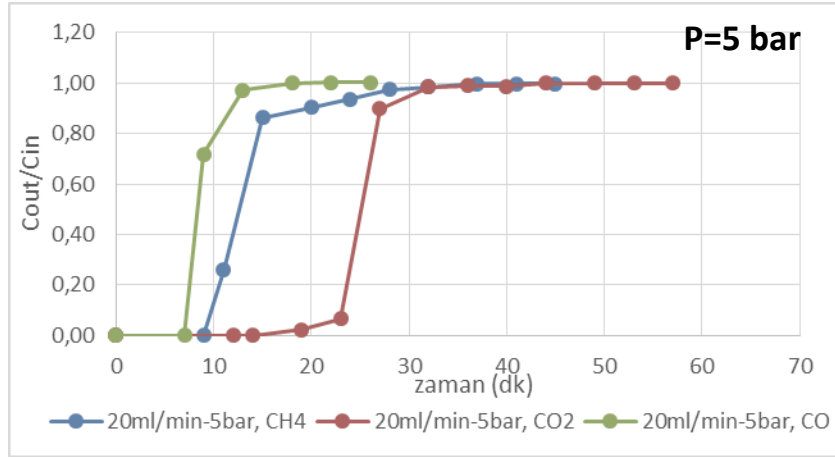
Ek2 (Şekil 4.3.63, 4.3.64 ve 4.3.65)' de sırasıyla CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂ gaz karışımları bileşenlerinin kolon çıkışında okunan mol fraksiyonları verilmiştir. Söz konusu karışımların içeriğindeki H₂ bileşenin Al-TPA tarafından da adsorplanmadığı şekillerden görülmektedir. Ancak, Şekil 4.3.20' de verilen CO₂/CH₄ ikili gaz sistemine ait olan CO₂ ve CH₄' ün zamana bağlı mol fraksiyonları grafiğinde ise hem CO₂' nin hem de CH₄ bileşeninin Al-TPA tarafından adsorplandığı görülebilir. CO₂/CH₄ karışımının kolona beslendiğinde gözlenen bu durum ise sentezlenen diğer bütün MOF yapılarında benzerdir.

Şekil 4.3.21' da ise CH₄/H₂, CO₂/H₂ ve CO/H₂ beslemesiyle elde edilen CH₄ ve CO₂ ve CO salınım eğrileri verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere Al-TPA dolu kolonu ilk terk eden CO/H₂ karışımdaki CO bileşenidir , daha sonra ise CH₄/H₂ karışımındaki CH₄ bileşeni ; kolonu en son CO₂/H₂ karışımdaki CO₂' nin terk ettiği görülür. Adsorplanan gaz miktarı bileşenlerin kolon içinde geçirdikleri zaman (adsorban tarafından tutundukları zaman) ile doğru orantılı olduğundan, kolonu terk etmesi uzun süren bileşenin adsorban tarafından daha fazla tutunması beklenir. Tablo 4.3.31' de görüleceği üzere CO₂/H₂ karışımının kolon beslendiği durumda CO₂ bileşeni kolon içerisinde ortalama olarak diğer bileşenlerden fazla zaman geçirmiştir (Z_a: 25.3 dk) geçirmiştir ve Al-TPA

tarafından en çok tutunan bileşen olmuştur (3.36 mmolCO₂/gAl-TPA). CO₂/CH₄ karışım kolona beslendiği durumda ise adsorplanan CO₂ miktarı CO₂/H₂' nin kolona belendiği durumdan daha azdır (3.20 mmolCO₂/gAl-TPA). Bunun nedeni ise Tablo 4.3.30' da verildiği gibi, CH₄ molekülünün CO₂ ile olan adsorban yüzeyine tutunma rekabetinden kaynaklanır. CO₂/CH₄ karışımında hem CO₂' nin hem de CH₄' ün Al-TPA tarafından tutunması, adsorplanan CO₂ miktarının düşmesine sebep olur.



Şekil 4.3.20. Al-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO₂ ve CH₄ mol fraksiyonları (CO₂/ CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



Şekil 4.3.21. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH₄/H₂, CO₂/H₂ ve CO/H₂ beslemesiyle elde edilen CH₄ ve CO₂ ve CO salınım eğrileri.

Tablo 4.3.31. Al-TPA ile doldurulan kolona ikili gaz (CO₂/H₂, CO/H₂, CH₄/H₂ ve CO₂/CH₄) beslemesiyle elde edilen adsorpsiyon-desorpsiyon verileri

CO ₂ /H ₂				
t _{breakthrough} (dk)	t _{ads} (dk)	t _{des} (dk)	Z _a (dk)	q _{ads} (mmolCO ₂ /gAl-TPA)
14	44	78	25,3	3,36
CO/H ₂				
7	18	30	8,9	1,14
CH ₄ /H ₂				
9	37	26	13,8	1,79
CO ₂ /CH ₄				
19	37	48	24,1	3,20

Tablo 4.3.32 ' de 5 bar' a yükseltilmiş Al-TPA dolgululu kolonuna 20 mL/dk hızında CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂ ikili gaz karışımlarının gönderilmesiyle tutunan CO₂, CO ve CH₄ miktarları ve Al-TPA' nın bu bileşenler üzerindeki seçicilik katsayıları bulunur. Al-TPA' nın en çok CO₂/H₂ karışımındaki CO₂ bileşenini (3.36 mmolCO₂/gAl-TPA), en az ise CO/H₂ karışımındaki CO bileşenini (1.14 mmolCO/gAl-TPA) tuttuğu gözlenir. CO₂' nin CO üzerindeki seçiciliği, CO₂' nin CH₄ üzerindeki seçiciliği ve CH₄ bileşenini CO üzerindeki seçiciliğine göre daha yüksektir.

Tablo 4.3.32. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂ beslemesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

q _{ads} (mmolCO ₂ /gAl-TPA) (1)	q _{ads} (mmolCO/gAl-TPA) (3)	q _{ads} (mmolCH ₄ /gAl-TPA) (2)	Seçicilik (S _{1/2})	Seçicilik (S _{2/3})	Seçicilik (S _{1/3})
3,36	1,14	1,79	1,9	1,6	2,9

Tablo 4.3.33' de proje kapsamında sentezlenen metal organik ağ yapıları (Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA) ile doldurulan ve 5 bar' a yükseltilen 25°C sabit sıcaklıktaki kolonlara beslenen 20 mL/dk akış hızındaki ikili gaz sistemlerinin adsorpsiyon çalışmalarından elde edilmiş sonuçlar özetlenmektedir. Tablo 4.3.34' de ise bu MOF yapılarının bazı karakteristikleri sunulmuştur. Tablo 4.3.33' den görüleceği üzere bütün ikili gaz sistemlerinde (CO₂/H₂, CO/H₂,

CH₄/H₂ ve CO₂/CH₄) en yüksek miktarda madde adsorplayan yapı Al-TPA olmuştur. Örneğin, 5 bar basınçtaki kolona 20 mL/dk akış hızındaki CO₂/H₂ gaz karışımı beslendiğinde Al-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarı 3.36mmolCO₂/gAl-TPA iken, aynı koşullarda Ti-TPA tarafından tutunan miktar 2.88 mmolCO₂/gTi-TPA, Zn tarafından tutunan miktar 1.33mmolCO₂/gZn-TPA ve Cu-TPA tarafından tutunan miktar ise 0.81mmolCO₂/gCu-TPA olarak hesaplanmıştır. CH₄/H₂ ikili gaz karışımında ise Al-TPA tarafından tutunan CH₄ miktarı 1.79 mmolCH₄/gAl-TPA iken Ti-TPA tarafından 1.04 mmolCH₄/gTi-TPA, Zn-TPA tarafından 0.97mmolCH₄/g-Zn-TPA ve Cu-TPA tarafından tutunan miktar ise 0.68mmolCH₄/g-Cu-TPA' dır.

Tablo 4.3.33' e göre sentezlenen MOF yapılarının adsorplama kapasiteleri en yüksek Al-TPA olmak üzere, daha sonra Ti-TPA, Zn-TPA en düşük Cu-TPA olarak sıralanabilir. Tablo 4.3.34' den görüleceği üzere en yüksek yüzey alanına sahip MOF yapısı Al-TPA iken en düşük yüzey alanının Cu-TPA' ya ait olması, Al-TPA tarafından adsorplanan madde miktarlarının en yüksek ve Cu-TPA tarafından adsorplanan miktarların en düşük olduğu sonucunu desteklemektedir. Ayrıca, sentezlenen Al-TPA ve Ti-TPA yapıları yakın yüzey alanlarına sahip iken Al-TPA' nın daha yüksek gözenek çapı ve mikro-gözenek hacmi sayesinde her ikili gaz karışımı sisteminde Al-TPA daha yüksek miktarda madde adsorpladığı gözlenmiştir. CO₂/H₂ ikili gaz sistemi ile CO₂/CH₄ ikili gaz sisteminde adsorbanlar tarafından tutunan CO₂ miktarları kıyaslandığında ise CO₂/CH₄ karışımının kolonlara beslenmesiyle tutunan CO₂ miktarının düştüğü görülür. Bu durum ayrıntılı olarak Tablo 4.3.30' da incelendiği gibi CH₄ bileşeni ile CO₂ bileşeni arasındaki yüzeye tutunma rekabetinden kaynaklanır. Adsorpsiyon çalışmaları yapılmış CO₂, CO, CH₄ ve H₂ gazları arasında dipol momente (0.11 Debye, (Agueda vd., 2015)) sahip polar yapıdaki tek molekül CO' dur. Liang vd. (2009) ve Tsvion vd. (2014)' nin belirttiği gibi kısmi pozitif yüklü metal iyonları yapısında bulundurmasından olayı MOF yüzeyleri kısmi pozitif yüke sahiptir ve polar yapıdadır. Böylelikle polar yapıdaki MOF' ların CO molekülü ile yapacağı güçlü moleküller arası çekim kuvvetlerinden dolayı, CO molekülünün MOF yapıları tarafından yüksek miktarda tutunacağı beklenmektedir. Ancak, bahsedilen gaz karışımlarındaki adsorplanan madde miktarları kıyaslandığında, bütün MOF yapılarının en az CO bileşenini (CO/H₂ ikili gaz karışımının kolona beslenmesiyle) adsorpladığı gözlenmiştir. Bu durum, polar MOF yapıları ile polar CO arasındaki elektriksel (dipol) momentin; MOF yapıları ile apolar CO₂ ve CH₄ molekülleri arasında oluşan dispersiyon etkileşimlerinden çok daha zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. CO₂ ve CH₄ bileşenlerinin polarizabilitesi Tablo 4.3.30' da verildiği gibi CO' nun polarizabilitesinden yüksektir. CO₂ ve CH₄ bileşenleri ile adsorbanlar arasında güçlü dispersiyon çekimlerinden dolayı adsorplanan CO₂ ve CH₄ miktarlarının CO miktarlarına göre daha yüksek olduğu görülür.

Tablo 4.3.33. Sentezlenen Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a kolonlara 20mL/dk akış hızında CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂ ve CO₂/CH₄ ikili gaz karışımlarının beslenmesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarlarının kıyaslaması (q_{ads})

Toplam Gaz Akış Hızı= 20 mL/dk Kolon Basıncı= 5 bar Kolon Sıcaklığı= 25°C				
	Cu-TPA	Ti-TPA	Zn-TPA	Al-TPA
CO₂/H₂ Gaz Karışımı	q_{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gZn-TPA)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gAl-TPA)
	0,81	2,88	1,33	3,36
CO/H₂ Gaz Karışımı	q_{ads} (mmolCO/gCu-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gZn-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gAl-TPA)
	0,67	0,91	0,80	1,14
CH₄/H₂ Gaz Karışımı	q_{ads} (mmolCH ₄ /gCu-TPA)	q_{ads} (mmolCH ₄ /gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCH ₄ /gZn-TPA)	q_{ads} (mmolCH ₄ /gAl-TPA)
	0,68	1,04	0,97	1,79
CO₂/CH₄ Gaz Karışımı	q_{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gZn-TPA)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gAl-TPA)
	0,68	2,83	0,98	3,20

Tablo 4.3.34. Proje kapsamında sentezlenen Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA MOF' ların bazı yapısal karakteristikleri

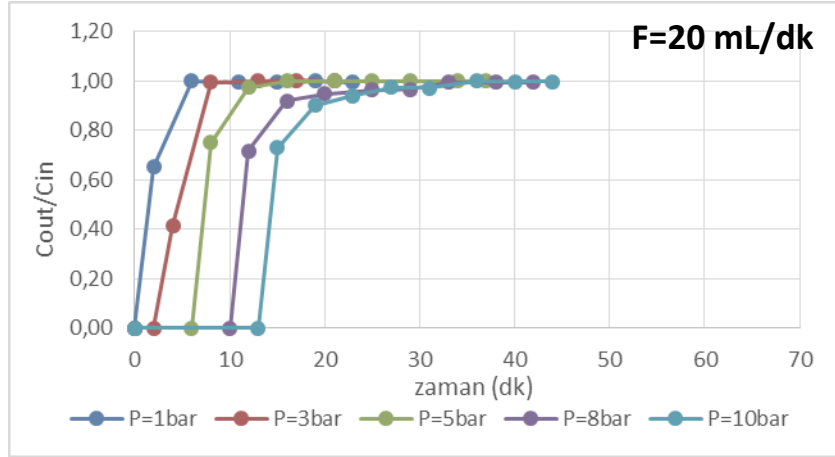
Adsorban Karakteristikleri	Proje Kapsamında Sentezlenen MOF Yapıları			
	Cu-TPA (toz)	Ti-TPA (toz)	Zn-TPA (toz)	Al-TPA (toz)
^a Mikro gözenek hacmi (cm ³ /g)	0.26	0.53	0.31	0.68
^b Ortalama gözenek çapı (Å)	6.0	6.2	8.5	9.94
Yüzey alanı (S _{BET}) (m ² /g)	530	1237	778	1270

Dolgu Kolonda Saf Bileşen Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA metal organik kafes yapıları üzerinde CO₂, CO ve CH₄ gazlarının saf bileşen çalışmaları, kolonlara sırasıyla eş molar 20mL/dk hızındaki CO₂/He, CO/He ve CH₄/He akımlarının beslenmesiyle tamamlanmıştır. El-yapımı adsorpsiyon sistemimizde bulunan gaz kromatografı tarafından kolon çıkışındaki CO₂, CO ve CH₄ bileşenlerinin mol fraksiyonlarını okunabilmesi için bu bileşenlerle birlikte inert (etkisiz) özelliği bulunan helyum gazı kolona beslenmiştir. Gumma ve Talu (2002) çalışmalarında bahsettiği gibi, saf bileşen adsorpsiyon çalışmaları helyum gazının mikro-gözenekli katı adsorbanlar tarafından adsorplanmadığı varsayımına dayanmaktadır. Adsorplanmayan helyum gazının CO₂ eşliğinde kolona beslenmesiyle CO₂ saf bileşen çalışmaları, CO eşliğinde kolona beslenmesiyle CO saf bileşen çalışmaları ve CH₄ eşliğinde kolona beslenmesiyle ise CH₄ saf bileşen adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür.

❖ Cu-TPA Üzerinde Yapılan Saf Bileşen Adsorpsiyon Çalışmaları

Şekil 4.3.22' de Cu-TPA ile doldurulmuş kolona 20mL/dk sabit akış hızındaki CO₂/He akımının beslenmesiyle 1 bar, 3 bar, 5 bar, 8 bar ve 10 bar kolon basınçlarında elde edilmiş CO₂ saf bileşen adsorpsiyon eğrileri bulunur. Tablo 4.3.35' de ise CO₂ bileşeninin kolondan ilk salınmaya başladığı an ($t_{breakthrough}$), adsorbanın CO₂ bileşenine doyumluğa ulaşma süresi (t_{ads}) ve adsorpsiyon işleminden hemen sonra 20mL/dk akış hızında helyum süpürücü gazı geçirilmesiyle elde edilen CO₂' nin desorplanma süresi (t_{des}) ve CO₂' nin adsorpsiyon işlemi boyunca kolon içinde geçirdiği ortalama süre (Z_a) ve beş farklı kolon basıncında Cu-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarları verilmiştir.



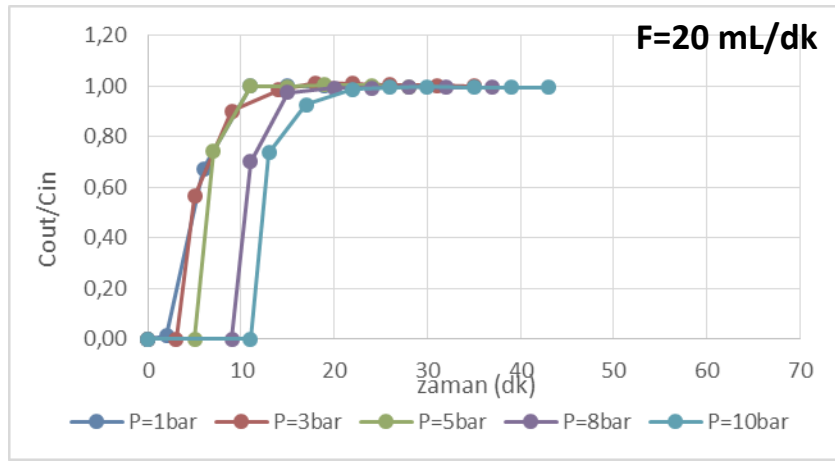
Şekil 4.3.22. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/He saf bileşen besleme hızı: 20mL/dk)

Şekil 4.3.22 ve Tablo 4.3.35' de kolona beslenen akımın hızı sabit tutulduğunda kolon basıncının adsorpsiyon dinamiğine olan etkileri gösterilmektedir. Sabit akış hızında (20mL/dk) kolon basıncının yükseltilmesi CO₂' nin kolondan ilk salınım anını, Cu-TPA tarafından adsorplandığı süreyi, dolaylı olarak CO₂' nin kolonda geçirdiği ortalama zamanı arttırmaktadır. Böylece basınç arttıkça Cu-TPA tarafından adsorplanan CO₂ miktarının arttığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Adsorplanan en yüksek CO₂ miktarı 10 bar' lık kolon basıncında 1.44 mmolCO₂/gCu-TPA olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.3.35. Cu-TPA ile doldurulan kolonda beş farklı kolon basıncında ve 20mL/dk CO₂/He besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO₂ miktarları (q_{ads}).

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA)
20	1	0	6	2	2,05	0,19
	3	2	8	4	4,74	0,43
	5	6	16	13	7,83	0,72
	8	10	33	17	12,64	1,15
	10	13	36	26	15,71	1,44

Şekil 4.3.23' de Cu-TPA ile doldurulmuş ve beş farklı basınca yükseltilmiş kolona 20 mL/dk akış hızındaki CO/He akımının beslenmesiyle elde edilmiş CO saf bileşenin salınım eğrileri bulunmaktadır. Şekilden görüleceği üzere kolon basıncının artışı CO' nun kolondan ayrılma süresini uzatmaktadır. Ayrıca, 1 bar ve 3 bar kolon basınçlarında elde edilen CO salınım eğrilerinin birbirleriyle kesişmesi bu iki basınçta CO' nun Cu-TPA üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının benzer olduğunu ancak yüksek basınçlarda (8 bar ve 10 bar) bu mekanizmanın değiştiğini göstermektedir. Bu durum metal organik ağ yapıları üzerinde yapılan gaz adsorpsiyonu çalışmalarında basıncın çok önemli bir etken olduğunu ortaya koyar.



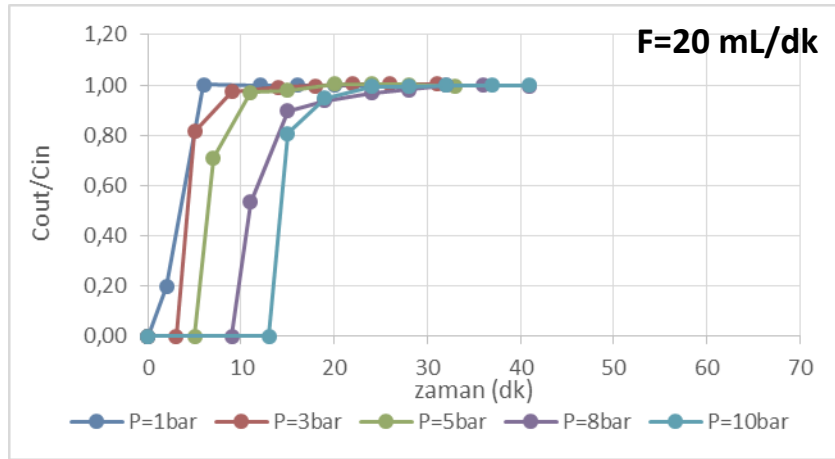
Şekil 4.3.23. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/He saf bileşen besleme hızı: 20mL/dk)

Tablo 4.3.36' da verildiği gibi düşük basınçlarda gözlenen CO bileşenin Cu-TPA üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının benzerliği, bu basınçlarda adsorplanan CO miktarlarının da birbirine çok yakın olmasına sebep olmuştur. Basıncın yükselmesi ise adsorplanan CO miktarının büyük oranda artarak 10 bar' da 1.15 mmolCO/gCu-TPA' ya ulaşmasını sağlamıştır.

Tablo 4.3.36. Cu-TPA ile doldurulan kolonda beş farklı kolon basıncında ve 20mL/dk CO/He besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO miktarları (q_{ads}).

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO/gCu-TPA)
20	1	0	11	4	5,5	0,52
	3	3	18	4	5,8	0,53
	5	5	11	8	6,8	0,59
	8	9	28	17	11,1	0,97
	10	11	26	22	13,1	1,15

Şekil 4.3.24' de ise Cu-TPA ile doldurulmuş ve beş farklı basınca yükseltilmiş kolona 20mL/dk hızındaki CH₄/He akımının beslenmesiyle elde edilen CH₄ saf bileşen salınım eğrileri yer almaktadır. CO₂ ve CO saf bileşen salınım eğrilerinde olduğu gibi, basıncın artması CH₄ bileşenin kolondan salınım sürelerinin artmasına sebep olmuştur. Tablo 4.3.37' de verildiği gibi basıncın artışı Cu-TPA tarafından adsorplanan CH₄ miktarının artmasına ve 10 bar kolon basıncında en yüksek değere ulaşmasına (1.35 mmolCH₄/gCu-TPA) sebep olmuştur.

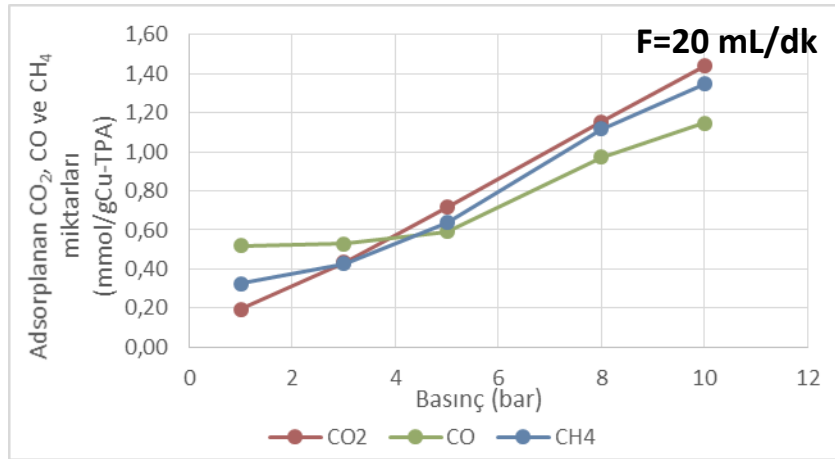


Şekil 4.3.24. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CH₄ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CH₄/He saf bileşen besleme hızı: 20mL/dk)

Tablo 4.3.37. Cu-TPA ile doldurulan kolonda beş farklı kolon basıncında ve 20mL/dk CH₄/He besleme hızında elde edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CH₄ miktarları (q_{ads}).

Toplam Akış Hızı (mL/dk)	Basınç (bar)	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCH ₄ /gCu-TPA)
20	1	0	6	4	3,40	0,32
	3	3	18	9	4,72	0,43
	5	5	20	8	7,10	0,64
	8	9	32	13	12,3	1,12
	10	13	32	17	14,9	1,35

Şekil 4.3.25' de Cu-TPA dolgulı kolonun 1 bar, 3 bar, 5 bar, 8 bar ve 10 bar' a yükseltilmesi ve 20mL/dk hızındaki CO₂/He, CO/He ve CH₄/He akımlarının beslenmesiyle adsorplanmış CO₂, CO ve CH₄ miktarları gösterilmektedir. Düşük kolon basınçlarında (1 bar ve 3 bar) Cu-TPA en fazla CO, sonra CH₄ ve en az CO₂ adsorplarken; yüksek kolon basınçlarında bu sıralama tam tersi yönünde ilerlemiştir. Yüksek kolon basınçlarında (5 bar, 8 bar ve 10 bar) Cu-TPA en fazla CO₂, daha sonra CH₄ ve en az ise CO bileşenini adsorpladığı gözlenmiştir.



Şekil 4.3.25. Cu-TPA ile doldurulan beş farklı basınca yükseltilmiş kolona 20mL/dk akış hızındaki CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması

Tablo 4.3.38' de ise Cu-TPA tarafından 20mL/dk sabit akış hızında ve 1 bar, 3 bar, 5 bar, 8 bar ve 10 bar' da adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları ve Cu-TPA' nın bu basınçlardaki seçicilik katsayıları gösterilmektedir. Şekil 4.3.25' de düşük basınçlarda en fazla CO, sonra CH₄ ve en az CO₂ adsorplandığı sonucu; Tablo 4.3.38' e düşük basınçlarda CO₂' nin CO üzerindeki seçiciliğinin (S_{1/2}), CH₄' ün CO üzerindeki seçiciliğinin (S_{2/3}) ve CO₂' nin CO üzerindeki seçiciliğinin (S_{1/3}) çok düşük olması ile desteklenir. Basıncın artması ile S_{1/2}, S_{2/3} ve S_{1/3}' ün yükselmesi ise yüksek kolon basınçlarında (5 bar, 8 bar ve 10 bar) Cu-TPA' nın en fazla CO₂, daha sonra CH₄ ve en az ise CO bileşenini tutmasından kaynaklanır.

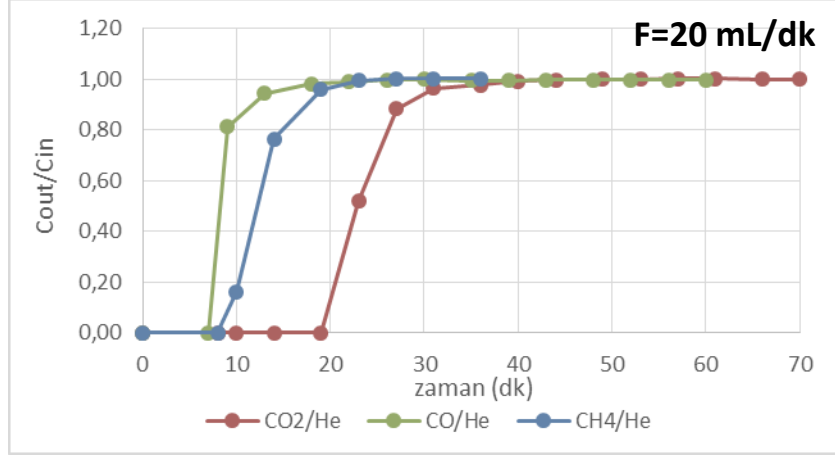
Tablo 4.3.38. Cu-TPA ile doldurulan beş farklı basınca çıkarılmış kolona 20mL/dk hızındaki CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

Basınç (bar)	CO ₂ /He	CO/He	CH ₄ /He	Seçicilik (S _{1/2})	Seçicilik (S _{2/3})	Seçicilik (S _{1/3})
	q _{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA) (1)	q _{ads} (mmolCO/gCu-TPA) (3)	q _{ads} (mmolCH ₄ /gCu-TPA) (2)			
1	0,19	0,52	0,32	0,59	0,62	0,37
3	0,43	0,53	0,43	1,00	0,81	0,81
5	0,72	0,59	0,64	1,13	1,08	1,22
8	1,15	0,97	1,12	1,03	1,15	1,19
10	1,44	1,15	1,35	1,07	1,17	1,25

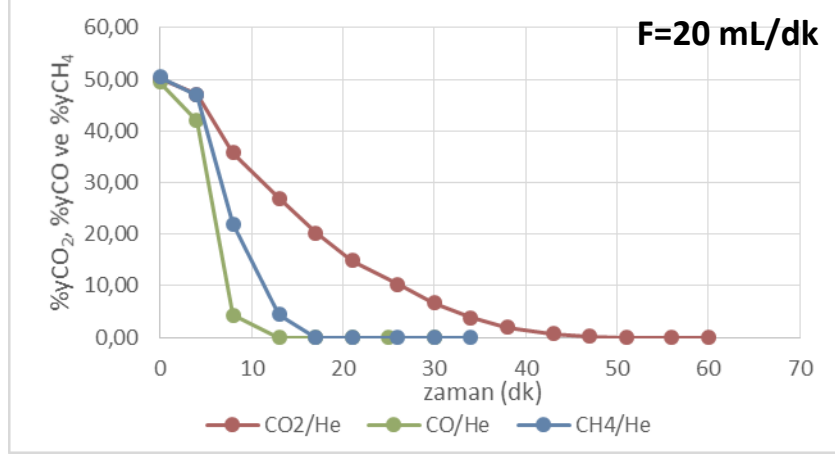
❖ Ti-TPA Üzerinde Yapılan Saf Bileşen Adsorpsiyon Çalışmaları

Ti-TPA üzerindeki saf bileşen adsorpsiyon çalışmaları Ti-TPA doldurulmuş kolona 20mL/dk sabit akış hızındaki CO₂/He, CO/He ve CH₄/He akımlarının beslenmesiyle 5 bar kolon basıncında tamamlanmış ve Şekil 4.3.26 elde edilmiştir. Şekilde 5 bar kolon basıncındaki CO₂, CO ve CH₄ bileşenlerinin zamana bağlı salınım eğrilerinden görüleceği üzere, aynı akış hızında ve 5 bar basınçta kolonu ilk terk eden bileşen CO, daha sonra CH₄ ve en son terk eden ise CO₂ bileşenidir. Şekil 4.3.27' de ise adsorpsiyon işleminin tamamlanmasından sonra 5 bar' daki kolona 20mL/dk akış hızındaki helyum süpürücü gazının beslenmesiyle elde edilmiş desorpsiyon eğrileri

verilmiştir. Kolondan süpürülmesi en kısa sürede gerçekleşen CO bileşeni daha sonra CH₄ ve kolondan en son süpürülebilen bileşenin ise CO₂ olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.3.26. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle elde edilen CO₂, CO ve CH₄ salınım eğrileri



Şekil 4.3.27. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında helyum süpürücü gaz beslenmesiyle elde edilen CH₄ ve CO₂ ve CO desorpsiyon eğrileri

Tablo 4.3.39' da Ti-TPA dolgulı 5 bar' a yükseltilmiş kolona 20mL/dk akış hızında CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He akımlarının beslenmesi sonucunda elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon süreleri ile Ti-TPA tarafından bu koşullarda adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ bulunmaktadır. Gaz bileşenin dolgulı kolonda geçirdiği süre adsorplanan bileşen miktarıyla doğru orantılıdır. Kolon

içinde en uzun süre kalan bileşenin CO₂ olması (Z_a :23.6 dk), Ti-TPA tarafından en çok tutunan bileşenin CO₂ (1.54 mmolCO₂/gTi-TPA) olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.3.39. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}).

CO₂/He Saf Bileşik Adsorpsiyonu				
$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO₂/gTi-TPA)
19	44	51	23,6	2,99
CO/He Saf Bileşik Adsorpsiyonu				
$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO/gTi-TPA)
7	26	13	8,9	1,02
CH₄/He Saf Bileşik Adsorpsiyonu				
$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCH₄/gTi-TPA)
8	23	17	12,7	1,54

Tablo 4.3.40' da ise Ti-TPA ile doldurulmuş ve 5 bar basıncında sabit tutulan kolona sırasıyla bahsi geçen bileşenlerin 20 mL/dk hızındaki saf akımlarının (CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He) ve 20 mL/dk hızındaki eş molar ikili gaz karışımlarının (CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂) beslenmesi durumunda tutunan CO₂, CO ve CH₄ miktarlarının kıyaslaması verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere saf bileşen akımlarının kolona beslenmesiyle tutunan madde miktarları, ikili gaz karışımların beslendiğinde tutunan madde miktarlarından daha yüksektir. Örneğin 5 bar basınçta ve 20mL/dk akış hızında kolona CO₂/He saf bileşen akımı gönderildiğinde tutunan CO₂ miktarı 2.99 mmolCO₂/gTi-TPA iken, aynı koşullarda kolona CO₂/H₂ beslendiğinde tutunan CO₂ miktarı 2.88 mmolCO₂/gTi-TPA' ya düşmüştür. Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA üzerinde tamamlanan ikili gaz karışımların (CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂) adsorpsiyon çalışmalarının sonuçlarından H₂ bileşenin sentezlenen MOF yapıları tarafından tutunmadığı sonucuna ulaşılmıştı. Saf bileşen çalışmalarında ise (CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He) helyum bileşenin adsorbanlar tarafından

tutunmadığı varsayımı esas alınmaktadır. Böylelikle, ikili gaz karışımı durumunda adsorplanan madde miktarının saf bileşenler durumuna göre azalmasının helyum ya da hidrojen bileşenlerinin adsorptif özelliklerinden kaynaklanmadığı sonucuna ulaşılabilir. Choi (2008) tarafından H₂ kinetik çapı 2.89 nm ve He kinetik çapı 0.26 nm olarak belirtilmiş ve bu iki bileşenin kinetik çap farklılıklarından dolayı gözeneklerden geçiş mekanizmalarının farklılık gösterebileceği belirtilmiştir. H₂ kinetik çapı He' dan daha büyük olduğu için H₂ eşliğinde beslenen ikili gaz karışımları durumunda, adsorptif bileşenlerin (CO₂, CO ve CH₄) MOF yapılarının mikro-gözeneklerinden geçmeleri daha zor olabilir. Diğer bir ifade ile kinetik çapı büyük olan H₂ molekülü CO₂, CO ve CH₄ moleküllerinin mikro-gözeneklerden geçmesini zorlaştırarak adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarlarının düşmesine neden olabilir. Tablo 4.3.40' da verildiği gibi sentezlenen Cu-TPA (20mL/dk akış hızında ve 5 bar' da) hem saf bileşen akımlarının (CO₂/He) kolona beslendiği durumda hem de ikili gaz karışımlarının beslendiği durumda (CO₂/H₂) en çok CO₂ ve en az ise CO bileşenini tuttuğu gözlenmiştir.

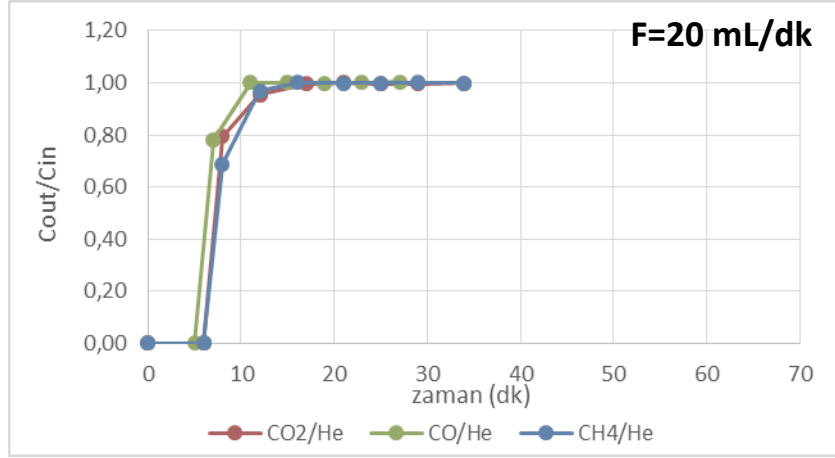
Tablo 4.3.40. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle ve 20mL/dk hızında CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂ ikili gaz karışımlarının beslenmesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}).

	Saf Bileşen Adsorpsiyon Çalışmaları	İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları
q_{ads} (mmolCO₂/gTi-TPA)	CO₂/He	CO₂/H₂
	2,99	2,88
q_{ads} (mmolCO/gTi-TPA)	CO/He	CO/H₂
	1,02	0,91
q_{ads} (mmolCH₄/gTi-TPA)	CH₄/He	CH₄/H₂
	1,54	1,04

❖ Zn-TPA Üzerinde Yapılan Saf Bileşen Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen Zn-TPA üzerindeki saf bileşen adsorpsiyon çalışmaları 5 bar' a yükseltilmiş Zn-TPA kolonuna 20mL/dk sabit akış hızındaki CO₂/He, CO/He ve CH₄/He akımlarının beslenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.28' da yer alan 5 bar kolon basıncındaki CO₂, CO ve CH₄ bileşenlerinin zamana bağlı salınım eğrilerinden görüldüğü gibi, CO bileşeni kolonu erken

terk ederken CO₂ ve CH₄ bileşenlerinin kolondan daha geç ve aynı anda salınır. CO₂ ile CH₄ bileşenlerinin (20mL/dk akış hızı ve 5 bar' da) Zn-TPA üzerindeki adsorpsiyon mekanizmalarının benzer olması, Tablo 4.3.41' de verildiği gibi adsorplanan CO₂ (0.92 mmolCO₂/gZn-TPA) ve CH₄ (0.90mmol CH₄/gZn-TPA) miktarlarının birbirine yakın olmasıyla sonuçlanır. Zn-TPA tarafından en az adsorplanan bileşen ise kolonu en erken terken eden CO (0.74mmolCO/gZn-TPA)' dur.



Şekil 4.3.28. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle elde edilen CO₂, CO ve CH₄ salınım eğrileri

Tablo 4.3.41. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}).

CO₂/He Saf Bileşik Adsorpsiyonu				
$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gZn-TPA)
6	17	13	7,86	0,92
CO/He Saf Bileşik Adsorpsiyonu				
$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO/ gZn-TPA)
5	11	8	6,66	0,74
CH₄/He Saf Bileşik Adsorpsiyonu				
$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCH ₄ / gZn-TPA)
6	16	8	7,07	0,90

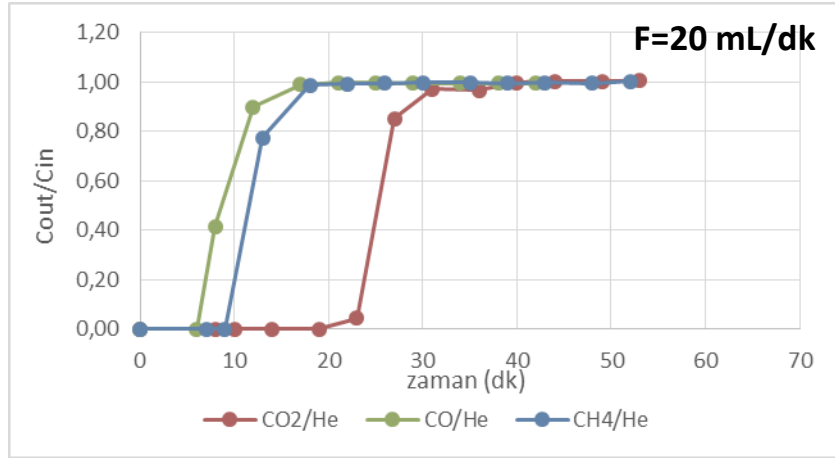
Tablo 4.3.42' de Zn-TPA kolonun 5 bar' a yükseltilerek 20 mL/dk hızındaki CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşen akımlarının ve CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂ ikili gaz karışımlarının beslenmesiyle tutunan CO₂, CO ve CH₄ miktarlarının kıyaslaması verilmiştir. Bu tabloya göre saf bileşen akımlarının kolona beslenmesiyle tutunan madde miktarları, ikili gaz karışımların beslendiğinde tutunan madde miktarlarından daha düşük olduğu gözlenmiştir. Kidnay ve Hiza (1967) belirttiği gibi hidrojen elektriksel kuadropol momente (0.63x10⁻²⁶ e.s.u) sahipken, helyum kuadropol momente sahip değildir. Bu yüzden kısmi yüklü Zn-TPA yüzeyi ile kuadropol momente sahip hidrojen arasındaki etkileşimin varlığı, ikili gaz karışımlarında adsorplanan madde miktarlarının saf bileşenlerin adsorplanan miktarlarından farklı olabileceği sonucuna ulaşmamıza neden olur.

Tablo 4.3.42. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle ve 20mL/dk hızında CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂ ikili gaz karışımlarının beslenmesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}).

	Saf Bileşen	İkili Gaz Karışımı
	Adsorpsiyon Çalışmaları	Adsorpsiyon Çalışmaları
<p>Toplam Akış Hızı 20 mL/dk</p> <p>Basınç 5 bar</p>	CO ₂ /He	CO ₂ /H ₂
	q _{ads} (mmolCO ₂ / gZn-TPA)	q _{ads} (mmolCO ₂ / gZn-TPA)
	0,92	1,33
	CO/He	CO/H ₂
	q _{ads} (mmolCO/ gZn-TPA)	q _{ads} (mmolCO/ gZn-TPA)
	0,74	0,80
	CH ₄ /He	CH ₄ /H ₂
	q _{ads} (mmolCH ₄ / gZn-TPA)	q _{ads} (mmolCH ₄ / gZn-TPA)
0,90	0,97	

❖ AI-TPA Üzerinde Yapılan Saf Bileşen Adsorpsiyon Çalışmaları

Proje kapsamında sentezlenen AI-TPA metal organik kafes yapısı üzerindeki saf bileşen adsorpsiyon çalışmaları 5 bar' da sabit tutulan kolona 20mL/dk sabit akış hızındaki CO₂/He, CO/He ve CH₄/He akımlarının beslenmesiyle tamamlanmıştır. Şekil 4.3.29' de 5 bar kolon basıncındaki CO₂, CO ve CH₄ bileşenlerinin zamana bağlı salınım eğrilerinden anlaşıldığı gibi kolonu en erken terk eden CO, daha sonra CH₄ ve en son terk eden ise CO₂ bileşenidir. CO₂ bileşeni kolon içerisinde en fazla zamanı geçirdiğinden Tablo 4.3.43' de görüldüğü üzere AI-TPA tarafından en fazla miktarda tutunan bileşen (3.28mmolCO₂/gAl-TPA) olur. 20 mL/ dk akış hızında ve 5 bar' da AI-TPA tarafından en az miktarda tutunan (1.12mmolCO/gAl-TPA) bileşen ise kolonu en erken terk eden CO ' dur.



Şekil 4.3.29. AI-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle elde edilen CO₂, CO ve CH₄ salınım eğrileri

Tablo 4.3.43. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle edilen salıverme ($t_{breakthrough}$), adsorpsiyon (t_{ads}), desorpsiyon (t_{des}) süreleri ve kolonda kalma süresi (Z_a) ile adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}).

		CO ₂ /He Saf Bileşik Adsorpsiyonu				
		$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO ₂ /gAl-TPA)
Toplam Akış Hızı 20 mL/dk Basınç 5 bar		19	46	77	25,10	3,28
	CO/He Saf Bileşik Adsorpsiyonu					
	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCO/gAl-TPA)	
		6	21	17	9,24	1,12
	CH ₄ /He Saf Bileşik Adsorpsiyonu					
	$t_{breakthrough}$ (dk)	t_{ads} (dk)	t_{des} (dk)	Z_a (dk)	q_{ads} (mmolCH ₄ /gAl-TPA)	
	9	26	17	12,25	1,56	

Al-TPA dolgulu kolona saf bileşen akımlarının ve ikili gaz karışımlarının beslenmesi durumunda adsorplanan madde miktarlarını kıyaslamak üzere Tablo 4.3.44 oluşturulmuştur. Tabloya göre saf bileşen akımlarının (CO₂/He, CO/He ve CH₄/He) kolona beslenmesiyle tutunan madde miktarları, ikili gaz karışımlarının (CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂) beslendiğinde tutunan madde miktarlarından daha düşük olduğu gözlenmiştir. Al-TPA için elde edilen bu sonuç Ti-TPA dolgulu kolonunda gözlenen duruma (Tablo 4.3.42) benzerdir. Hidrojenin sahip olduğu kuadropol momentten dolayı Al-TPA ile etkileşimi H₂ bileşeni bulunduran ikili karışım sistemlerinde adsorplanan madde miktarlarını arttırdığı düşünülmektedir.

Tablo 4.3.44. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle ve 20mL/dk hızında CO₂/H₂, CO/H₂ ve CH₄/H₂ ikili gaz karışımlarının beslenmesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads})

<p>Toplam Akış Hızı 20 mL/dk</p> <p>Basınç 5 bar</p>	Saf Bileşen Adsorpsiyon Çalışmaları	İkili Gaz Karışımı Adsorpsiyon Çalışmaları
	CO₂/He	CO₂/H₂
	q_{ads} (mmolCO₂/gAl-TPA)	q_{ads} (mmolCO₂/gAl-TPA)
	3,28	3,36
	CO/He	CO/H₂
	q_{ads} (mmolCO/gAl-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gAl-TPA)
	1,12	1,14
	CH₄/He	CH₄/H₂
q_{ads} (mmolCH₄/gAl-TPA)	q_{ads} (mmolCH₄/gAl-TPA)	
1,56	1,79	

Tablo 4.3.45' de proje kapsamında sentezi tamamlanan Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA MOF yapıları üzerinde 5 bar kolon basıncında, 20mL/dk akış hızında saf bileşen akımları (CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He) beslendiğinde adsorplanan madde miktarları (CO₂, CO ve CH₄) verilmiştir. Her bir saf bileşen akımında en fazla madde miktarını adsorplayan MOF yapısının Al-TPA, daha sonra Ti-TPA ve Zn-TPA en az madde adsorplayan yapının ise Cu-TPA olduğu gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen MOF yapılarının yapısal özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanır. Örneğin, Tablo 3.6.1' de verildiği gibi MOF yapılarının yüzey alanı ve mikro-gözenek hacmi sıralaması büyükten küçüğe Al-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Cu-TPA' dır. Adsorbanların yüzey alanları ve mikro-gözenek hacimleri ile adsorbanlar tarafından tutunan madde miktarları doğru orantılı olduğundan; Tablo 4.3.45' de verilen tutunan madde miktarlarının büyükten küçüğe Al-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Cu-TPA sıralanmasını açıklamaktadır.

Tablo 4.3.45. Sentezlenen Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a kolonlara 20mL/dk akış hızında CO₂/He, CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarlarının kıyaslaması (q_{ads})

Toplam Gaz Akış Hızı= 20 mL/dk				
Kolon Basıncı= 5 bar				
Kolon Sıcaklığı= 25°C				
	Cu-TPA	Ti-TPA	Zn-TPA	Al-TPA
CO₂/He	q_{ads} (mmolCO₂/gCu-TPA)	q_{ads} (mmolCO₂/gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCO₂/gZn-TPA)	q_{ads} (mmolCO₂/gAl-TPA)
	0,72	2,99	0,92	3,28
CO/He	q_{ads} (mmolCO/gCu-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gZn-TPA)	q_{ads} (mmolCO/gAl-TPA)
	0,59	1,02	0,74	1,12
CH₄/He	q_{ads} (mmolCH₄/gCu-TPA)	q_{ads} (mmolCH₄/gTi-TPA)	q_{ads} (mmolCH₄/gZn-TPA)	q_{ads} (mmolCH₄/gAl-TPA)
	0,64	1,54	0,90	1,56

20mL/dk hızında CO₂/He, CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin MOF yapıları ile doldurulmuş ve 5 bar' a yükseltilmiş kolonlara beslenmesiyle adsorplanan madde miktarları, q_{ads}, ile seçicilik katsayılarının kıyaslaması Cu-TPA için Tablo 4.3.46' da, Ti-TPA için Tablo 4.3.47' de, Zn-TPA için Tablo 4.3.48' de ve Al-TPA için Tablo 4.3.49' da verilmiştir.

Tablo 4.3.46' da 20mL/dk hızındaki saf bileşen akımında ve 5 bar' da Cu-TPA' nin en yüksek adsorpladığı bileşen CO₂ (0.72 mmolCO₂/gCu-TPA) olmuştur. Cu-TPA yapısında CO₂' nin CH₄ bileşeni zerindeki seçiciliği (S_{1/2}) 1.23 iken, CO₂' nin CO üzerindeki seçiciliği (S_{1/3})1.22 olarak hesaplanmıştır. En düşük seçicilik ise CH₄' ün CO üzerindeki seçiciliğidir (S_{2/3}: 1.08).

Tablo 4.3.47' de ise 20mL/dk hızındaki saf bileşen akımlarının 5 bar' daki Ti-TPA ile dolu kolona beslenmesiyle elde edilmiş adsorplanan madde miktarları ve seçicilik katsayıları bulunur. Ti-TPA tarafından en çok adsorplanan bileşen CO₂ (2.99 mmolCO₂/gTi-TPA) iken en az adsorplanan bileşen CO (1.02 mmolCO/gTi-TPA)' dur. Ti-TPA için bulunan CO₂' nin CO

üzerindeki seçicilik katsayısı 2.93' dür.

Tablo 4.3.48' de ise Zn-TPA dolgulu kolonun 5 bar' a yükseltilmesi ve 20mL/dk hızındaki saf bileşen akımlarının gönderilmesiyle elde edilmiş sonuçlar verilmiştir. Zn-TPA tarafından en çok CO₂ bileşeni(0.92 mmolCO₂/gZn-TPA), en az ise CO bileşeni (0.74 mmolCO/gZn-TPA) adsorplanmıştır. Adsorplanan CH₄ miktarı ise 0.90mmolCH₄/gZn-TPA olarak hesaplanmıştır. CO₂' nin CO üzerindeki seçiciliği (S_{1/3}) 1.24 iken, CO₂' nin CH₄ üzerindeki seçiciliğinin (S_{1/2}) daha düşük (1.02) olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.3.49' da ise 5 bar kolon basıncında 20mL/dk hızındaki saf bileşen akımlarının Al-TPA dolgulu kolona beslenmesiyle hesaplanan tutunma miktarları ve seçicilik katsayıları bulunur. Al-TPA tarafından tutunan en yüksek miktar (3.28 mmolCO₂/gAl-TPA) CO₂ bileşenine aittir. Daha sonra CH₄ (1.56 mmolCH₄/gAl-TPA) ve en az ise CO (1.12 mmolCO/gAl-TPA) adsorplanmıştır. Hesaplanan en yüksek seçiciliğin CO₂' nin CO üzerinde(S_{1/3}: 2.93) olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.3.46. Cu-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO₂/He, CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

Toplam Akış Hızı= 20 mL/dk					
Basınç= 5 bar					
CO ₂ /He	CO/He	CH ₄ /He	Seçicili k (S _{1/2})	Seçicili k (S _{2/3})	Seçicili k (S _{1/3})
q _{ads} (mmolCO ₂ /gCu-TPA) (1)	q _{ads} (mmolCO/gCu-TPA) (3)	q _{ads} (mmolCH ₄ /gCu-TPA) (2)			
0,72	0,59	0,64	1,13	1,08	1,22

Tablo 4.3.47. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO₂/He, CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslemesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

Toplam Akış Hızı= 20 mL/dk					
Basınç= 5 bar					
CO ₂ /He	CO/He	CH ₄ /He	Seçicili	Seçicili	Seçicili
q _{ads} (mmolCO ₂ /gTi-TPA) (1)	q _{ads} (mmolCO/gT i-TPA) (3)	q _{ads} (mmolCH ₄ /gTi-TPA) (2)	k (S _{1/2})	k (S _{2/3})	k (S _{1/3})
2,99	1,02	1,54	1,94	1,51	2,93

Tablo 4.3.48. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO₂/He, CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslemesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

Toplam Akış Hızı= 20 mL/dk					
Basınç= 5 bar					
CO ₂ /He	CO/He	CH ₄ /He	Seçicili	Seçicili	Seçicili
q _{ads} (mmolCO ₂ /gZn-TPA) (1)	q _{ads} (mmolCO/gZ n-TPA) (3)	q _{ads} (mmolCH ₄ /gZn-TPA) (2)	k (S _{1/2})	k (S _{2/3})	k (S _{1/3})
0,92	0,74	0,90	1,02	1,08	1,24

Tablo 4.3.49. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CO₂/He, CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslemesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}) ile seçicilik kıyaslaması

Toplam Akış Hızı= 20 mL/dk					
Basınç= 5 bar					
CO ₂ /He	CO/He	CH ₄ /He	Seçicili	Seçicili	Seçicili
q _{ads} (mmolCO ₂ /gAl-TPA) (1)	q _{ads} (mmolCO/g Al-TPA) (3)	q _{ads} (mmolCH ₄ /gAl-TPA) (2)	k (S _{1/2})	k (S _{2/3})	k (S _{1/3})
3,28	1,12	1,56	2,10	1,39	2,93

Tablo 4.3.46' da, Tablo 4.3.47' de, Tablo 4.3.48' ve Tablo 4.3.49' da, sentezlenen MOF yapıları tarafından en yüksek miktarda adsorplanan bileşen CO₂, daha sonra CH₄ ve en az miktarda adsorplanan bileşenin ise CO olduğu gözlenmiştir. Tablo 4.3.30' da verilen bahsi geçen gazların moleküler özellikleri düşünüldüğünde; CO₂' nin polarizabilitesi (2.51 Å³) ve kuadropol momenti (4.28 DebyeÅ) en yüksektir. CH₄ molekülünün polarizabilitesi (2.45 Å³) ve kuadropol momenti sıfır iken, CO molekülünün polarizabilitesi (1.95 Å³), kuadropol momenti (2.84 DebyeÅ)' dür. Sözü edilen moleküller arasında CO₂ molekülünün en yüksek polarizabiliteye ve en yüksek kuadropol momente sahip olması, polar yapıdaki Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA yüzeyleri ile etkileşiminin daha yüksek olmasına ve sonuç olarak adsorban yüzeyinde daha fazla tutunabilmesine imkan sağlar. CH₄ molekülünün polarizabilitesi ise CO molekülünden daha yüksek olduğu için, MOF yapıları tarafından adsorplanan CH₄ miktarlarının CO miktarlarından daha fazla olması beklenen bir durumdur. Sonuç olarak, sentezlenen adsorbanların yüzey alanı, mikro-gözenek hacimleri gibi yapısal özelliklerinin yanı sıra bu adsorbanların yüzeyleri ile adsorptif gaz molekülleri arasındaki etkileşimler gaz adsorpsiyonuna dayalı gaz ayırma/saflaştırma süreçlerinde incelenmesi gereken önemli parametrelerdir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu projede Çinko, titan, Alüminyum ve bakır temelli tereftaliklar (sırası ile Zn-TPA, Al-TPA, Ti-TPA ve Al-TPA) sentezlenmiştir. PETKİM Petrokimya A.Ş. 'den tedarik edilen tereftalik asitler (TPA) organik bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Sentez prosedürü üç basamak halinde; kristalizasyon, yıkama(saflaştırma) ve aktivasyon basamaklarında farklı parametrelerin incelenmesiyle yürütülmüştür. Kristalizasyon basamağında zaman ve sıcaklık, metal/TPA mol oranı ($n_{\text{metal}}/n_{\text{TPA}}$), metal+TPA/çözücü oranı; yıkama basamağında, yöntem ve çözücü; aktivasyon basamağında ise sıcaklık artış hızları ve sıcaklık parametrik olarak çalışılmıştır:

- Zn-TPA MOF yapılarının sentezinde en iyi sonuçlar 72 saat reaksiyon koşullarında ($n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$) ; otoklav reaktörde, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^{\circ}\text{C}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.2 \text{ mol/L}$, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama veya karıştırmalı reaktörde, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol/L}$, Sıcak DMF – Sokslet MeOH yıkama ile elde edilmiştir.
- Ti-TPA MOF yapılarının sentezinde en iyi sonuçlar ($1/2$ metal/TPA ($n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}}$) mol oranında); otoklav reaktörde, $T_{\text{reaksiyon}} = 120^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72$ saat, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama veya karıştırmalı reaktörde, $T_{\text{reaksiyon}} = 95^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 144$ saat, Sıcak DMF – Sokslet MeOH yıkama ile elde edilmiştir.
- Solvotermal ve hidrotermal yöntemler ile Al-TPA MOF yapılarının sentezlenmesinde hidrotermal yöntem ile ticari Al-TPA den (MIL-53(Al)) farklı yapıda kristaller elde edildiği, solvotermal yöntem ile sentezlenen Al-TPA' ların özellikleri ticari MIL53(Al) ile tamamen örtüştüğü görülmüştür.
- Cu-TPA metal ağ yapılarının (MOF) sentezinde sıcaklık arttıkça elde edilen Cu-TPA ların daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu, metal+TPA / çözücü oranının (4.3' ten 10' a) artırılması ile yüksek verimle MOF elde edilmiştir.

Karakterizasyon yöntemlerinden XRD ve yüzey alanı ölçümü sonuçlarının belirleyici olduğu MOF sentezinde, kristalizasyon basamağında Metal+TPA/çözücü veya Metal/TPA oranının, yıkama basamağında ise DMF nin gözeneklerde kalan TPA' nın uzaklaştırılmasında etkili olduğu, DMF nin de MeOH ile yapıdan uzaklaştırılabileceği sonucuna varılmıştır. Sentez çalışmalarında bağlayıcı olarak PETKİM Petrokimya A.Ş. den alınan yüksek saflıktaki tereftalik asit veya ticari tereftalik asit benzer sonuçları vermiştir. Düşük saflıktaki tereftalik asitle istenen sonuçlar elde edilemediği için raporda sunulmamıştır. Sentezlenen MOF' lardan en yüksek yüzey alanına sahip MOF seçilerek CO₂, CO, H₂ ve CH₄ gazlarının tekli ve ikili adsorpsiyon çalışmaları

yapılmıştır.

ZLC (zero length column) tekniği kullanılarak CO₂, CO, H₂ ve CH₄ gazlarının difüzyon zaman sabitleri ve Henry katsayıları 34°C, 70°C ve 100°C çalışma sıcaklıklarında başarı ile hesaplanmıştır. Yüksek akış hızlarında gerçekleştirilen çalışmalarda kütle transferinin difüzyon kontrolünde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Sıcaklık arttıkça difüzyon zaman sabiti artarken Henry katsayısı azalmaktadır. CO gazının seçilen MOF örnekleri üzerinde en yüksek Henry katsayısına ve adsorpsiyon ısısına (-13 kJ/mol) sahip olduğu görülmüştür. En küçük molekül olan H₂ ise en yüksek difüzyon zaman sabitine ($\approx 1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) sahiptir.

Proje kapsamında sentezlenen bakır tereftalat (Cu-TPA), titanyum tereftalat (Ti-TPA), çinko tereftalat (Zn-TPA) ve alüminyum tereftalat (Al-TPA) metal organik ağ yapıları üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları laboratuvarımızda bulunan el-yapımı sistemimizde yürütülmüştür ve sistemin güvenilirliği ticari NaX zeolitlerinin (13X) sistemde çalışılması ile test edilmiştir. Hidrojen zengin metan reformer çıkış gazının içeriğinde bulunan CO₂, CO ve CH₄ bileşenlerinin dolgu kolonda eş molar CO₂/H₂, CO/H₂, CH₄/H₂ ve CO₂/CH₄ ikili gaz karışımları ve Helyum gazının taşıyıcı olduğu saf bileşenlerinin adsorpsiyon çalışmalarından oluşmaktadır. Gazların dolgu kolon salıverme eğrileri 1, 5, ve 10 bar basınçlarda değişen akış hızlarında (10 mL/dk, 20 mL/dk ve 30 mL/dk) elde edilmiştir. Projede sadece 5 bar çalışılacağı önerilmesine rağmen basıncın adsorpsiyon çalışmalarına etkisini incelemek amacı ile 1, 5 ve 10 bar da çalışılmıştır. Kolon basıncı ve gaz akış hızı arttıkça Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA MOF yapıları tarafından adsorplanan gaz miktarlarının arttığı gözlenmiştir. Tamamlanan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon sistemine dayalı gaz ayırma/saflaştırma süreçlerinin iyileştirilmesinde ve geliştirilmesinde önemli faktörlerden olan adsorplanan madde miktarı ile seçicilik katsayıları hesaplanmıştır. En yüksek yüzey alanına (1270 m²/g) ve mikro gözenek hacmine (0.68 cm³/g) sahip Al-TPA'nın en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu; CO₂ gazının en fazla tutulan bileşen (3.36 mmol/g Al-TPA) iken H₂ gazı sentezlenen MOF yapıları tarafından tutulmadığı olduğu sonucuna varılmıştır. Kolon basıncı ve akış hızı arttıkça seçicilik artmakla beraber basıncın gaz seçiciliğinde daha önemli olduğu gözlenmiştir. Bu proje kapsamında başarı ile sentezlenen MOF yapılarının, CO₂ gazını seçimli olarak adsorplarken H₂ gazını adsorplamaması, metan reformer çıkış gazının saflaştırılmasında kullanımı umut vaat etmektedir. .

Bundan sonraki çalışmalarda gaz karışımındaki su buharı varlığının MOF' ların saflaştırma etkinliğine etkisinin incelenmesi ve MOF' ların potansiyel uygulama alanlarına yönelik olarak taşıyıcı ortamlarda sentez çalışmalarını gerçekleştirilmesi önerilir.

6. KAYNAKLAR

Adewole, J. K., Ahmad, A. L., Ismail, S., Leo, C. P. 2013. "Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, 46-65.

Agueda, V. I., Delgado, J. A., Uguina, M. A., Brea, P., Spjelkavik, A. I., Blom, R., Grande, C. 2015. "Adsorption and diffusion of H₂, N₂, CO, CH₄ and CO₂ in UTSA-16 metal-organic framework extrudates", *Chemical Engineering Science*, 124, 159-169.

Arnanz, A., Pintado-Sierra, M., Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F. 2012. "Bifunctional Metal Organic Framework Catalysts for Multistep Reactions: MOF-Cu(BTC)-[Pd] Catalyst for One-Pot Heteroannulation of Acetylenic Compounds", 354 (7), 1347–1355.

Bastin, L., Patrick, S. B. Árcia, E. J. Hurtado, José, A. C., Silva, A. E., Rodrigues, Banglin C. 2008. "A Microporous Metal–Organic Framework for Separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by Fixed-Bed Adsorption", *The Journal of Physical Chemistry*, 112 (5), 1575-1581.

Biemmi, E., Christian, S., Stock, N., Bein, T. 2009. "High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1", *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 111-117.

Birgen, C., Jarque, S. G. 2015. "Investigation of cryogenic technique for synthetic natural gas upgrading", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (34), 11161–11167.

Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Serre, C., Millange, F., Loiseau, T., Férey, G. 2005. "Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13519–13521.

Carson, C. G., Giuseppe, B., Lee, S. G., Jang, S.S., Gerhardt, R. A., Tannenbaum, R. 2014. "Structure Solution from Powder Diffraction of Copper 1,4-Benzenedicarboxylate", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 12, 2140-2145.

Carson, C. G., Kenneth, H., Justin, S., Xiaotao, L., Hoffmann, C., Gerhardt, R. A., Tannenbaum, R. 2009. "Synthesis and Structure Characterization of Copper Terephthalate Metal–Organic

Frameworks”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 16, 2338-2343.

Casasa, N., Schella, J., Blomb, R., Mazzotti, M. 2013 “MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO₂ capture by PSA: Breakthrough experiments and process design”, *Separation and Purification Technology*, 112, 34-48.

Choi, J. “Fabrication, Characterization, and Application of Zeolite Inorganic Membranes”. A Dissertation Submitted To The Faculty Of The Graduate School Of The University of Minnesota. https://books.google.com.tr/books?id=_XsyDRfcK3gC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false.

Son erişim tarihi: 29 Aralık 2015

Cueto, S. V., Gramlich, W., Petter, F. S., Rys, ve P. Rys. 1991. "Structure of copper(II) terephthalate trihydrate", *Acta Crystallographica Section C* 47 (1):75-78.

Dan-Hardi, M., Serre, C., Frot, T., Rozes, L., Maurin, G., Sanchez, C., Ferey, G. 2009. J. Am. “A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate”, *Chem. Soc.*, 131, 10857–10859.

Diagne, C., Idriss, H., Kiennemann, A. 2002. “Hydrogen production by ethanol reforming over Rh=CeO₂–ZrO₂ catalysts”, *Catalysis Communications*, 3, 565–571.

Dikio, E. D., Farah, A. 2013. “Synthesis, Characterization and Comparative Study of Copper and Zinc Metal Organic Frameworks”, *Chemical Sci Trans.*, 2278, 3318-3458.

Finsky, V., L. Ma, L., Alaerts, D. E., De Vos, Baron, G. V., Denayer, J. F. M. 2009. "Separation of CO₂/CH₄ mixtures with the MIL-53(Al) metal–organic framework", *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (3), 221-227.

Gumma, S., Talu, O. 2002. “Gibbs Dividing Surface and Helium Adsorption”, *Adsorption*, 9 (1), 17-28.

Guo, X., Huang, H., Ban, Y., Yang, Q., Xiao, Y., Li, Y., Yang, W., Zhong, C. 2015. “Mixed matrix membranes incorporated with amine-functionalized titanium-based metal-organic framework for CO₂/CH₄ separation”, *Journal of Membrane Science*, 478, 130-139.

Gutiérrez, N. A., Gil, M.V., Rubiera, F., Pevida, C. 2016. "Adsorption performance indicators for the CO₂/CH₄ separation: Application to biomass-based activated carbons", 142, 361-369.

Hu, Z., Khurana, M., Seah, Y. H., Zhang, M., Guo, Z., Zhao, D. 2015. "Ionized Zr-MOFs for highly efficient post-combustion CO₂ capture", *Chemical Engineering Science*, 124, 61-69.

Iyuke,, S. E., Daud, W. R.W., Mohamad, A. B., Kadhum, A.A.H., Faisal, Z., Shari, A.M., 2000. "Application of Sn-Activated Carbon in Pressure Swing Adsorption for Purification of H₂". *Chemical Engineering Science*, 55, 4745-4755.

Kidnay, A. J., Hiza, M. J. 1967. "High Pressure Adsorption Isotherms of Neon, Hydrogen and Helium at 76oC", *Advances in Cryogenic Engineering*, 12, 730-740.

Kim, H., Kim, S., Kim, J., Ahn, W. 2013. "Liquid phase adsorption of selected chloroaromatic compounds over metal organic frameworks", *Materials Research Bulletin*, 4499-4505.

Kim, S., Kim, J., Kim, H., Cho, H., Ahn, W. 2012. "Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125", *Catalysis Today*, 85-93.

Kim, D.O., Park, J., Ahn, G.R., Jeon, H.J., Kim, J.S., Kim, D.W., Jung, M.S., Lee, S.W., Shin, S.H. 2011. "Synthesis of MOF having functional side group", *Inorganica Chimica Acta*, 370, 76-81.

Li, J., Yang, J., Li, L., Li, J. 2014. "Separation of CO₂/CH₄ and CH₄/N₂ mixtures using MOF-5 and Cu₃(BTC)₂", *Journal of Energy Chemistry*, 23 (4), 453-460.

Li, Y., Yang, R T. 2007. "Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177", *Langmuir*, 23, 12 937-12 944.

Liang, Z., Marshall, M., Chafee A. L. 2009. "CO₂ Adsorption-Based Separation by Metal Organic Framework (Cu-BTC) versus Zeolite (13X)", *Energy & Fuels*, 23, 2785-2789.

Lin, L.M., Rei, M.H. 2001. "Study on the hydrogen production from methanol steam reforming in supported palladium membrane reactor", *Catalysis Today*, 67, 77-84.

Liu, P. L., Zhang, H., Xiang, H., Yan, Y. 2016. "Adsorption separation for high purity propane from liquefied petroleum gas in a fixed bed by removal of alkanes", *Separation and Purification Technology*, 158, 1-8.

Loiseau, T., Ludovic, L., Christophe V. 2006. "MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure, Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and -Oxo-Centered Trinuclear Units", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 10223-10230.

Lu, Y., Dong, Y., Quin, J. 2016. "Porous pcu-type Zn(II) framework material with high adsorption selectivity for CO₂ over N₂", *Journal of Molecular Structure*, 1107, 66-69.

Lu, Z. Z., Rui, Z., Yi-Zhi, L., Zi-Jian, G., He-Gen, Z. 2011. "Solvatochromic Behavior of a Nanotubular Metal–Organic Framework for Sensing Small Molecules", *Journal of the American Chemical Society*, 133 (12), 4172-4174.

Lucena, F.R., Araújo, L. C., Rodrigues, M. D., Silva, T. G., Pereira, V.R, Militão, G. C., Fontes, D. A., Rolim-Neto, P. J., Silva, F. F., Nascimento, S. C. 2013. "Induction of cancer cell death by apoptosis and slow release of 5-fluoracil from metal-organic frameworks Cu-BTC", *Biomed Pharmacother*, 67(8), 707-13.

Ma, S. Q., Wang, X. S., Manis, E. S., Collier, C. D., Zhou, H. C. 2007. "Metal-Organic Framework Based on a Trinickel Secondary Building Unit Exhibiting Gas-Sorption Hysteresis", *Inorg. Chem.*, 46, 3432–3443.

Ma, S., Xi-S.W., Daqiang, Y., Hong-Cai Z. A. 2008. "A Coordinatively Linked Yb Metal–Organic Framework Demonstrates High Thermal Stability and Uncommon Gas-Adsorption Selectivity", *Chem. Int. Ed.* 47, 4130 –4133.

Martis, M., Mori, K., Fujiwara, K., Ahn, W., Yamashita, H., 2013, Amine Functionalized MIL-125 with Imbedded Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Dehydrogenation of Formic Acid at Ambient Temperature, *The Journal of Physical Chemistry*, 117 (44), 22805-22810.

Mori, W., Fumie, I., Keiko, Y., Hirokazu N., Satoshi, T., Michihiko, K. 1997. "Synthesis of New

Adsorbent Copper(II) Terephthalate", *Chemistry Letters*, 26 (12), 1219-1220.

Mori, W., Tomohiko, S., Chika N. K., Tohru, T., Tetsushi, O. 2005. "Discovery and development of microporous metal carboxylates" , *The Chemical Record*, 5 (6), 336-351.

McNamara, N.D. , Neumann, G.T. , Masko, E.T., Urban, J.A., Hicks, J.C. 2013. "Catalytic performance and stability of (V) MIL-47 and (Ti) MIL-125 in the oxidative desulfurization of heterocyclic aromatic sulfur compounds", *Journal of Catalysis*, 305, 217–226.

Munusamy, K., Govind S., Dinesh V. P., Phani, B. ,Somayajulu, R., Rajesh S. S., Hari, C. B. 2012. "Sorption of carbon dioxide, methane, nitrogen and carbon monoxide on MIL-101(Cr): Volumetric measurements and dynamic adsorption studies", *Chemical Engineering Journal*, 195–196 (0), 359-368.

Myers, A. L., Prausnitz, J. L. 1965. "Thermodynamics of mixed-gas adsorption", *AIChE Journal*, 11 (1), 121-127.

Nandasiri, M., Jambovane, S. R., McGrail, P., Schaef, H. T., Nune, S. K.. 2015. "Adsorption, Separation, and Catalytic Properties of Densified Metal-Organic Frameworks", *Coordination Chemistry Reviews*, In press, Accepted Manuscript.

Peter, S. A, Baron, G. V., Gascon, J., Kapteijn, F., Denayer, J. F. M. 2013. "Dynamic desorption of CO₂ and CH₄ from amino-MIL-53(Al) adsorbent", *Adsorption*, 19 (6), 1235-1244.

Plaza, M. G., Riberio, A. M., Ferreira, A., Santos, J. C., Hwang, Y. K., Seo, Y.-K., Lee, U. H., Chang, J. S., Loureiro, J. M., Rodrigues, A. E. 2012. "Separation of C₃/C₄ hydrocarbon mixtures by adsorption using a mesoporous iron MOF: MIL-100(Fe)", *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, 178-190.

Rada, Z. H., Avid, H. R., Shang, J., He, Y., Webley, P., Liu, S., Sun, H., Wang, S. 2015. "Effects of amino functionality on uptake of CO₂, CH₄ and selectivity of CO₂/CH₄ on titanium based MOFs", *Fuel*, 160, 318-327.

Rada, Z.H., Abid, H.R., Shang, J., He, Y., Webley, P., Liu, S., Sun, H., Wang, S. 2015. "Effects of amino functionality on uptake of CO₂, CH₄ and selectivity of CO₂/CH₄ on titanium based MOFs", *Fuel*, 160, 318-327.

Raganatia, F., Gargiulob, V., Ammendolab, P., Alfeb, M., Chironeb, R. 2014. "CO₂ capture performance of HKUST-1 in a sound assisted fluidized bed", *Chemical Engineering Journal*, 239,75-86.

Saha, D., Wei, Z., Deng, S. 2009. "Hydrogen adsorption equilibrium and kinetics in metal-organic framework (MOF-5) synthesized with DEF approach", *Separation and Purification Technology*, 64, 280-287.

Sharma, A., Kaur, S., Mahajan, C. G., Tripathi, S. K., Saini, G. S. S. 2007. "Fourier transform infrared spectral study of N,N'- dimethylformamide-water-rhodamine 6G mixture", *Molecular Physics*, 105:1, 117-123.

Silva, J. A. C., Schumann K., Rodrigues, A. E. 2012. "Sorption and kinetics of CO₂ and CH₄ in binderless beads of 13X zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 158 (0), 219-228.

Sircar, S., Golden, T.C. 2000. "Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption", *Separation Science and Technology*, 35(5). 667-687.

Sun, C.-Y., Wang X. L., Chao Q., Jin, J. L., Su, Z. M., Peng H., Shao, K. Z. 2013. "Solvatochromic Behavior of Chiral Mesoporous Metal–Organic Frameworks and Their Applications for Sensing Small Molecules and Separating Cationic Dyes", *Chemistry – A European Journal*, 19 (11), 3639-3645.

Surble, S., Franck M., Christian S., Tina D., Michel L., Sandrine Bourelly, P., L. Llewellyn, Ferey G. 2006. "Synthesis of MIL-102, A Chromium Carboxylate Metal-Organic Framework, with Gas Sorption Analysis", *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (46), 14889– 14896.

Sun, D., Ye, L., Li, Z. 2015. "Visible-light-assisted aerobic photocatalytic oxidation of amines to imines over NH₂-MIL-125(Ti) ", *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 428-432.

Tamajon, F. J., Alvarez, E., Cerdeira, F., Gomez-Diaz, D. 2016. "Chemical Kinetics of the Reaction

of Carbon Dioxide with Amines in Pseudo m-nth-Order Conditions in Aqueous and Organic Solutions”, *Chemical Engineering Journal*”, 283, 1069-1080.

Tranchemontagne, D.J., Hunt, J.R., Yaghi, O.M. 2008. “Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0”, *Tetrahedron*, 64, 8553-8557.

Tsvion, E., Long, J. R., Gordon, M. H. 2014. Hydrogen Physisorption on Metal–Organic Framework Linkers and Metalated Linkers: A Computational Study of the Factors That Control Binding Strength, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (51), 17827-17835.

Wang, A. P. Cote, Hiroyasu F., Keeffe, M. O., Yaghi, O. M. 2008. “Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs”, *Nature*, 453-458.

Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Zeng, G., Chen, X., Leng, L., Wu, Z., Jiang, L., Li, H. 2015. “Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction”, *Journal of Hazardous Materials*, 286, 187-194.

Xu, Q., Wang, Y., Jin, G., Jin, D., Li, K., Mao, A., Hu, X. 2014. “Photooxidation assisted sensitive detection of trace Mn^{2+} in tea by NH_2 -MIL-125 (Ti) modified carbon paste electrode”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 201, 274-280.

Yang, S.J., Im, J.H., Kim, T., Lee, K., Park, C.R. 2011. “MOF-derived ZnO and ZnO@C composites with high photocatalytic activity and adsorption capacity”, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 376-382.

Yazaydin, A. O., Benin, A. I. Faheem, S. A. Jakubczak, P., Low J., Richard J., Willis, R., Snurr, R. 2009. *Q. Chem. Mater.*, 21, 1425– 1430.

Zhang, X., Liu, Y., Pang, Y., Gao, M., Pan, H. 2014. “Significantly improved kinetics, reversibility and cycling stability for hydrogen storage in $NaAlH_4$ with the Ti-incorporated metal organic framework MIL-125(Ti) ”, *Journal of Material Chemistry*, 2, 1847-1854.

Zhang, Y., Fua, B., Liu, K., Zhang, Y., Li, X., Wen, S., Chen, Y., Ruan, S., 2014. “Humidity sensing

properties of FeCl₃-NH₂-MIL-125(Ti) composites”, *Sensors and Actuators B*, 201, 281–285.

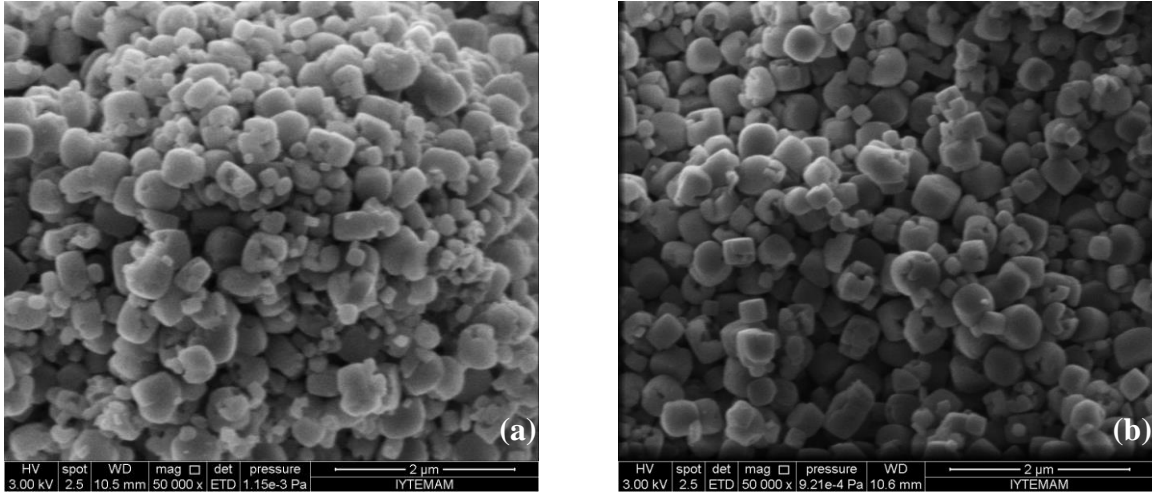
Zhao, Z., Wang, S., Yang, Y., Li, X., Li, J., Li, Z. 2015. “Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1)”, *Chemical Engineering Journal*, 259, 79,89.

Zhao, Z., Li, Z., Lin, Y.S. 2009, “Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on Metal-Organic Framework (MOF-5)”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10015-10020.

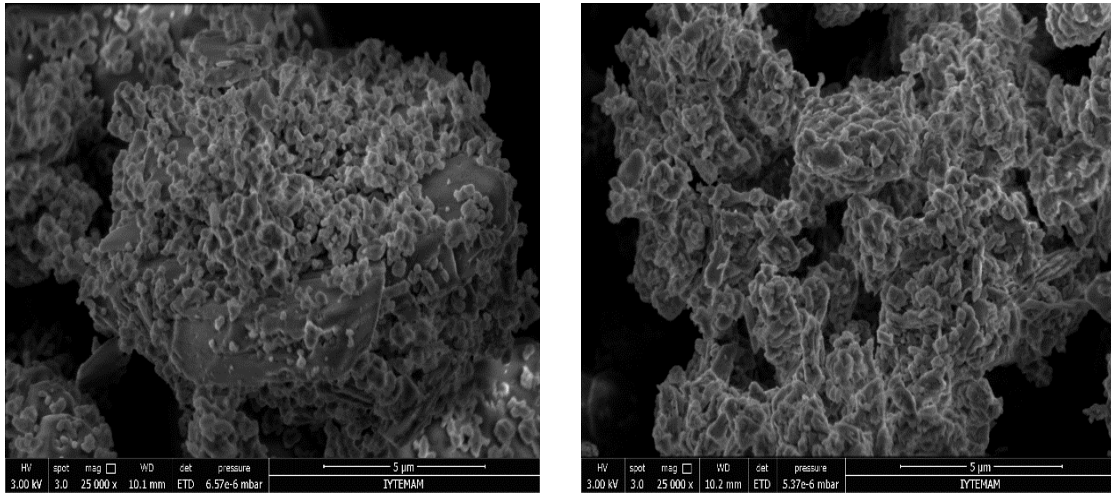
Zhao, Y., Ding, H., Zhong, Q. 2013. “Synthesis and characterization of MOF-aminated graphite oxide composites for CO₂ capture”, *Applied Surface Science*, 284, 138-144.

Zlotea, C., Phanon, D., Mazaj, M., Heurtaux, D., Guillerm, V., Serre, C., Horcajada, P., Devic, T., Magnier, E., Cuevas, F., Férey, G., Llewellyn, P.L., Latroche, M. 2011. “Effect of NH₂ and CF₃ functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs”, *Dalton Trans.*, 40(18), 4879-81.

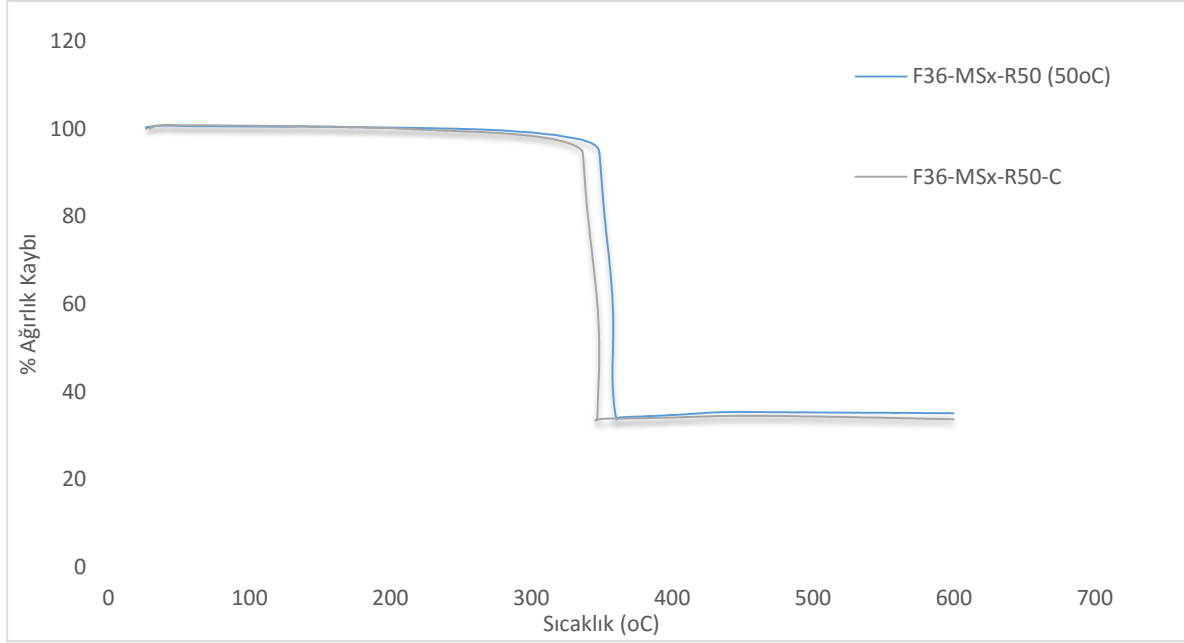
EK-1



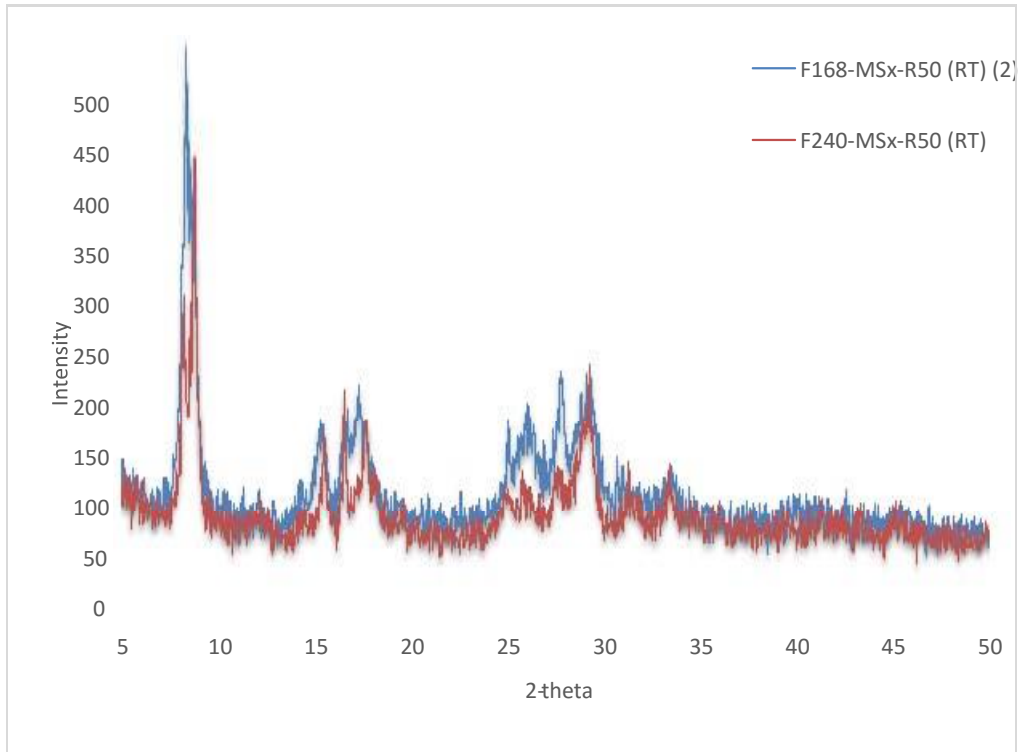
Şekil Ti1. Ti-TPA MOF tanelerine reaksiyon süresi etkisini gösteren SEM fotoğrafları a. 72 saat b. 144 saat (Karıştırmalı reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 95 \text{ } ^\circ\text{C}$, $n_{\text{Ti}} / n_{\text{TPA}} = 1/2$, Sıcak DMF – Karıştırmalı MeOH yıkama)



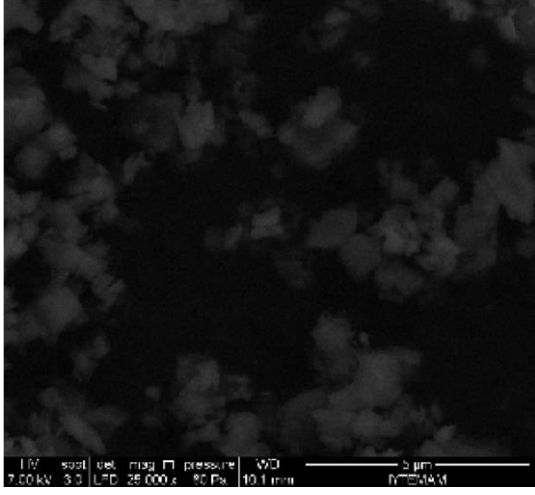
Şekil Zn1. Zn-TPA MOF tanelerine Zn^{2+} konsantrasyon etkisini gösteren SEM fotoğrafları a. [0.2] b. [0.5] (Otoklav reaktör, $T_{\text{reaksiyon}} = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{reaksiyon}} = 72 \text{ saat}$, $n_{\text{Zn}} / n_{\text{TPA}} = 1.5$, Sıcak DMF yıkaması, Karıştırmalı MeOH yıkaması)



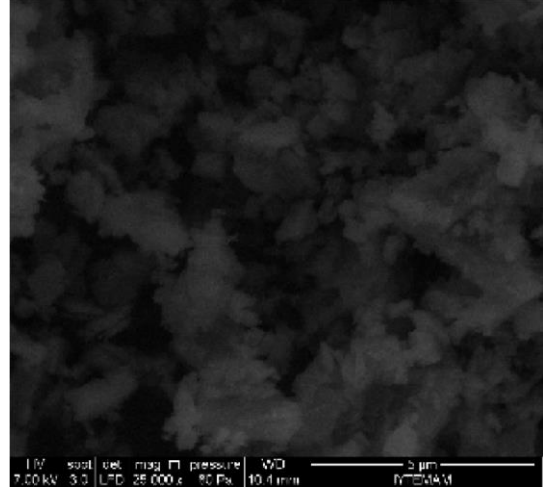
Şekil Cu1. 110°C (F36-MSx-R50) ve 50°C (F36-MSx-R50 (50°C)) de sentezlenen MOF'ların ısı davranış eğrileri.



Şekil Cu2. Cu-TPA metal organik ağ yapılarının X-ışını kırınımı örgülerine sentez süresinin etkisi

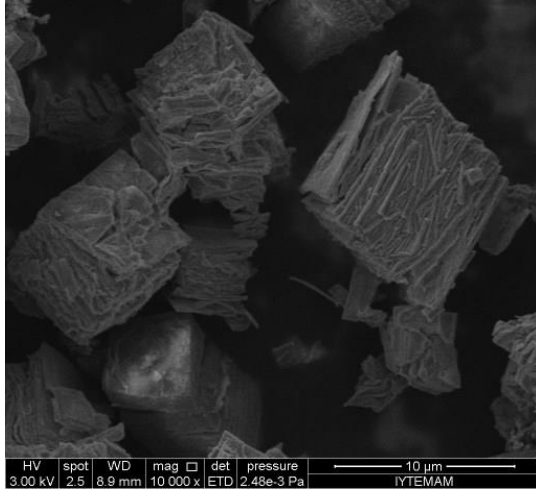


(a)

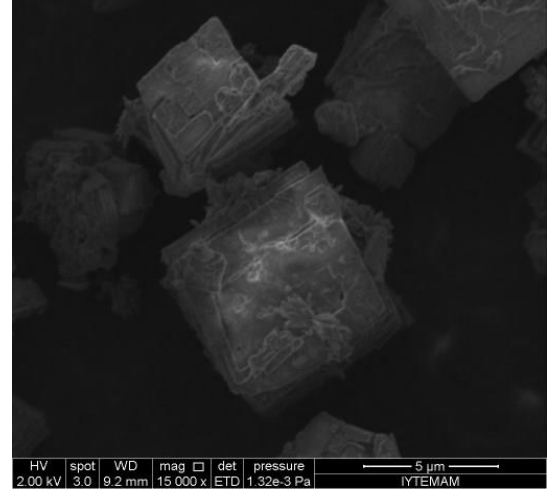


(b)

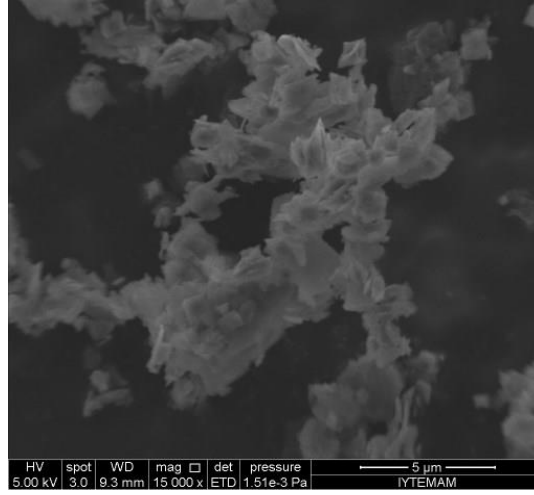
Şekil Cu3. Sentezlenen MOF'ların SEM fotoğrafları CuTPA- F168-MSx-R50 (RT) (2) (a), CuTPA- F240-MSxR50 (RT) (b) .



(a)

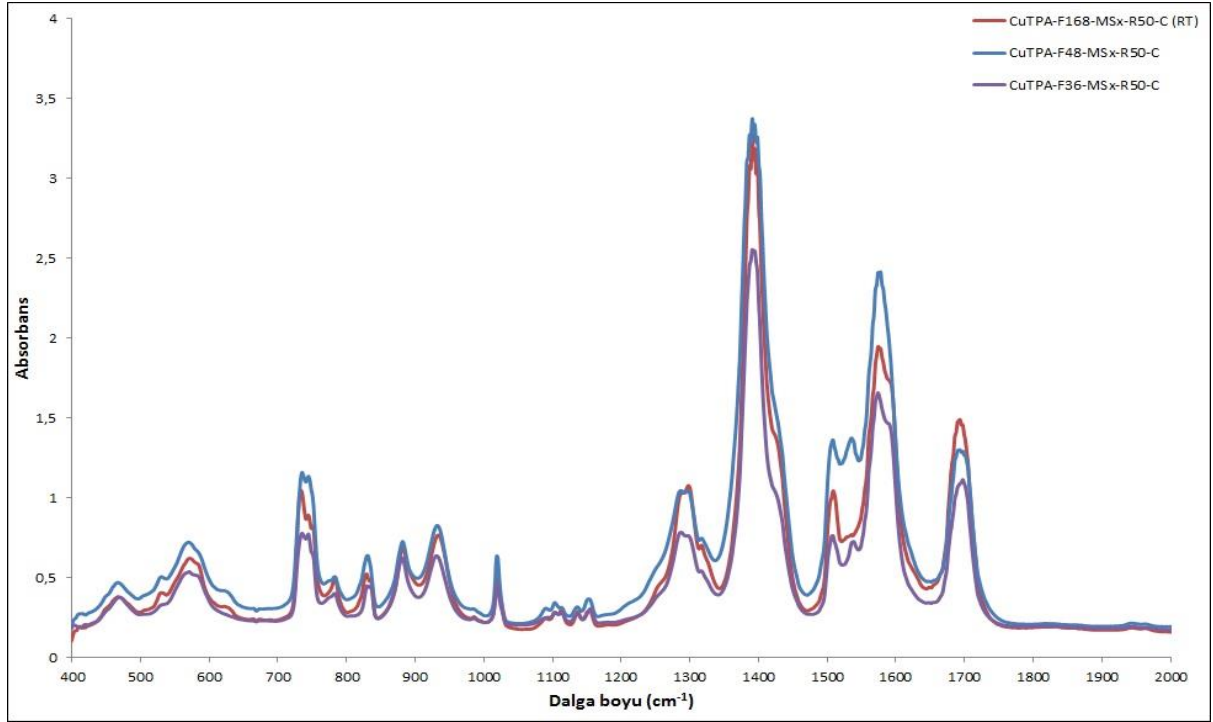


(b)

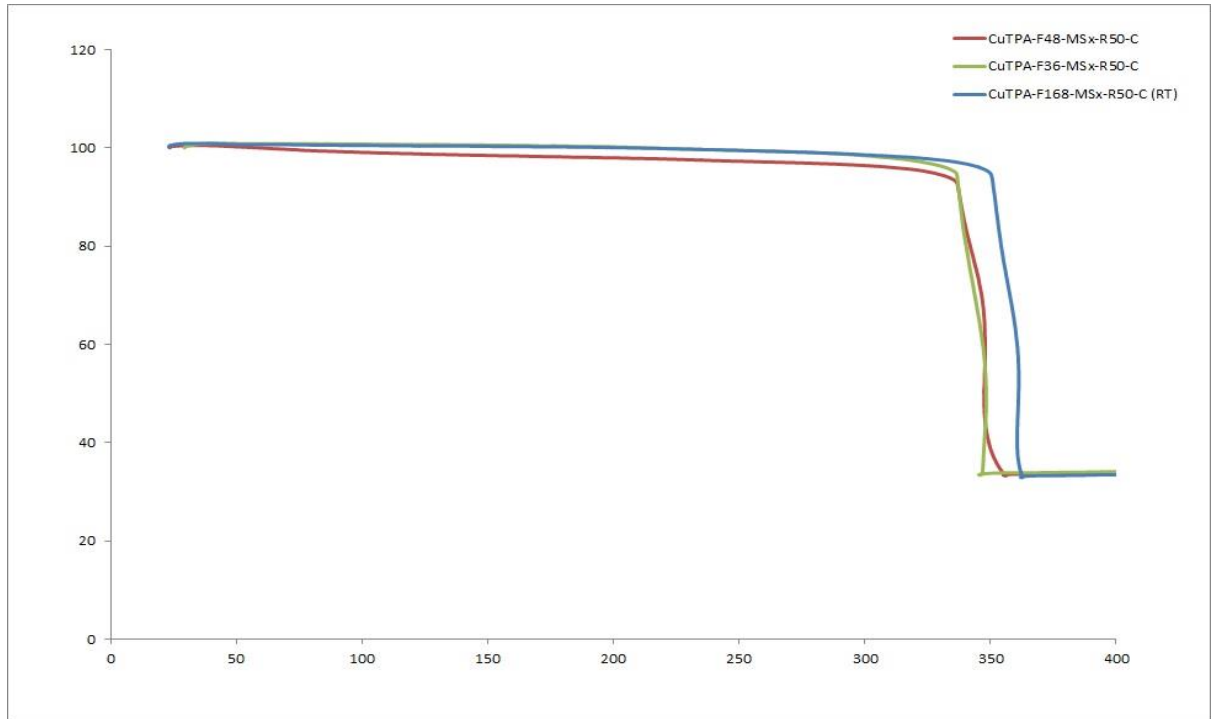


(c)

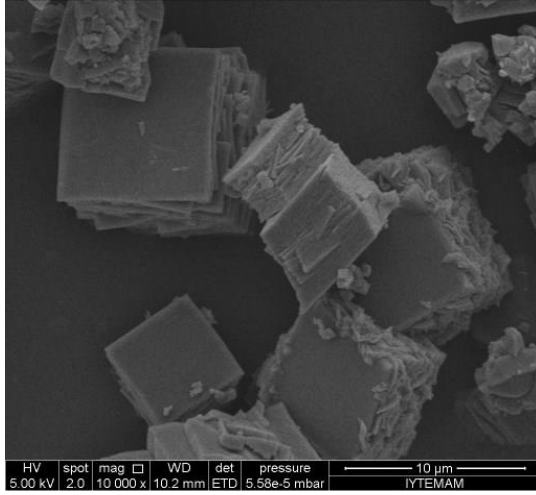
Şekil Cu4. Sentezlenen MOF'ların SEM fotoğrafları CuTPA-F36-MSx-R50-C (a), CuTPA-F48-MSx-R50-C (b), CuTPA-F168-MSx-R50-C (RT) (c).



Şekil Cu5. Sentezlenen MOF'ların (CuTPA-F36-MSx-R50-C, CuTPA-F48-MSx-R50-C, CuTPA-F168-MSx-R50-C (RT)) FT-IR soğurum eğrileri.



Şekil Cu6. Sentezlenen MOF'ların (CuTPA-F36-MSx-R50-C, CuTPA-F48-MSx-R50-C, CuTPA-F168-MSx-R50-C (RT)) ısıl davranış eğrileri.

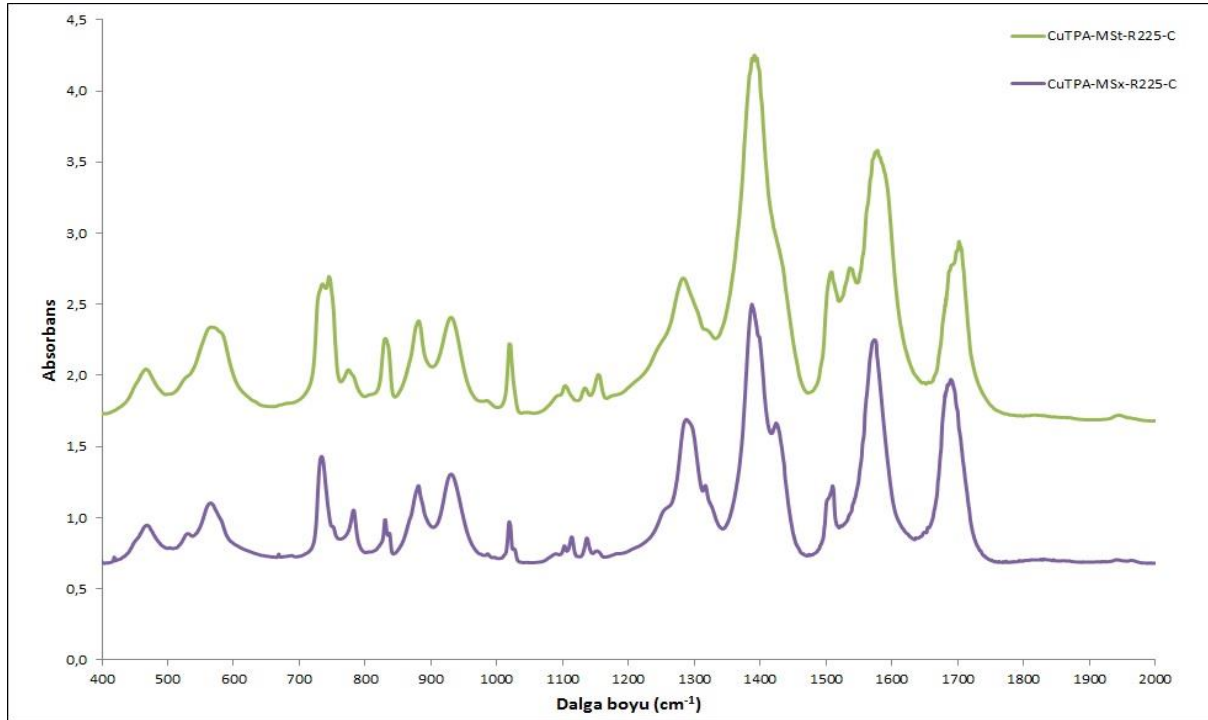


(a)

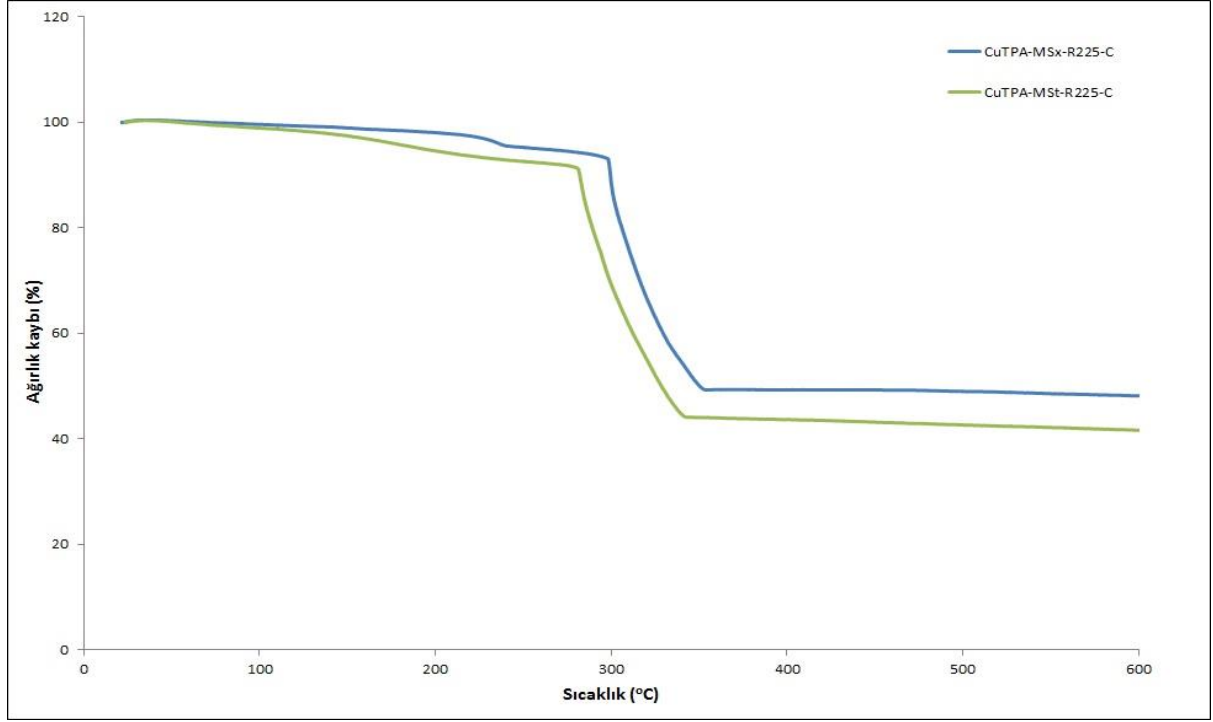


(b)

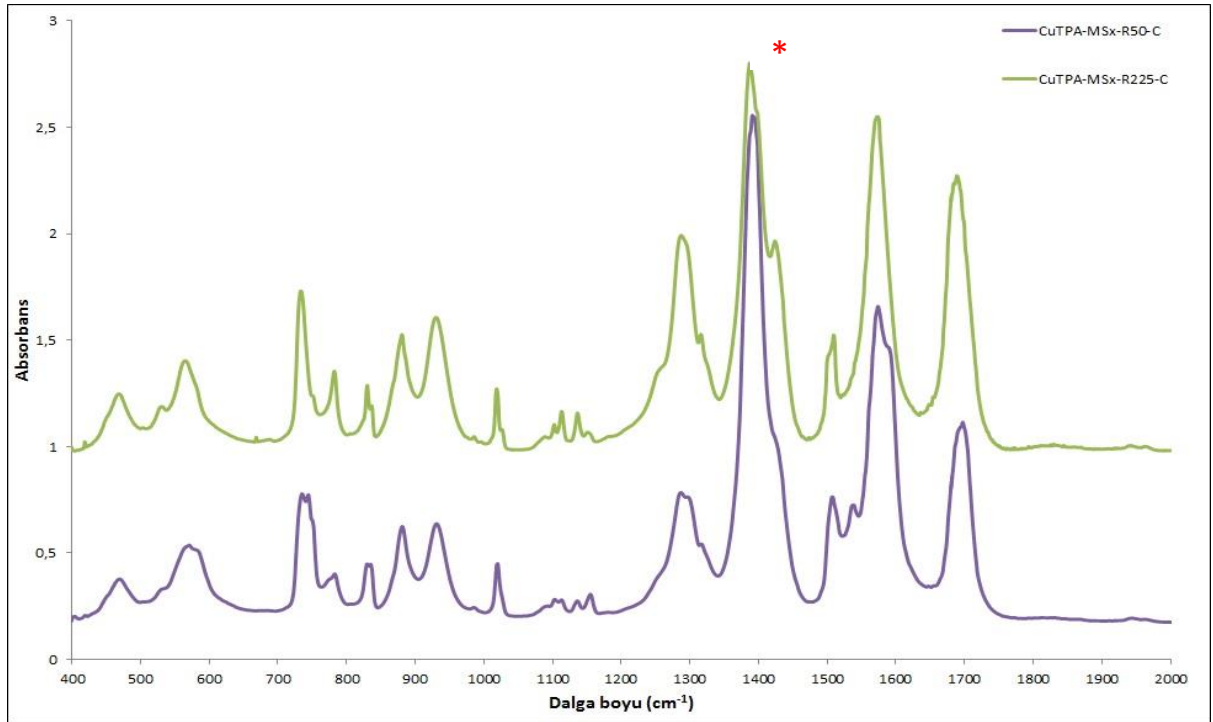
Şekil Cu7. Kristalizasyon basamağından sonra DMF (CuTPA-F36-DSx-R225-C) (a) ve Metanol (CuTPA-F36-MSx-R225-C) (b) ile yıkanmış MOF ların SEM fotoğrafları



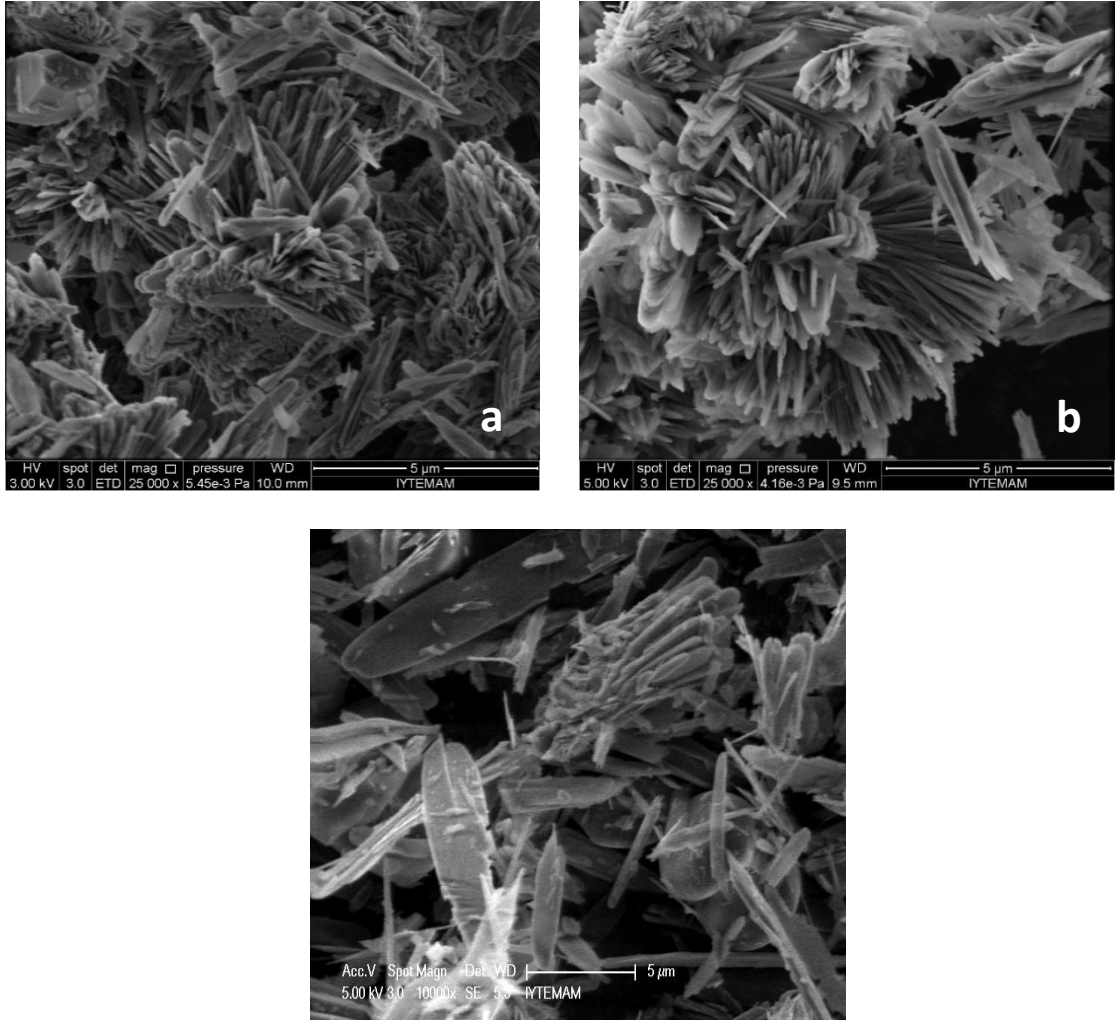
Şekil Cu8. 36 saat süre ile şhot şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan Cu-TPA MOF larının FTIR soğurması



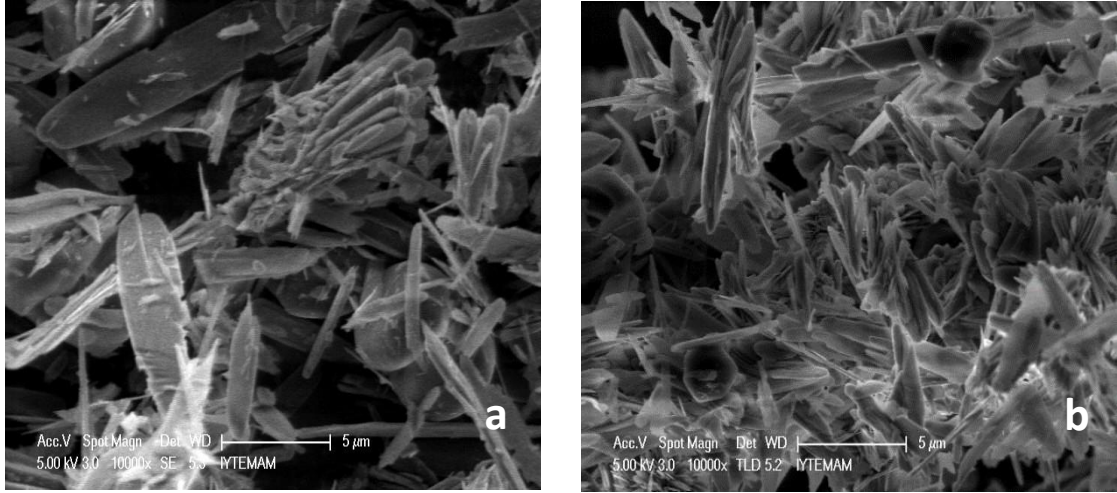
Şekil Cu9. 36 saat süre ile şhot şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan MOF (Cu-TPA) larının Isıl Ağırlık Eğrilerine Yılama Tipini Etkisi



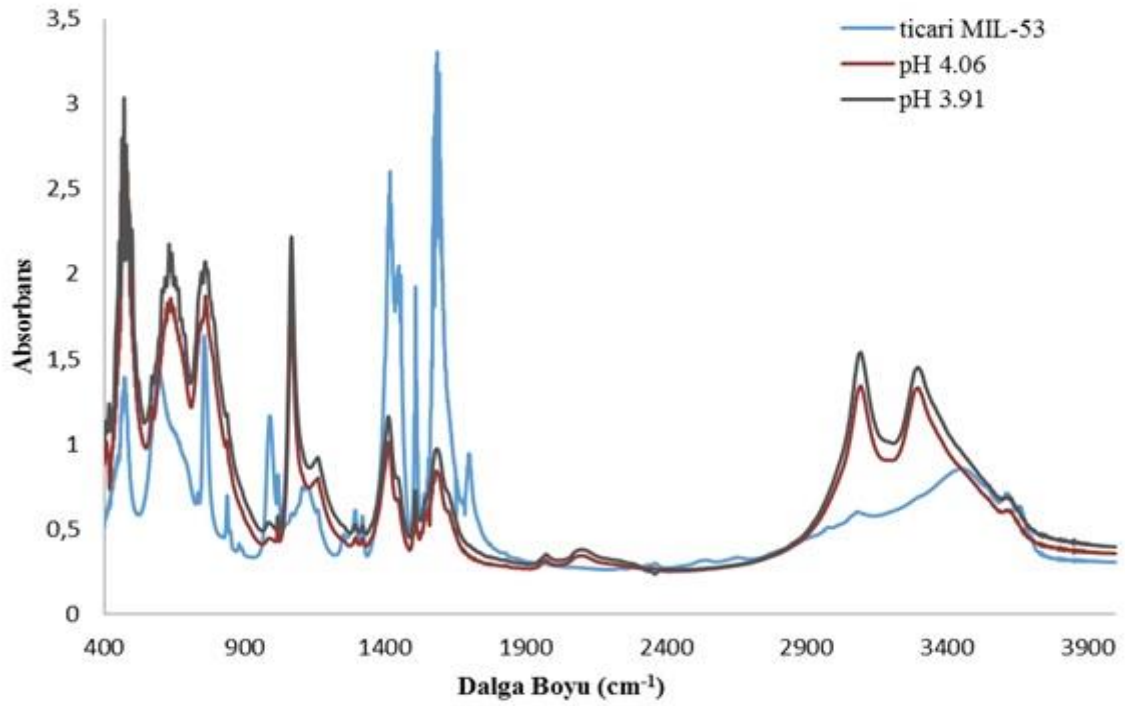
Şekil Cu10. 36 saat süre ile şhot şişede sentezlenen ve metanol ile yıkanan MOF (Cu-TPA) larının FT-IR spektrumlarına aktivasyon sıcaklığının etkisi: CuTPA-F36-MSx-R50-C (a), CuTPA-F36-MSx-R225-C (b)



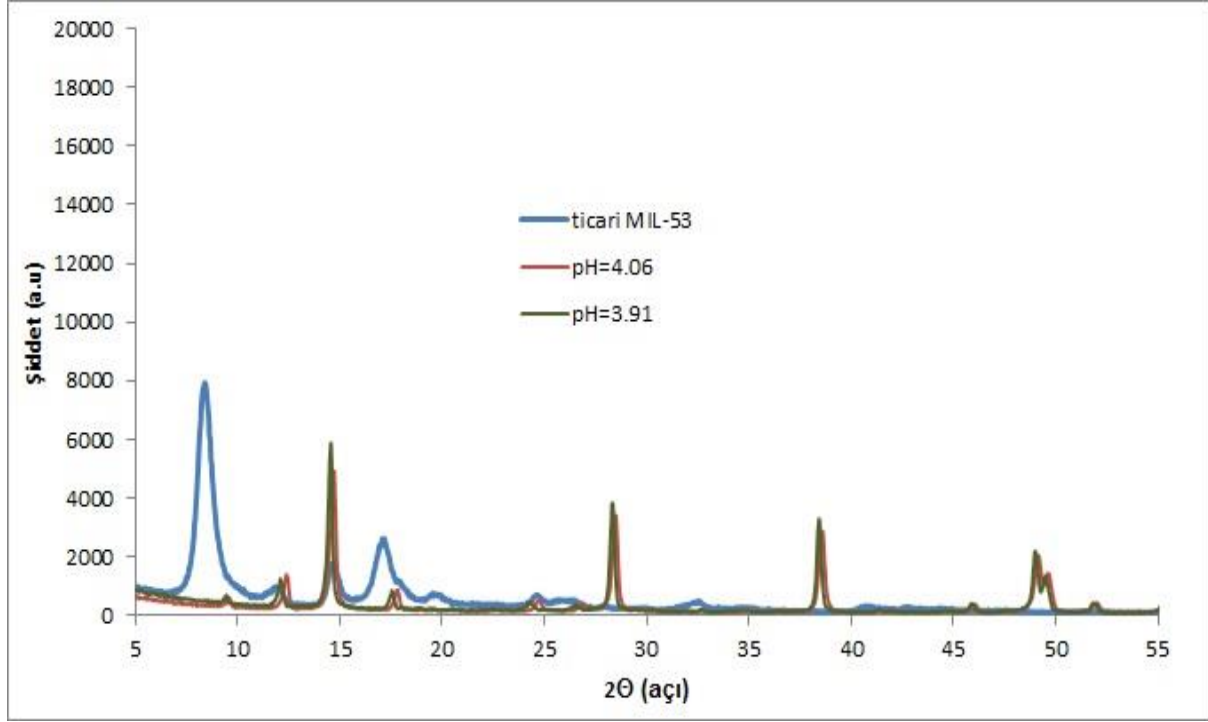
Şekil A11. Al-TPA örneklerine ön karıştırma süresinin etkisini gösteren SEM görüntüleri a. 1 saatlik karıştırma b. 3.5 saatlik karıştırma c. 5 saatlik karıştırma ($T_{kri}= 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$)



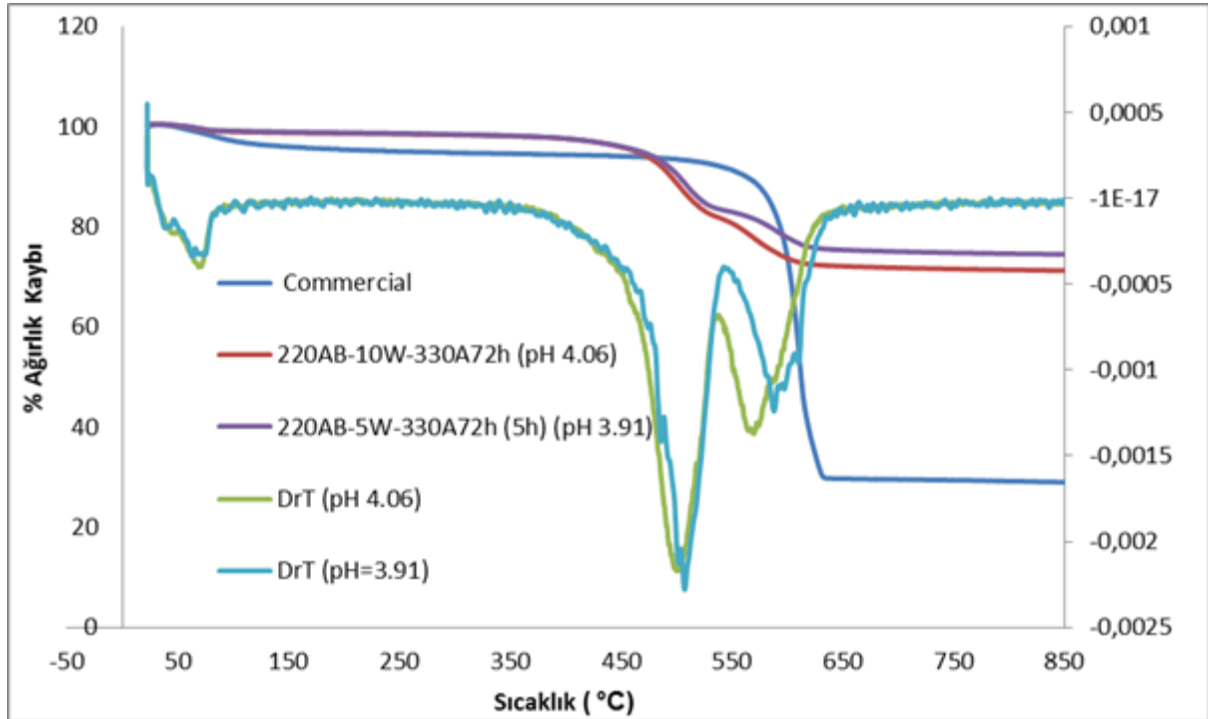
Şekil A12. Al-TPA örneklerine yıkama sayısı ve pH etkisini gösteren SEM görüntüleri
a. pH=3.91 (5 defa su yıkaması) b. pH=4.01 (10 defa su yıkaması) ($T_{kri}= 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$)



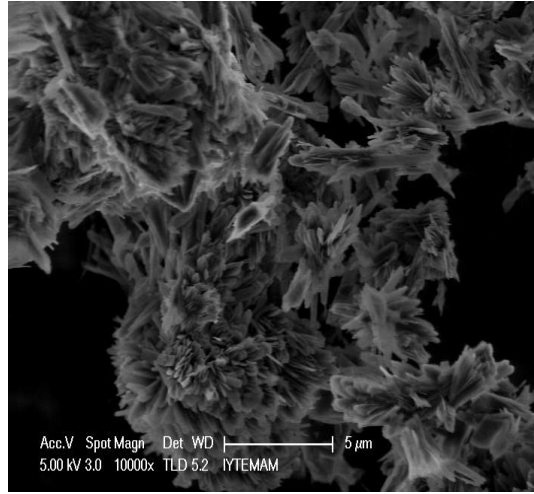
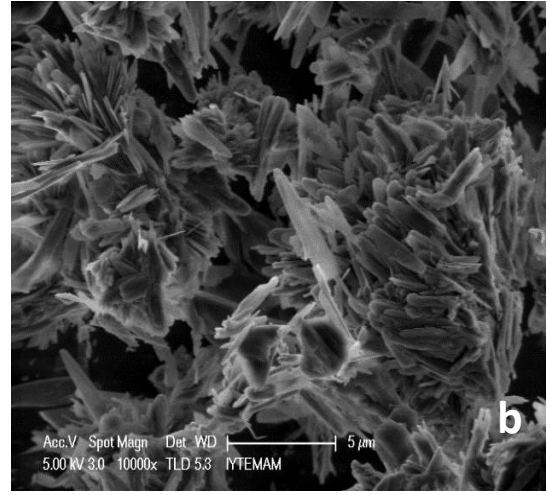
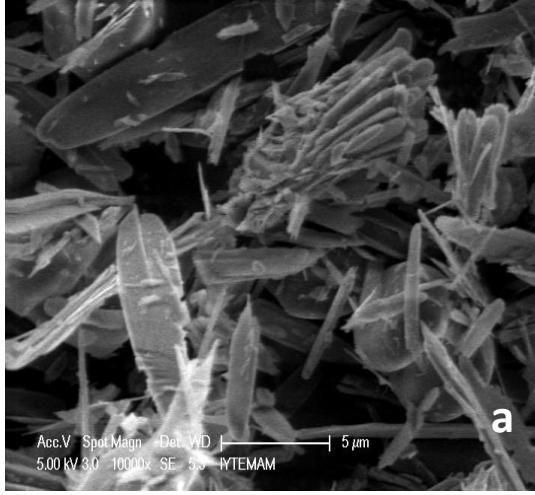
Şekil A13. Al-TPA örneklerine yıkama sayısı ve pH etkisini gösteren FTIR spektrumları
($T_{kri}= 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$)



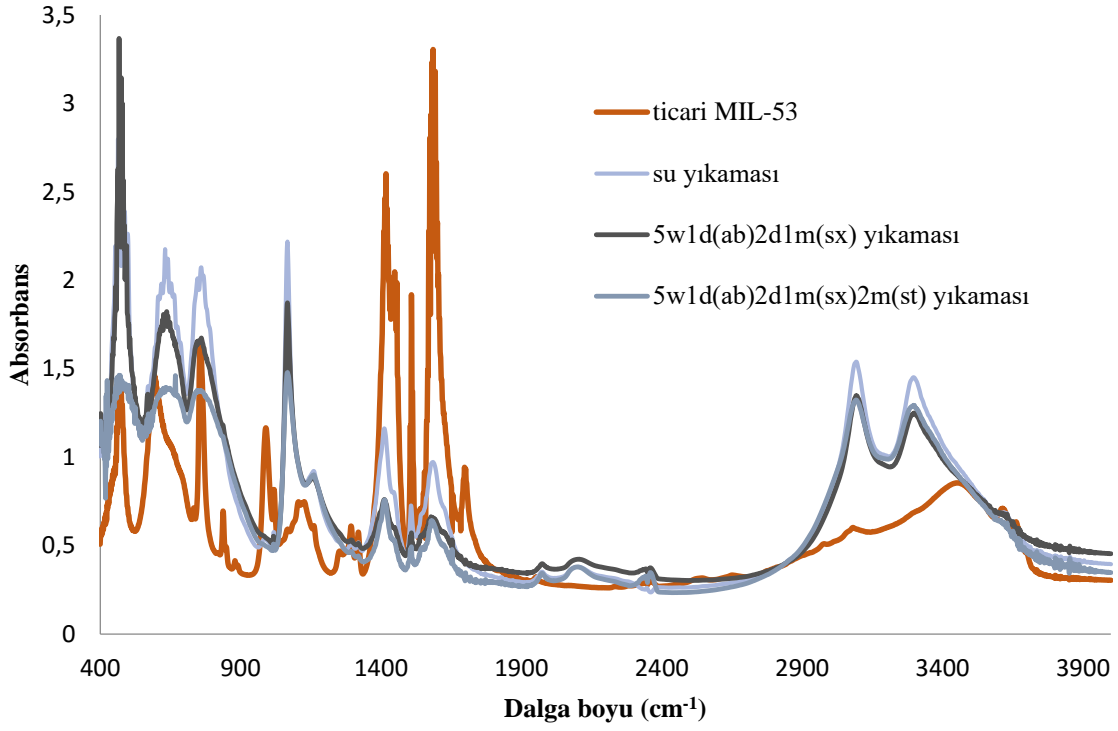
Şekil A14. Al-TPA örneklerine yıkama sayısı ve pH etkisini gösteren FTIR spektrumları
($T_{kri} = 220 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{kri} = 72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su} = 1/0.5/80$)



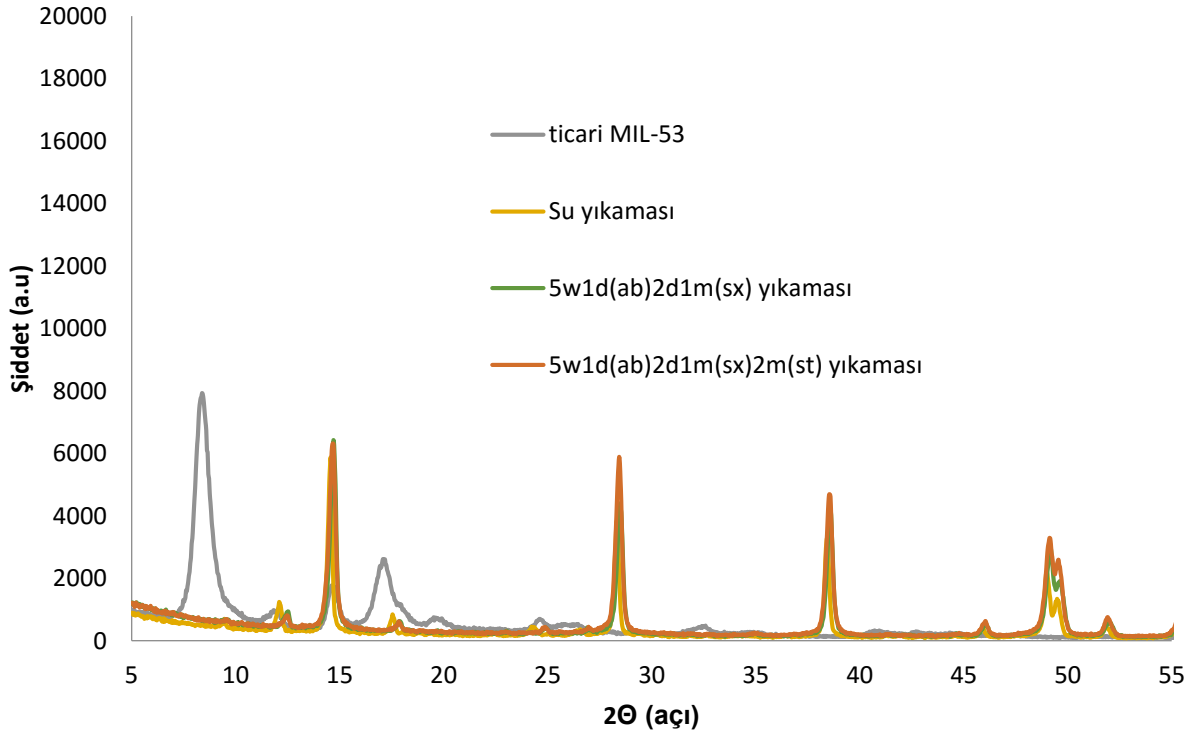
Şekil A15. Al-TPA örneklerine yıkama sayısı ve pH etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri
($T_{kri} = 220 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{kri} = 72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su} = 1/0.5/80$)



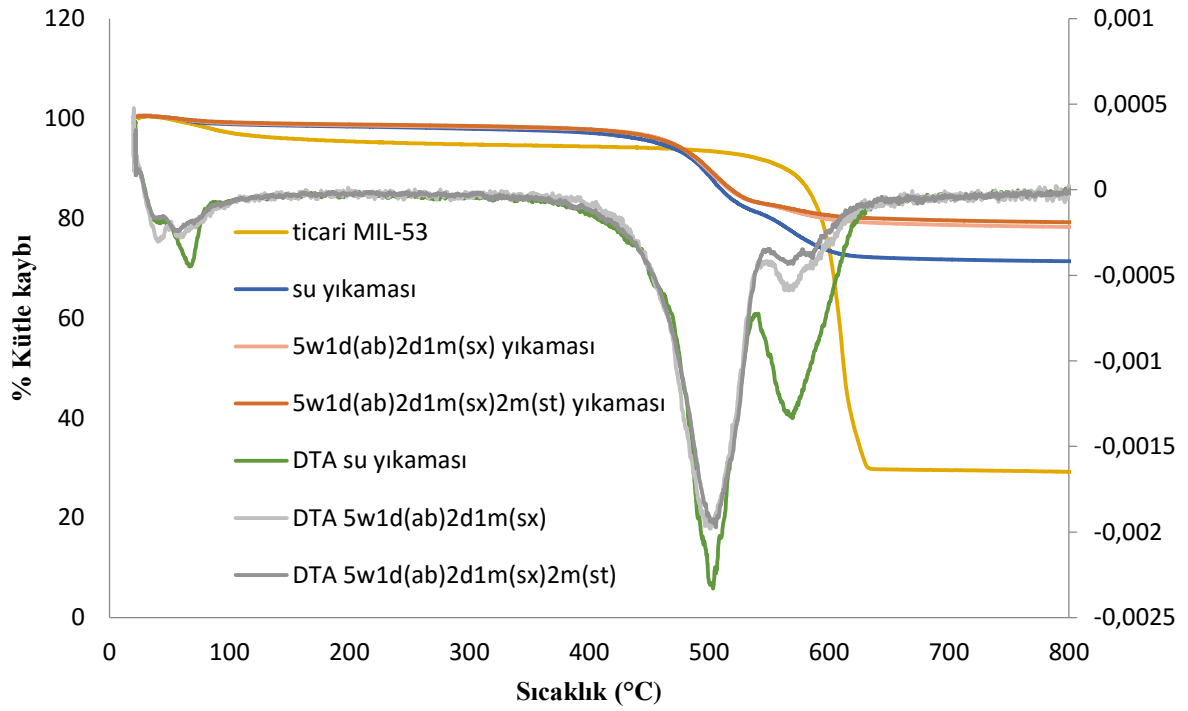
Şekil A16. Al-TPA örneklerine çözücü ve yıkama basamaklarının etkisini gösteren SEM görüntüleri a. 5 defa su yıkaması b. 5W1D2HD1M(sx) yıkamalı c.5W1D2HD1M(sx)2M yıkamalı örnek ($T_{kri}= 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$)



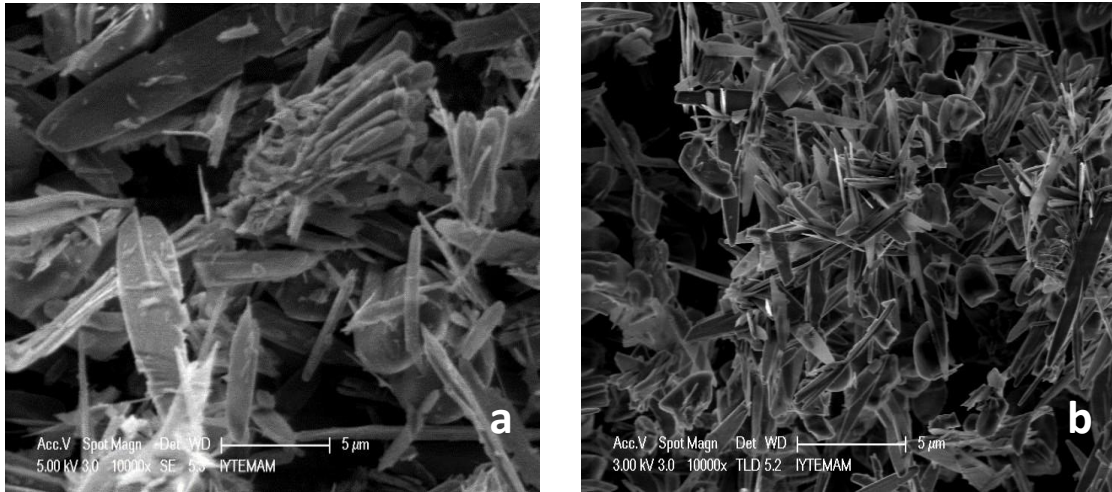
Şekil A17. Al-TPA tanelerine çözücü ve yıkama basamaklarının etkisini gösteren FTIR spektrumları ($T_{kri}=220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$)



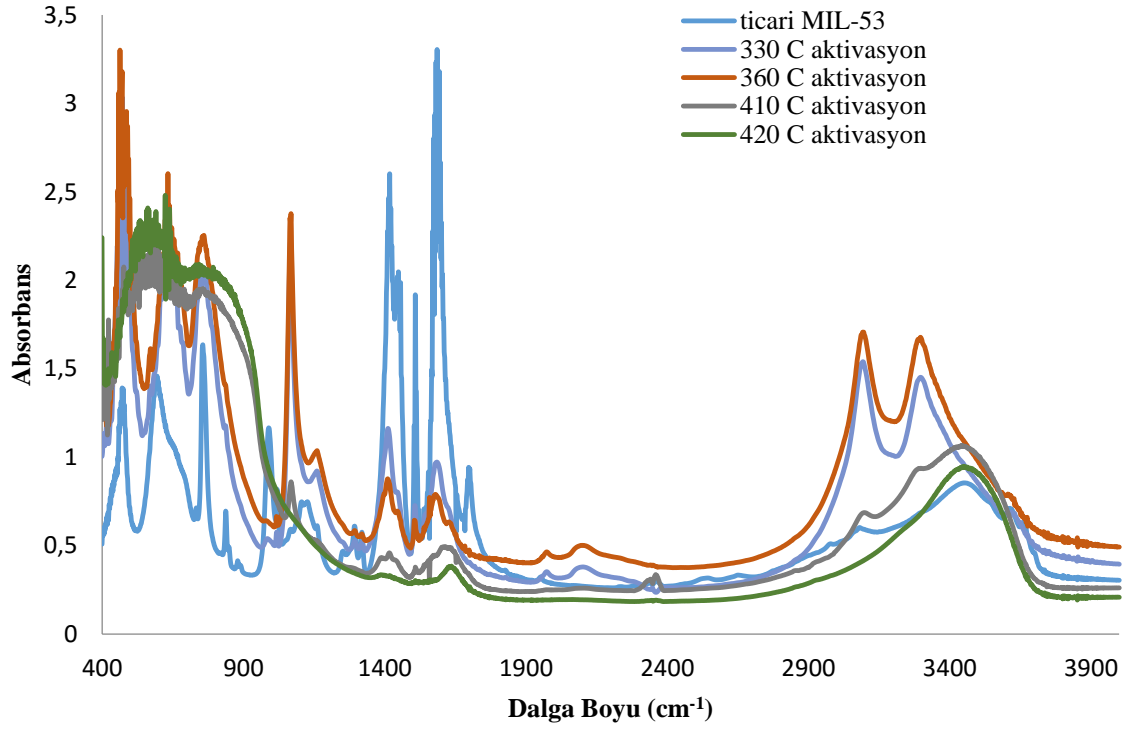
Şekil A18. Al-TPA örneklerine çözücü ve yıkama basamaklarının etkisini gösteren XRD spektrumları ($T_{kri}=220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{kri}=72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su}=1/0.5/80$)



Şekil A19. Al-TPA örneklerine çözücü ve yıkama basamaklarının etkisini gösteren TGA ve DrTGA eğrileri ($T_{kri} = 220 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{kri} = 72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su} = 1/0.5/80$)

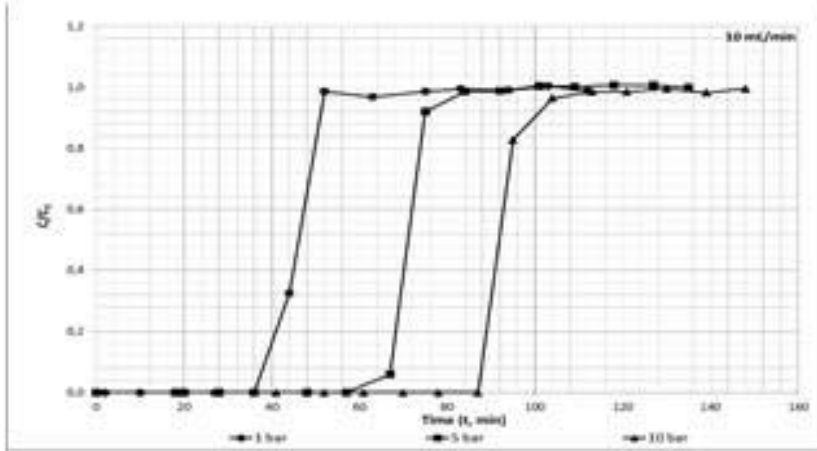


Şekil A110. Farklı aktivasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerine olan etkisini gösteren SEM görüntüleri a. 330 °C'de b. 360 °C aktivasyon sıcaklıkları ($T_{kri} = 220 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{kri} = 72\text{sa}$, $n_{Al/TPA/su} = 1/0.5/80$, yıkama=5defa su, $t_{akt} = 72\text{s}$)

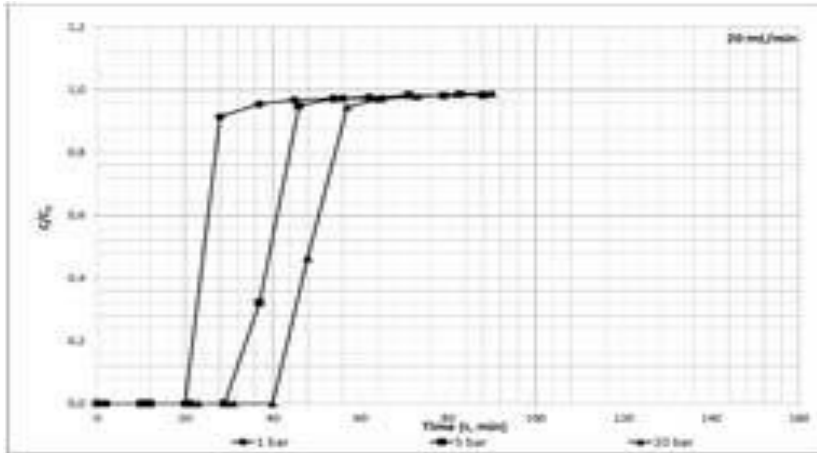


Şekil A111. Farklı aktivasyon sıcaklığının Al-TPA örneklerine olan etkisini gösteren FTIR spektrumları ($T_{\text{kri}}= 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{kri}}=72\text{sa}$, $n_{\text{Al/TPA/su}}=1/0.5/80$, yıkama=5defa su, $t_{\text{akt}}= 72\text{s}$)

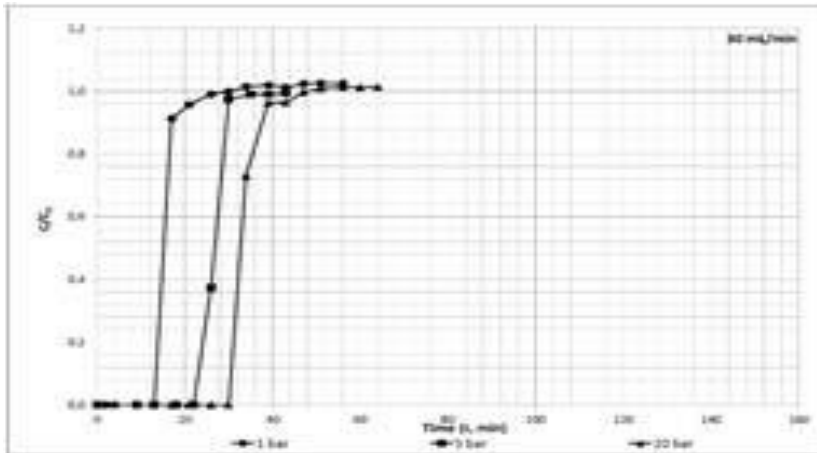
EK2



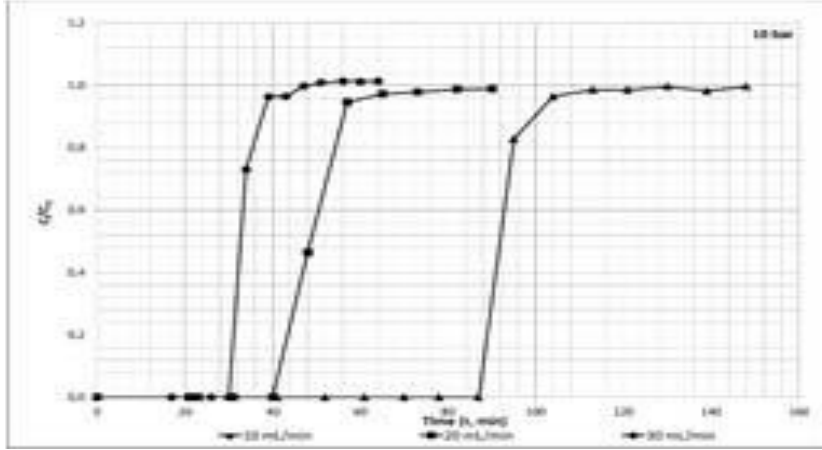
Şekil 4.3.1. Zeolit 13-X ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk , Kolon basıncı: 1bar (◆), 5bar(■), 10bar(▲))



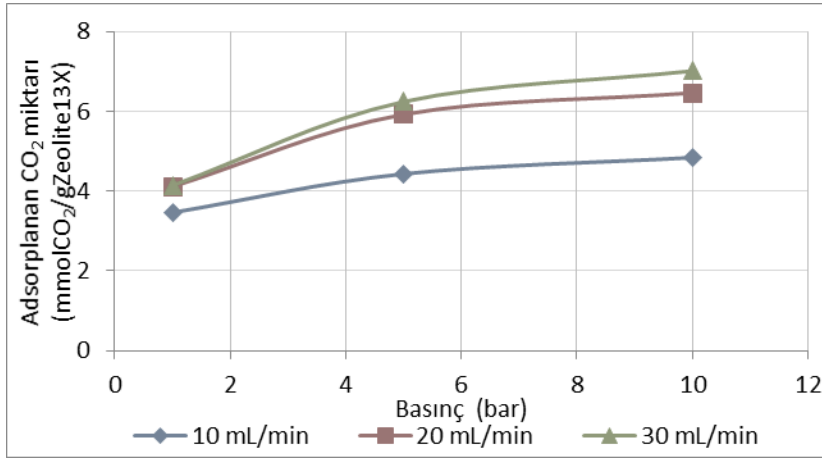
Şekil 4.3.2. Zeolit 13-X ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk , Kolon basıncı: 1bar (◆), 5bar(■), 10bar(▲))



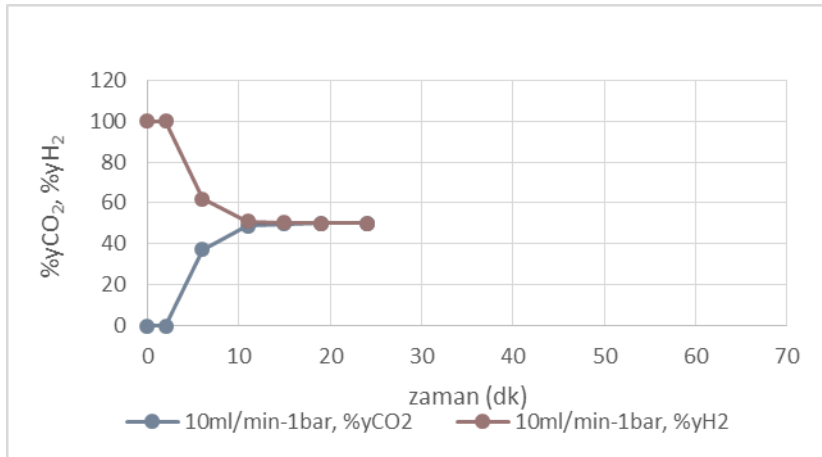
Şekil 4.3.3. Zeolit 13-X ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk , Kolon basıncı: 1bar (◆), 5bar(■), 10bar(▲))



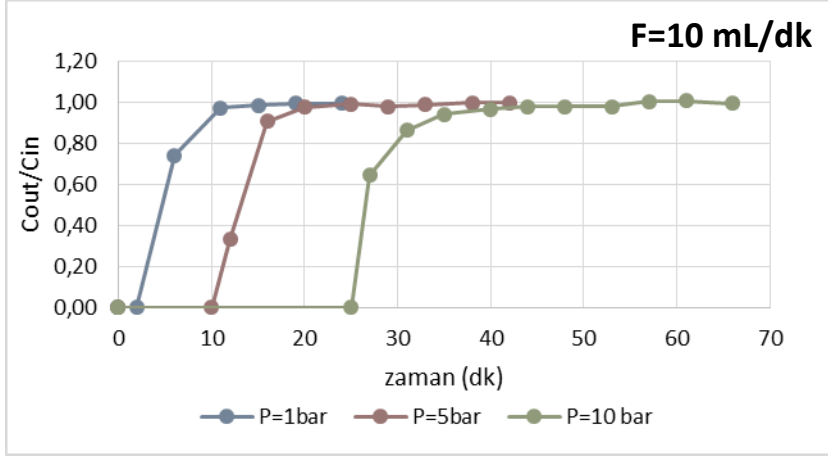
Şekil 4.3.4. Zeolit 13-X ile doldurulan kolonda CO₂ salıverme eğrilerine gaz akış hızının etkisi (Basınç:10 bar, CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı:10 mL/dk (▲), 20 mL/dk (■) ve 30 mL/dk (●)) Dolgulu kolon etrafında yapılan adsorbat dengesi Denklem 1 de yer almaktadır.



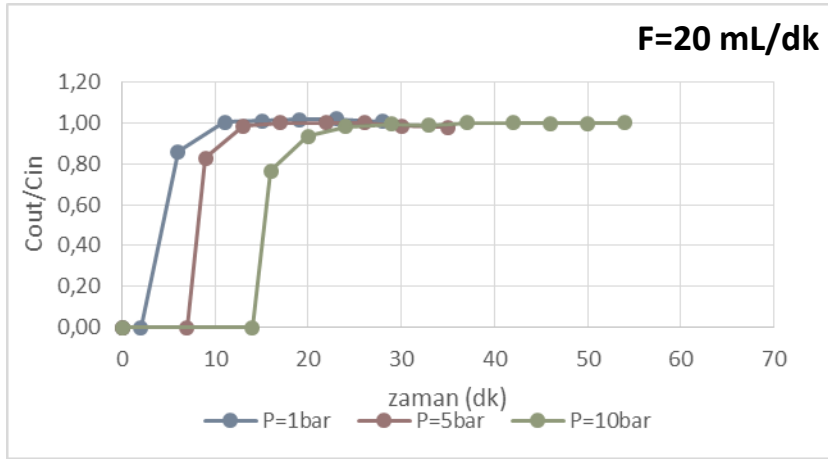
Şekil 4.3.5. Zeolit 13X ile doldurulan kolonda farklı CO₂/H₂ gaz karışımı akış hızlarında ve basınçlarda adsorplanan CO₂ miktarları



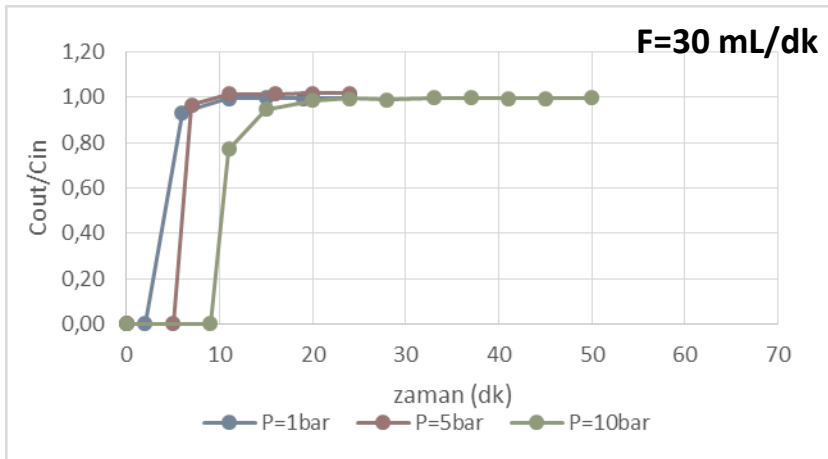
Şekil 4.3.6. Cu-TPA ile doldurulan kolon çıkışında zamana bağlı CO₂ ve H₂ fraksiyonları (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk, Kolon basıncı: 1 bar)



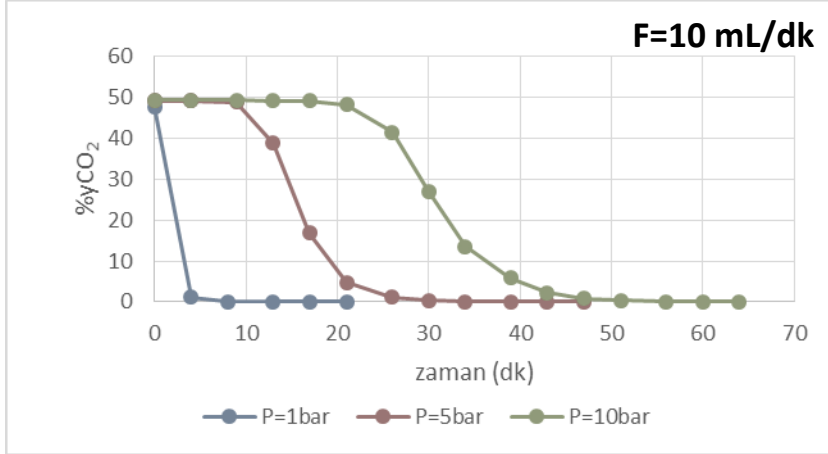
Şekil 4.3.7. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk)



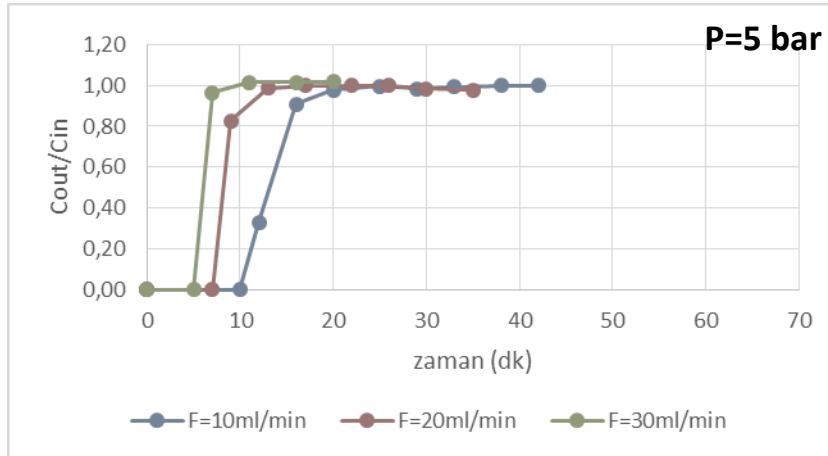
Şekil 4.3.8. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk)



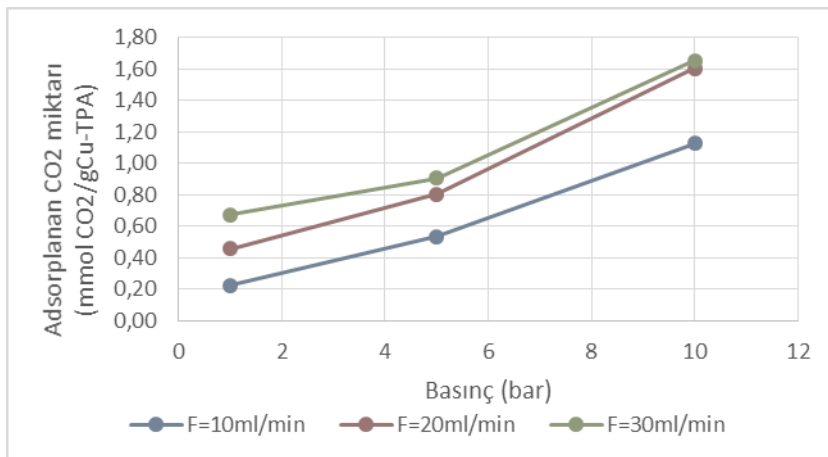
Şekil 4.3.9. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk)



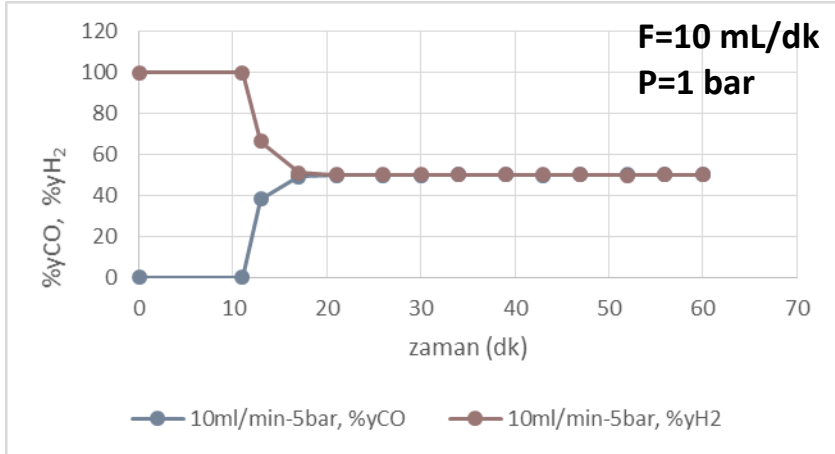
Şekil 4.3.10. Cu-TPA ile doldurulan kolonda Helyum geçişi ile elde edilen CO₂ desorpsiyon grafiği (Helyum besleme hızı: 10mL/dk)



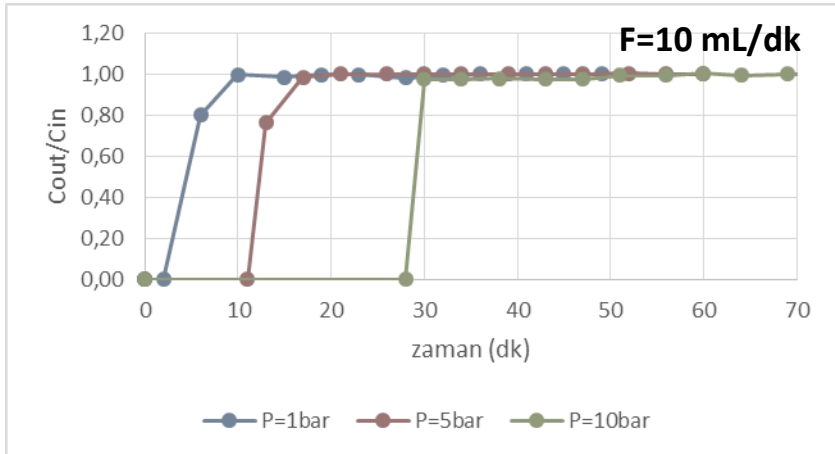
Şekil 4.3.11. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



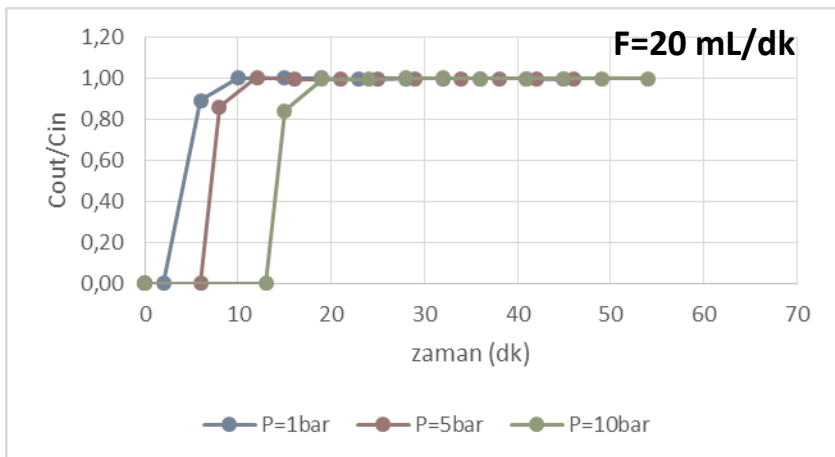
Şekil 4.3.12. Cu-TPA ile doldurulan kolonda farklı CO₂/H₂ gaz karışımı akış hızlarında ve basınçlarda adsorplanan CO₂ miktarları



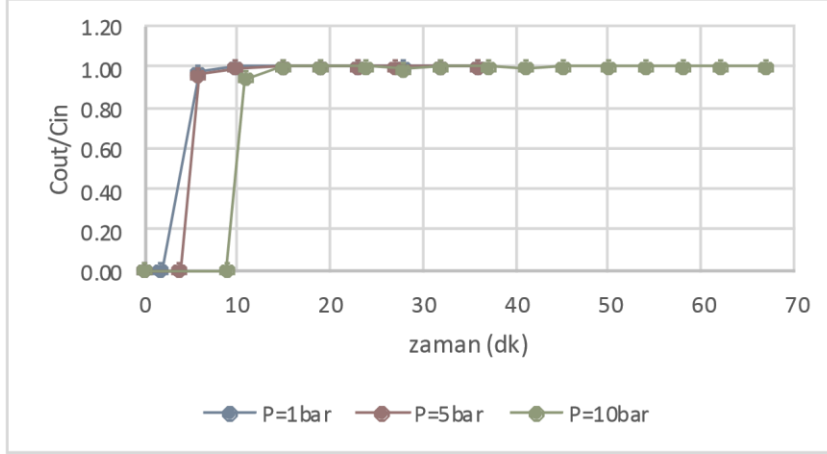
Şekil 4.3.13. Cu-TPA ile doldurulan kolon çıkışında zamana bağlı CO ve H₂ mol fraksiyonları (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



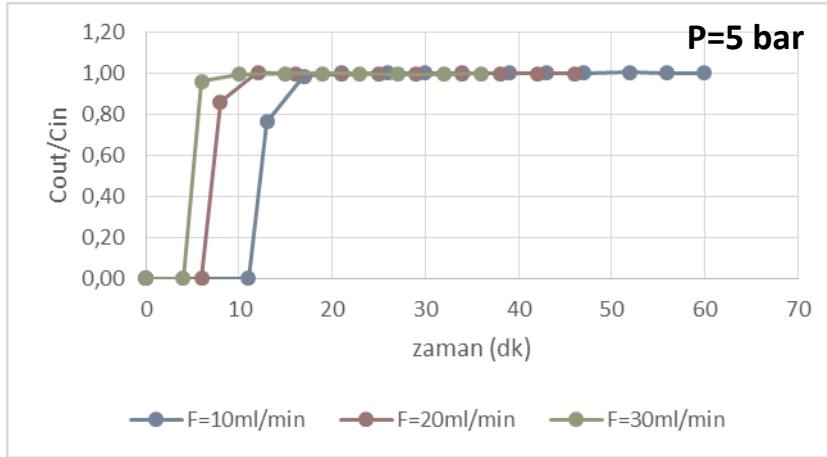
Şekil 4.3.14. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk)



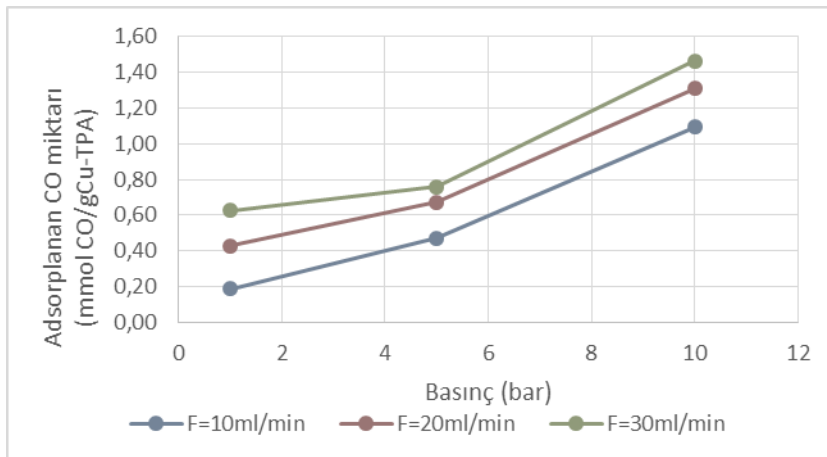
Şekil 4.3.15. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk)



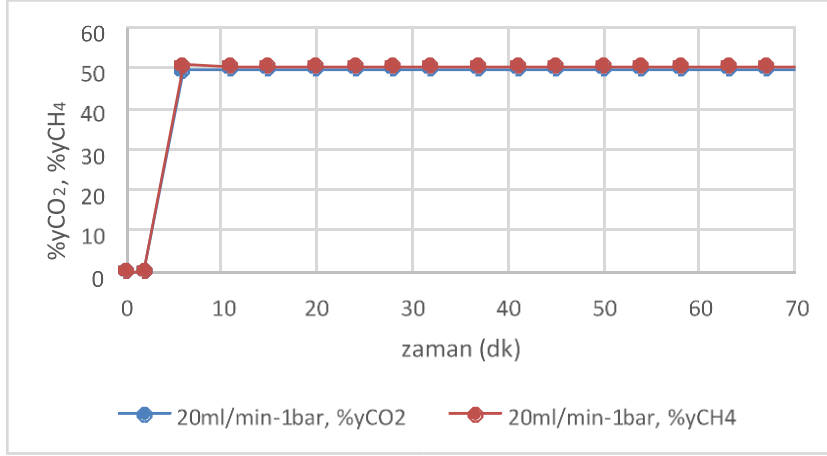
Şekil 4.3.16. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk)



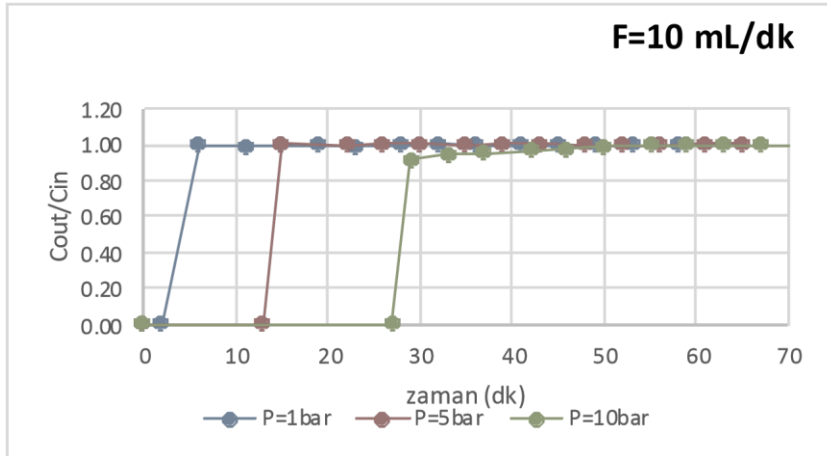
Şekil 4.3.17. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine beslenen CO/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



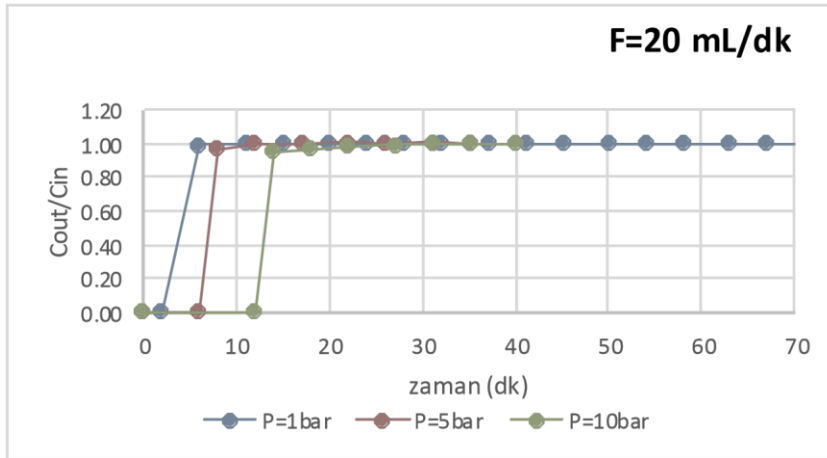
Şekil 4.3.18. Cu-TPA ile doldurulan kolonda farklı CO/H₂ gaz karışımı akış hızlarında ve basınçlarda adsorplanan CO miktarları



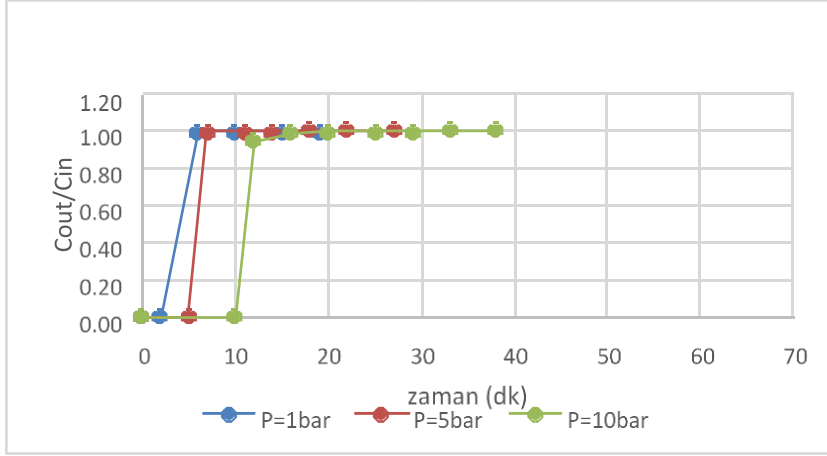
Şekil 4.3.19. Cu-TPA ile doldurulan kolon çıkışında zamana bağlı CO₂ ve CH₄ fraksiyonları (CO₂/CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 1 bar)



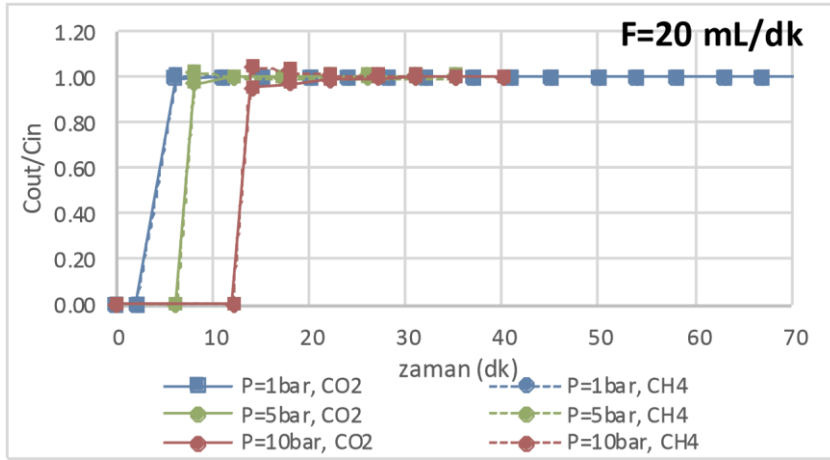
Şekil 4.3.20. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk)



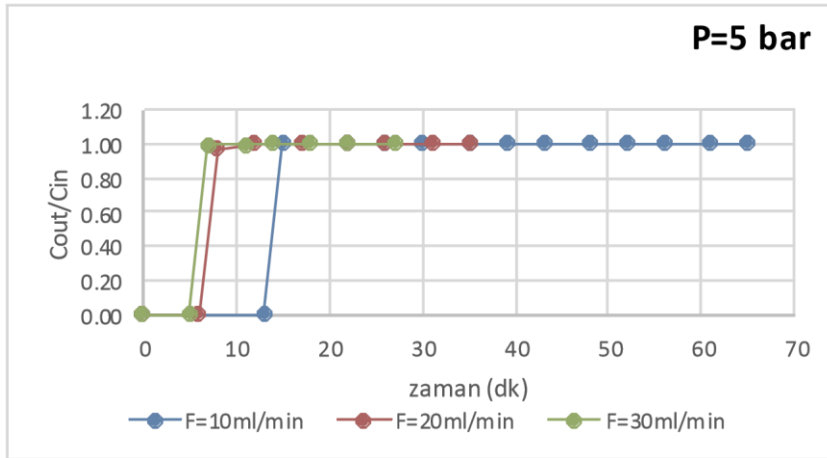
Şekil 4.3.21. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk)



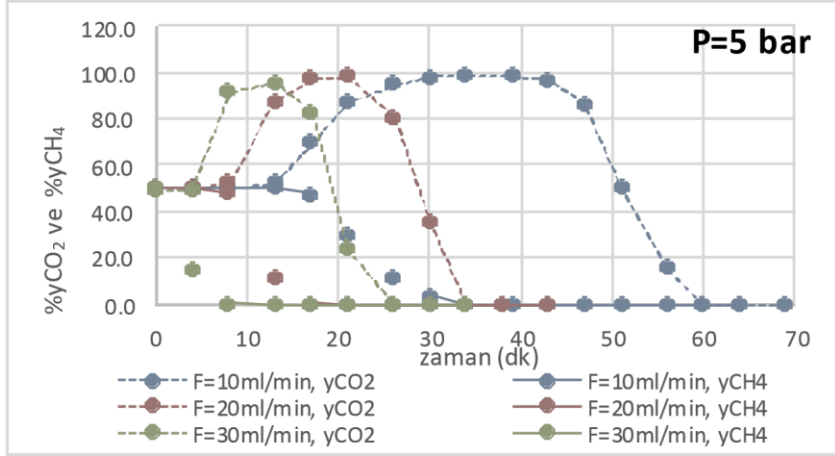
Şekil 4.3.22. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk)



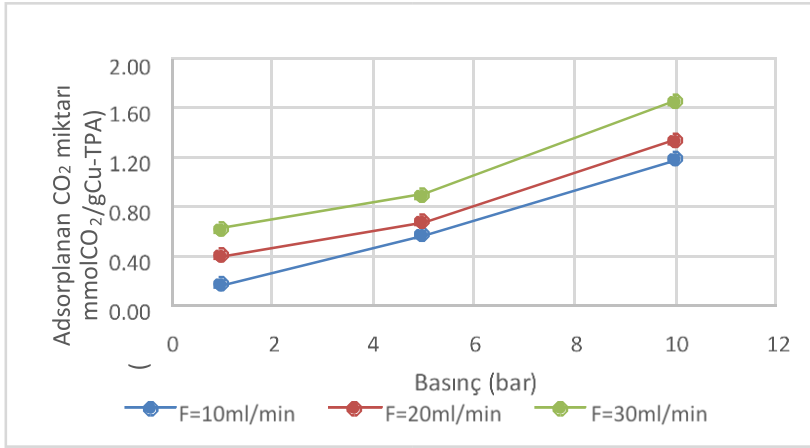
Şekil 4.3.23. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ ve CH₄ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, düz çizgi - CO₂ eğrisi, kesikli çizgi - CH₄ eğrisi)



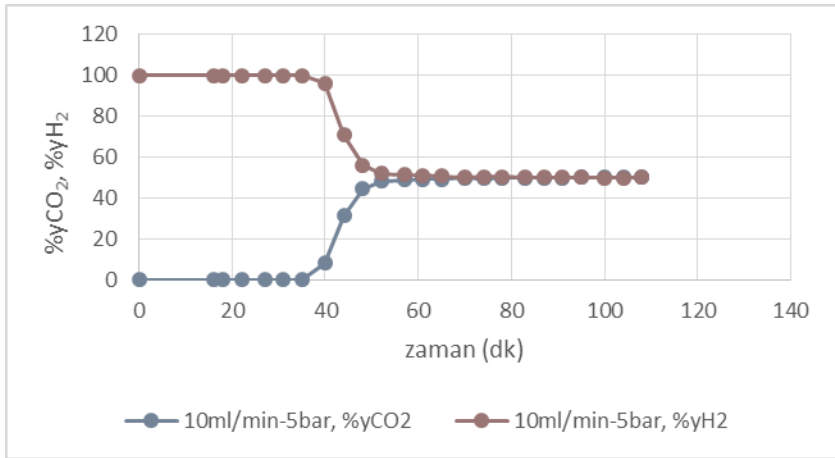
Şekil 4.3.24. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/CH₄ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



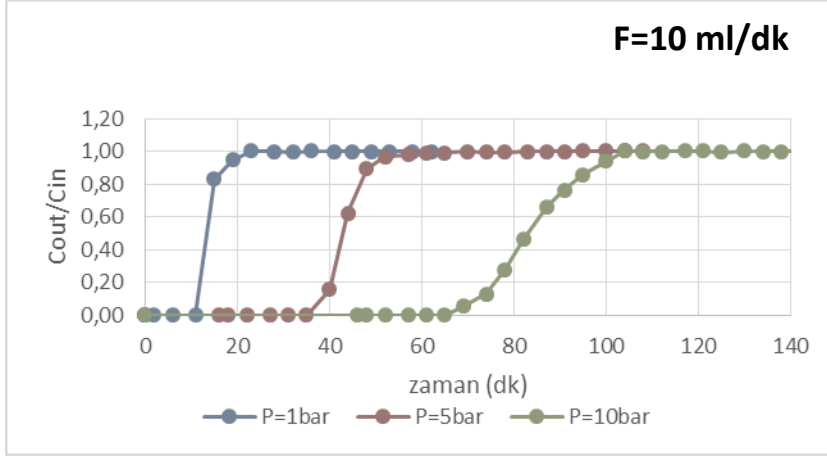
Şekil 4.3.25. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ ve CH₄ desorpsiyon eğrilerine beslenen helyum gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar, düz çizgi –CO₂ fraksiyonu, kesikli çizgi--CH₄ fraksiyonu)



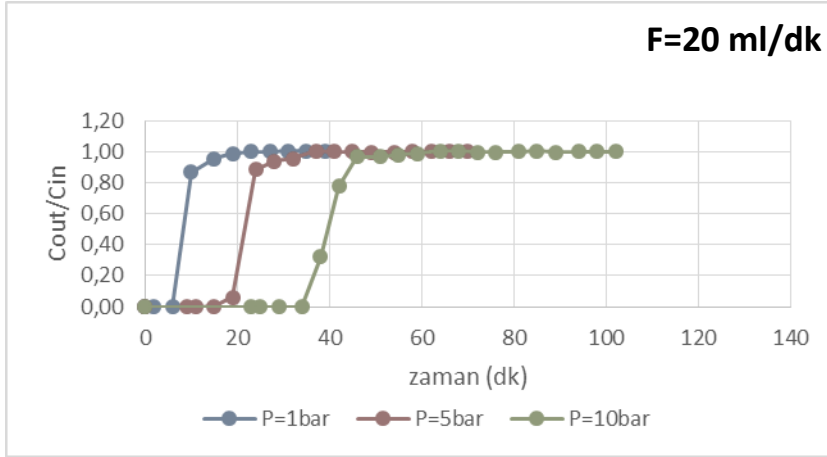
Şekil 4.3.26. Cu-TPA ile doldurulan kolonda farklı CO₂/CH₄ gaz karışımı akış hızlarında ve basınçlarda adsorplanan CO₂ miktarları



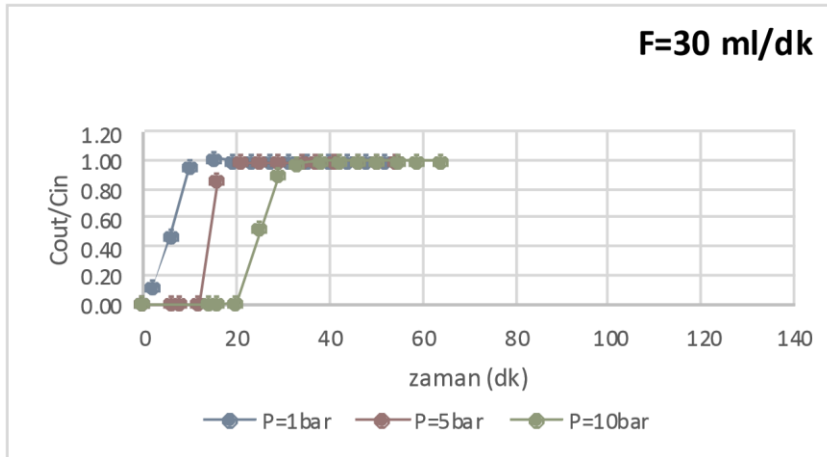
Şekil 4.3.27. Ti-TPA ile doldurulan kolon çıkışında zamana bağlı CO₂ ve CH₄ fraksiyonları (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



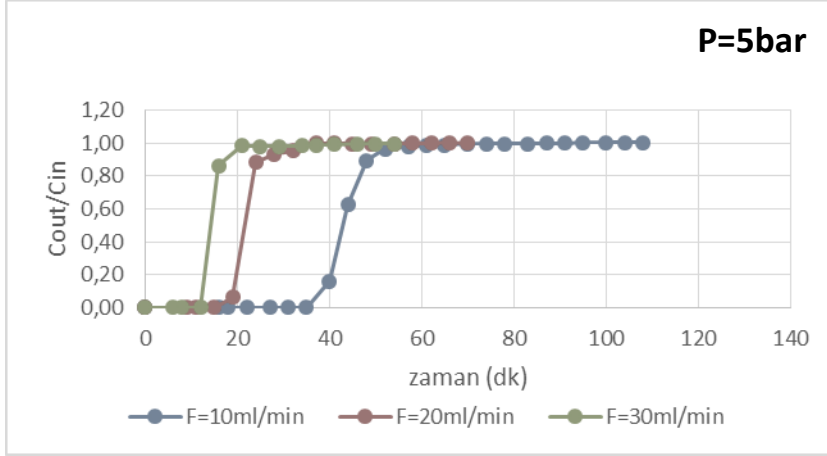
Şekil 4.3.28. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk)



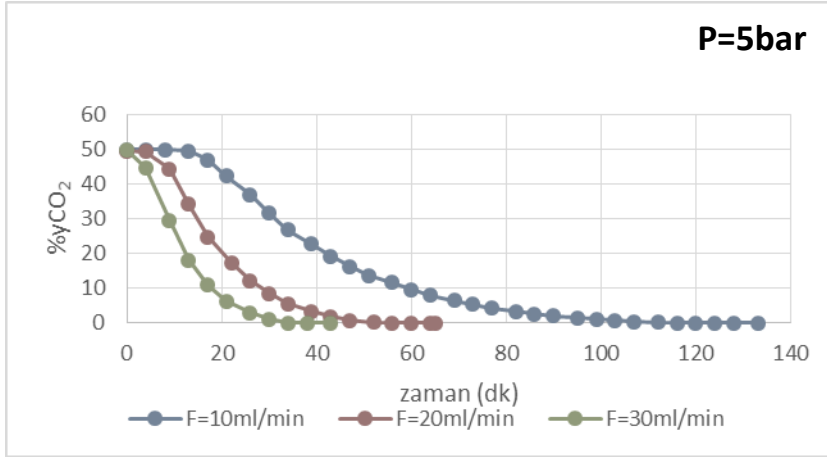
Şekil 4.3.29. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk)



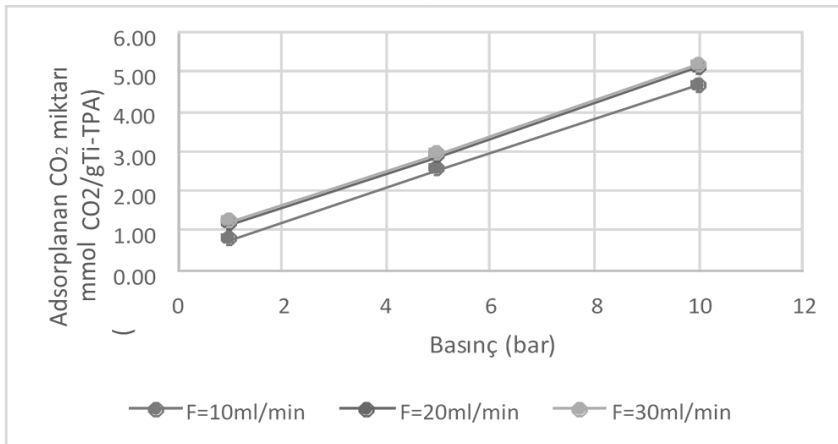
Şekil 4.3.30. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk)



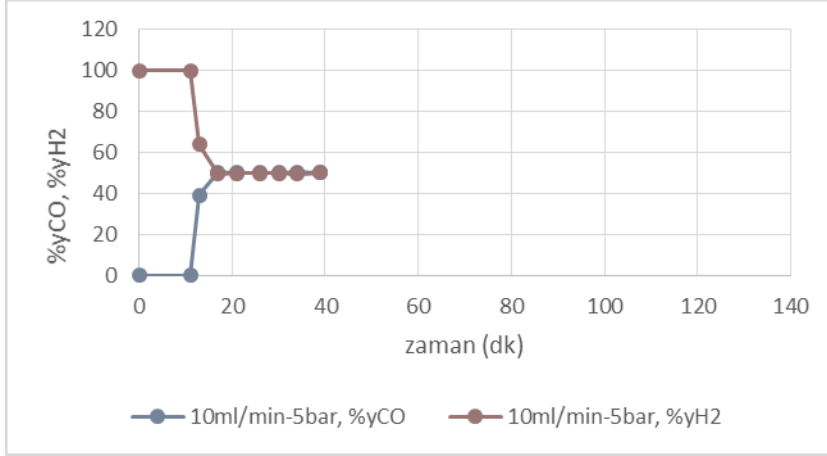
Şekil 4.3.31. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



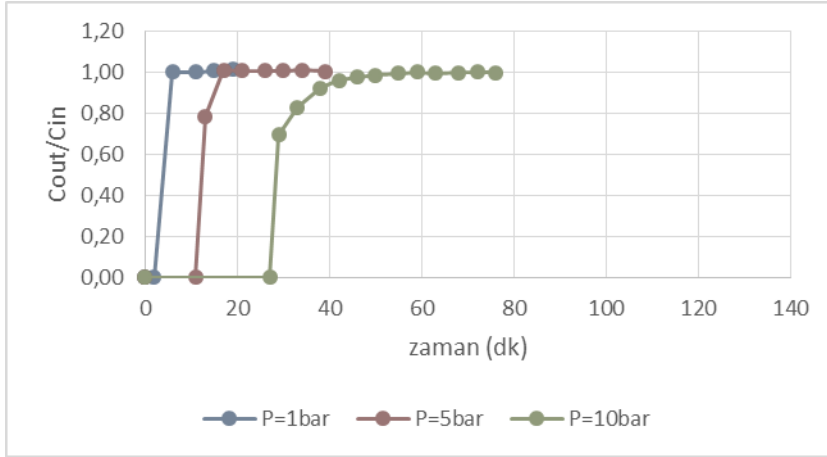
Şekil 4.3.32. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ desorpsiyon eğrilerine beslenen helyum akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



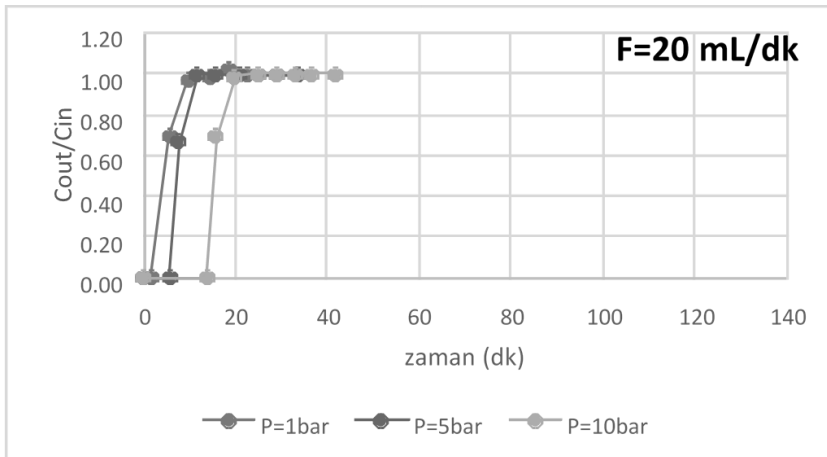
Şekil 4.3.33. Ti-TPA ile doldurulan kolonda farklı CO₂/H₂ gaz karışımı akış hızlarında ve basınçlarda adsorplanan CO₂ miktarları



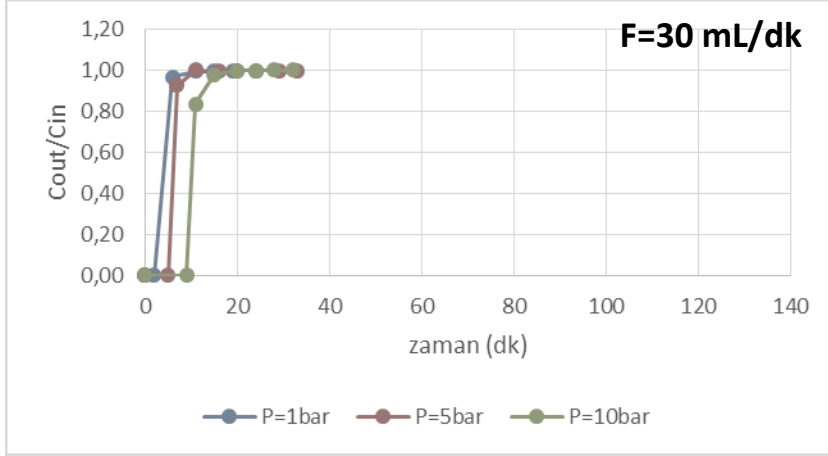
Şekil 4.3.34. Ti-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO ve H₂ mol fraksiyonları (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



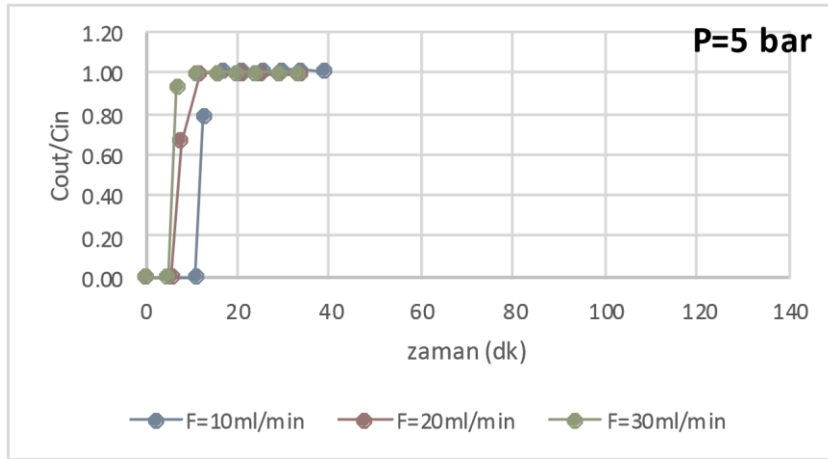
Şekil 4.3.35. Ti -TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk)



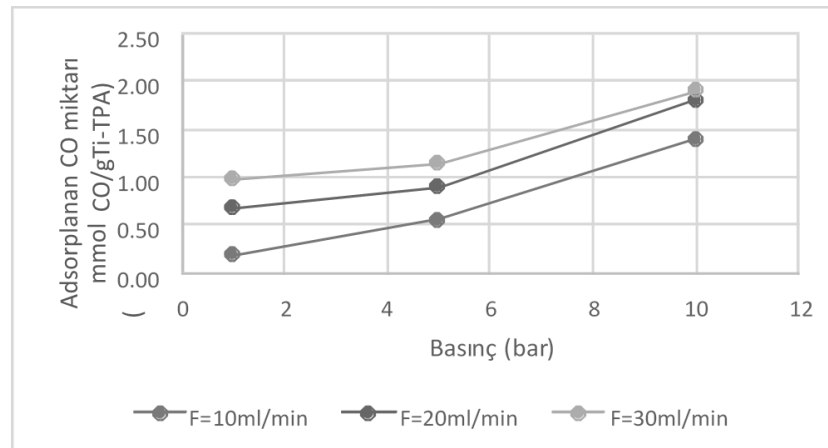
Şekil 4.3.36. Ti -TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk)



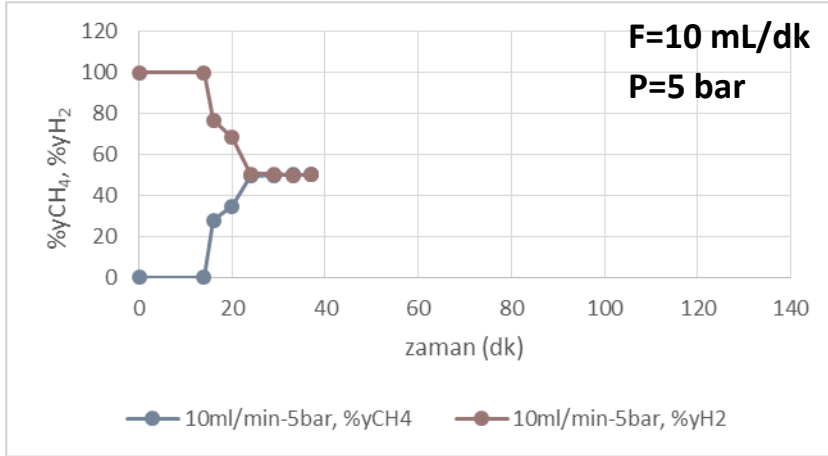
Şekil 4.3.37. Ti -TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk)



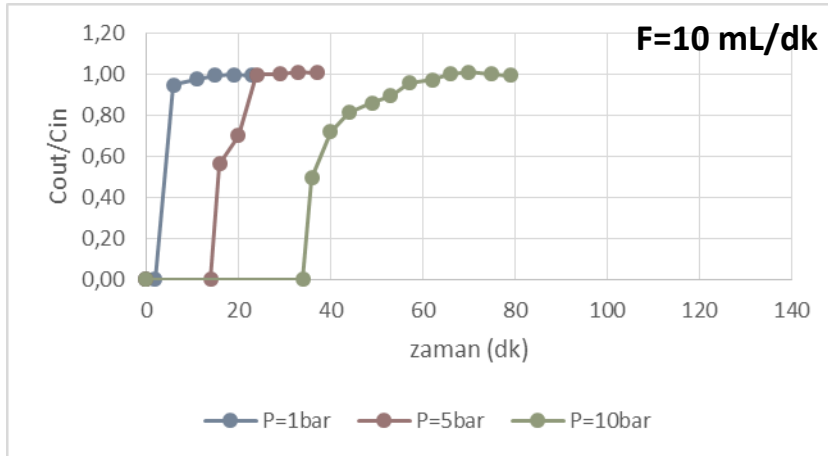
Şekil 4.3.38. Ti -TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine beslenen CO/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



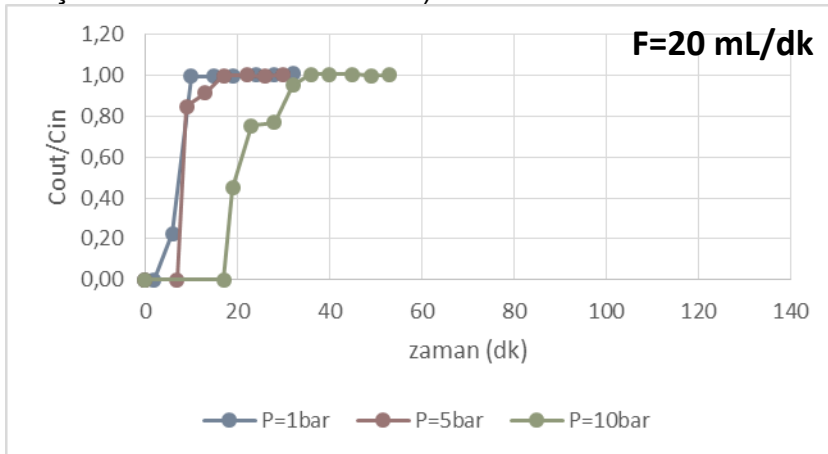
Şekil 4.3.39. Ti -TPA ile doldurulan kolonda farklı CO/H₂ gaz karışımı akış hızlarında ve basınçlarda adsorplanan CO miktarları



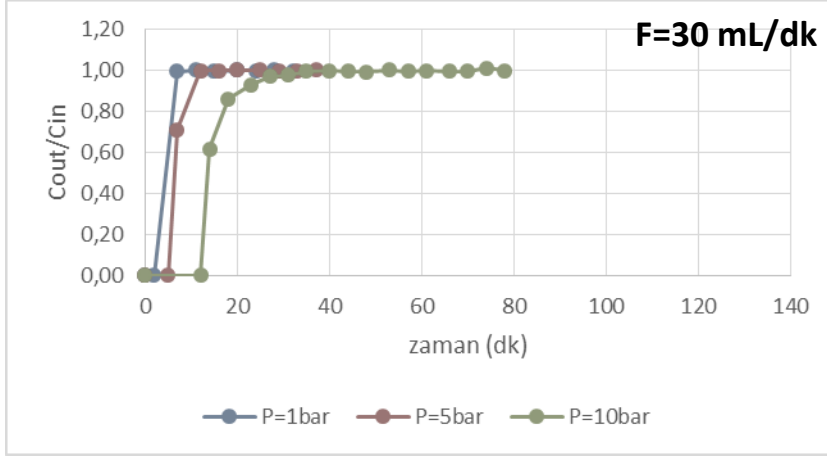
Şekil 4.3.40. Ti-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CH₄ ve H₂ mol fraksiyonları (CH₄/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



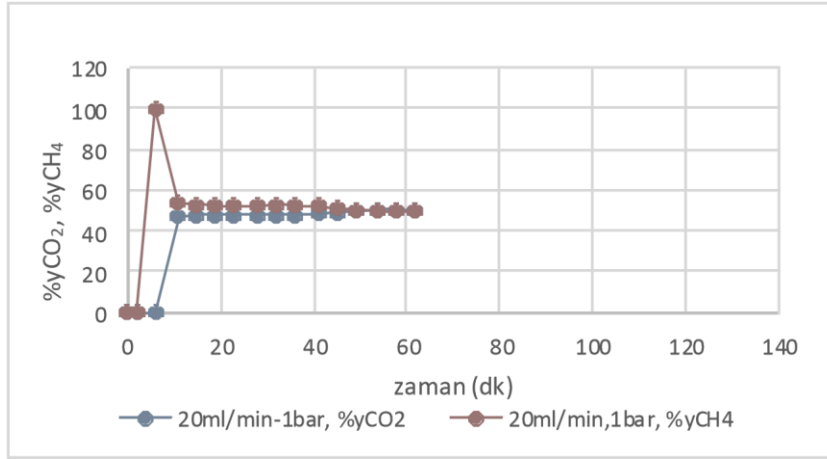
Şekil 4.3.41. Ti -TPA ile doldurulan kolonda CH₄ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CH₄/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk)



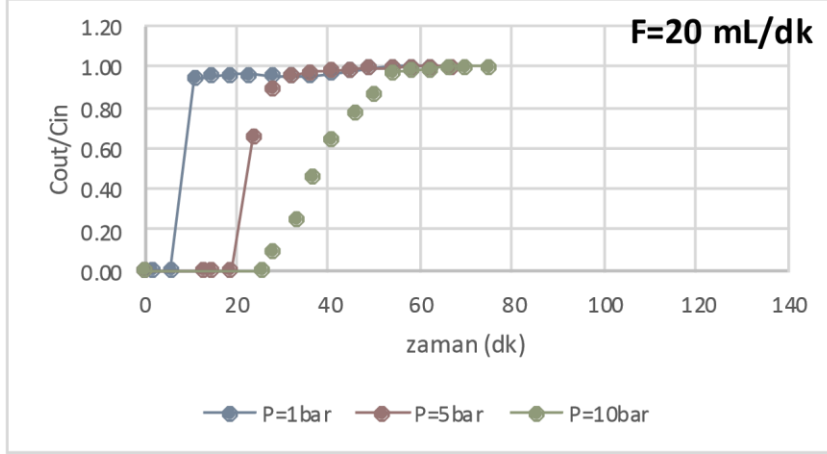
Şekil 4.3.42. Ti -TPA doldurulan kolonda CH₄ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CH₄/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk)



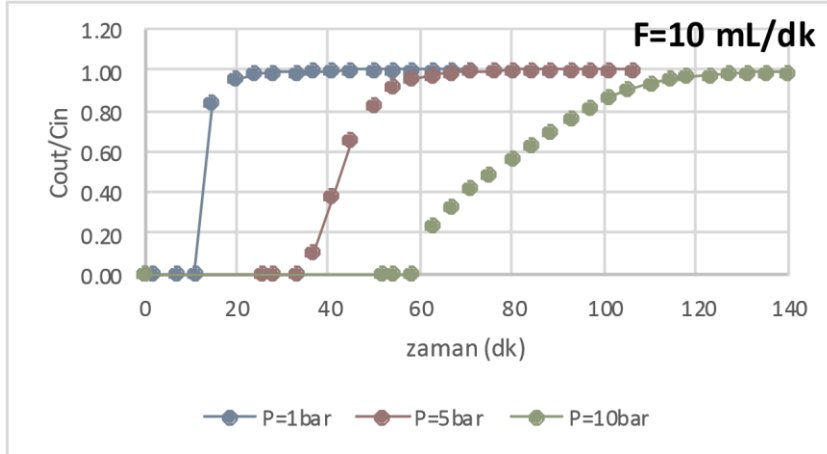
Şekil 4.3.43. Ti -TPA ile doldurulan kolonda CH₄ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CH₄/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk)



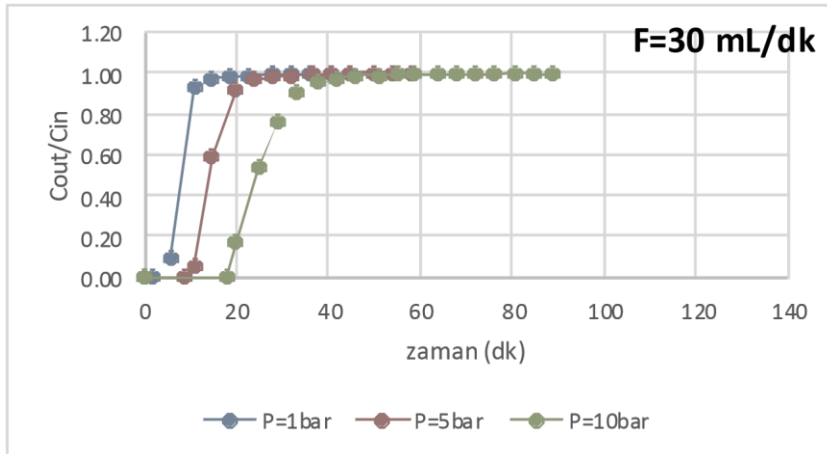
Şekil 4.3.44. Ti-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO₂ ve CH₄ fraksiyonları (CO₂/CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 1 bar)



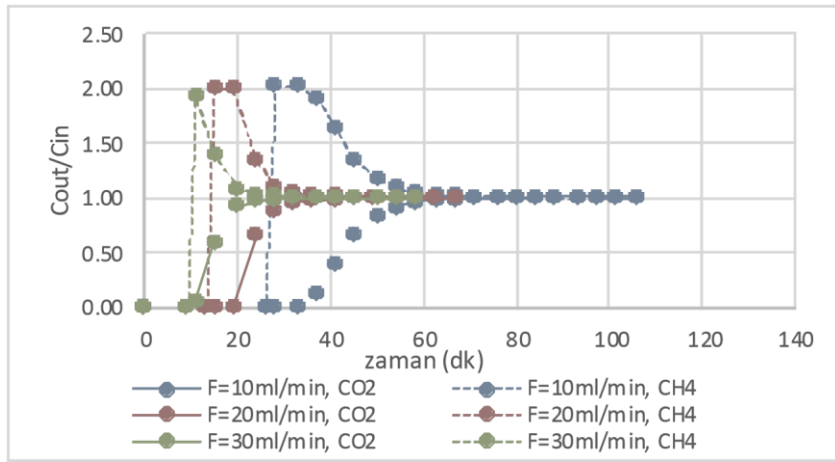
Şekil 4.3.45. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/CH₄)



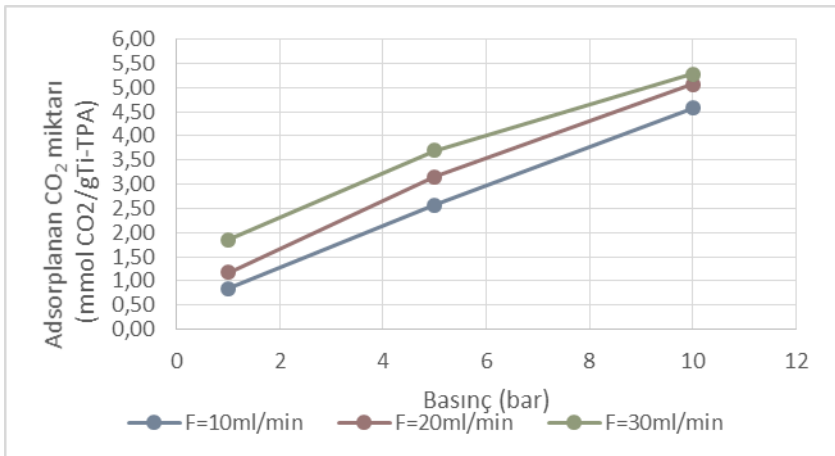
Şekil 4.3.46. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk)



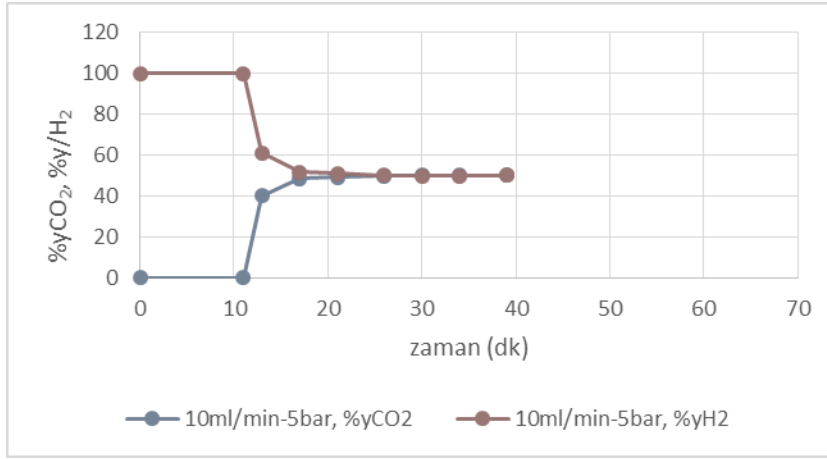
Şekil 4.3.47. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk)



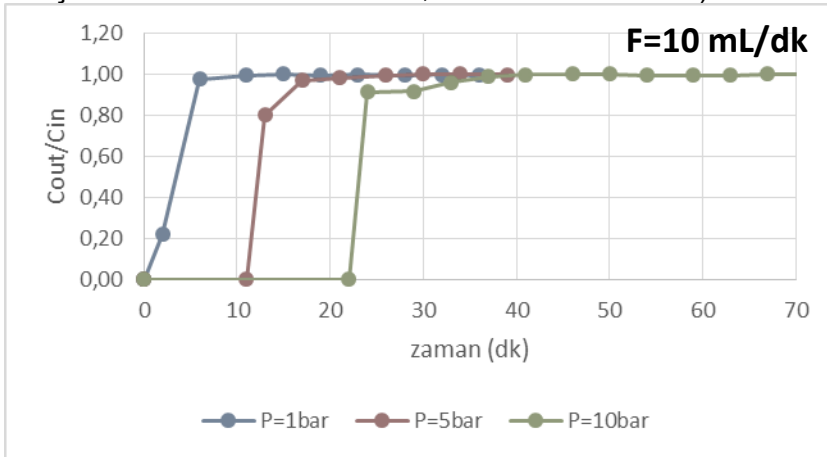
Şekil 4.3.48. Ti-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ ve CH₄ salınım eğrilerine beslenen CO₂/CH₄ gaz karışımı hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar, düz çizgi –CO₂ fraksiyonu, kesikli çizgi–CH₄ fraksiyonu)



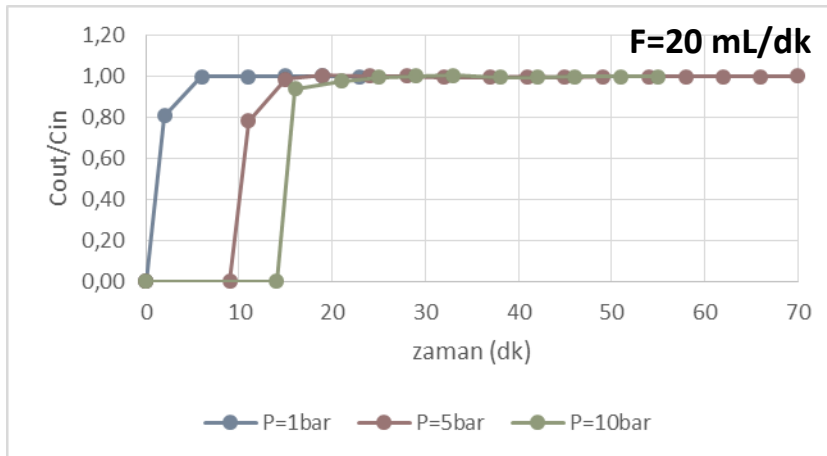
Şekil 4.3.49. Ti-TPA ile doldurulan kolonda farklı CO₂/CH₄ gaz karışımı akış hızlarında ve basınçlarda adsorplanan CO₂ miktarları



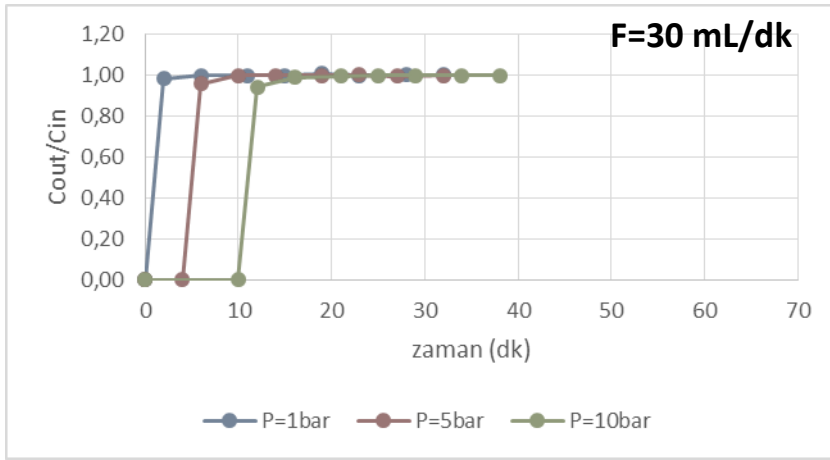
Şekil 4.3.50. Zn-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO₂ ve H₂ fraksiyonları (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



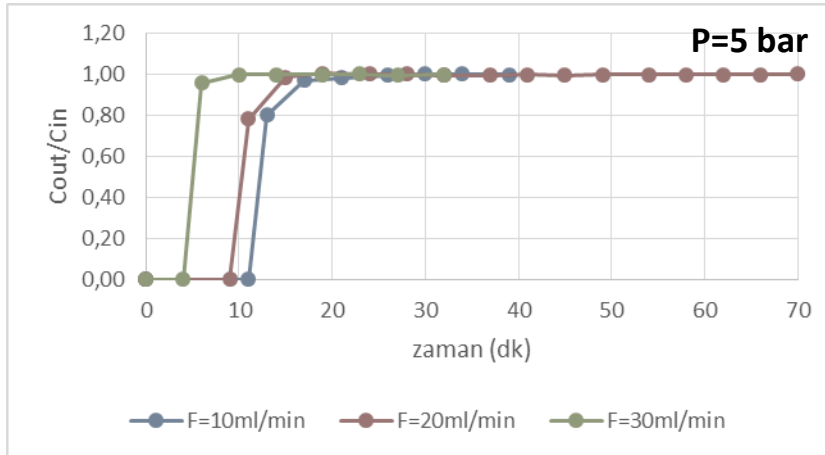
Şekil 4.3.51. Zn -TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk)



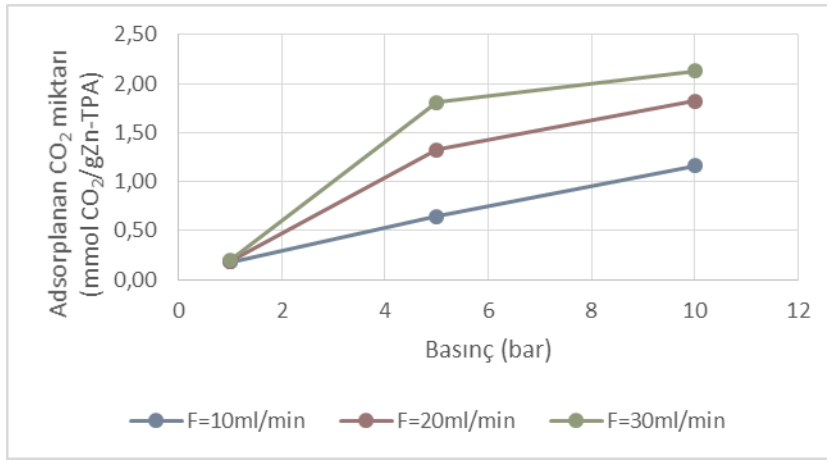
Şekil 4.3.52. Zn -TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk)



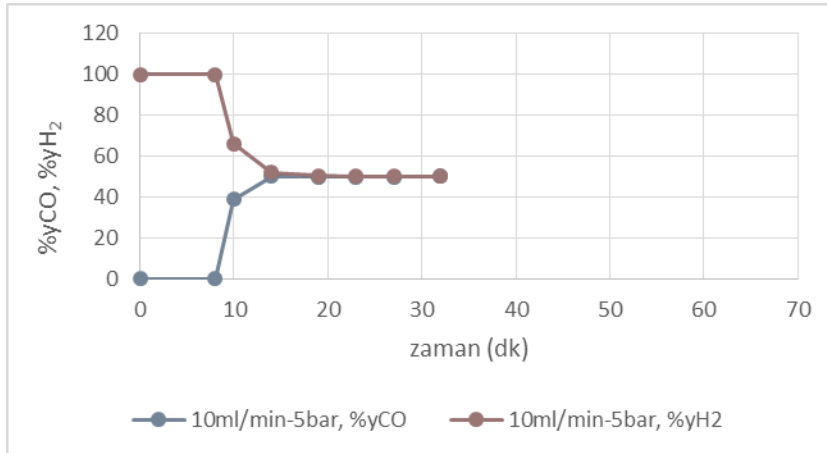
Şekil 4.3.53. Zn -TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk)



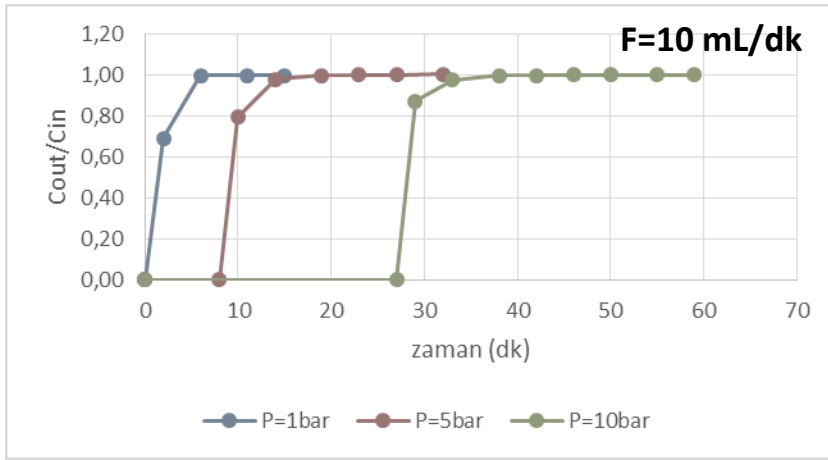
Şekil 4.3.54. Zn -TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınımı eğrilerine beslenen CO₂/H₂ gaz akış hızının etkisi (Kolon basıncı: 5 bar)



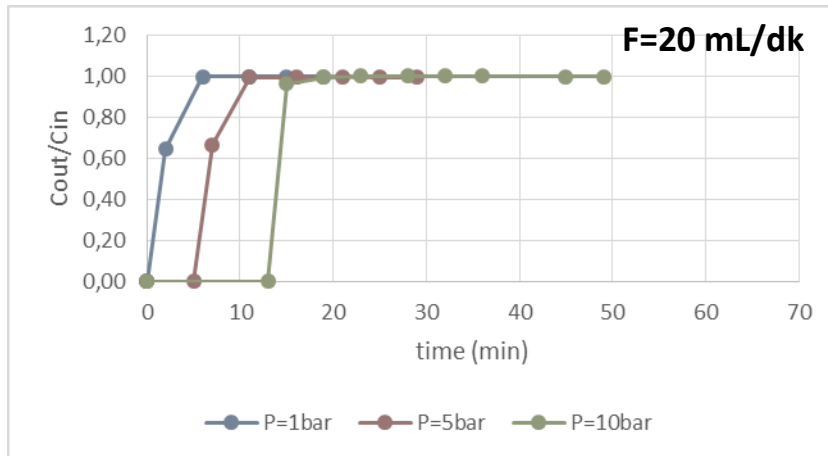
Şekil 4.3.55. Zn -TPA ile doldurulan kolonda farklı CO₂/H₂ gaz karışımı akış hızlarında ve basınçlarda adsorplanan CO₂ miktarları



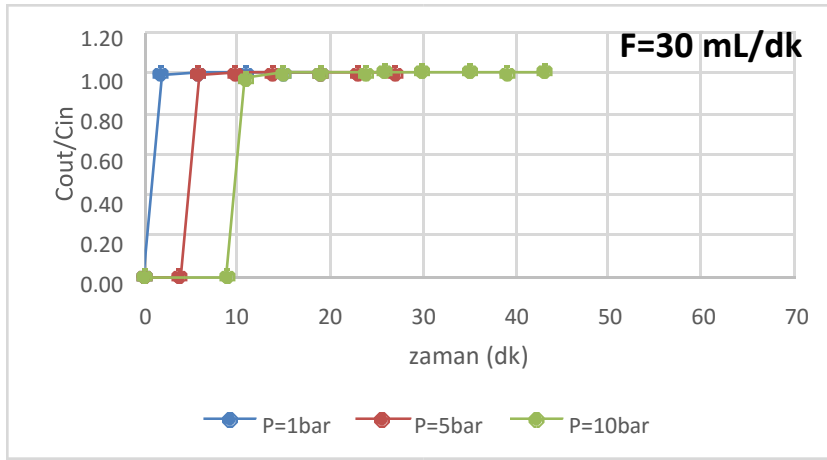
Şekil 4.3.56. Zn-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO ve H₂ mol fraksiyonları (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



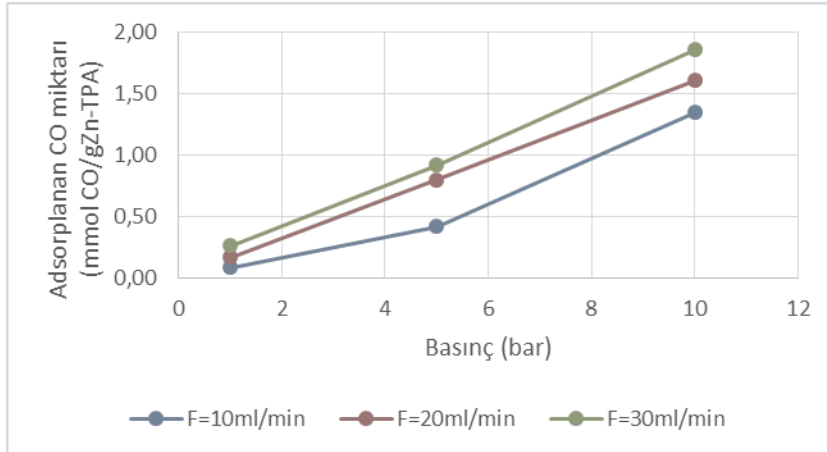
Şekil 4.3.57. Zn-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 10 mL/dk)



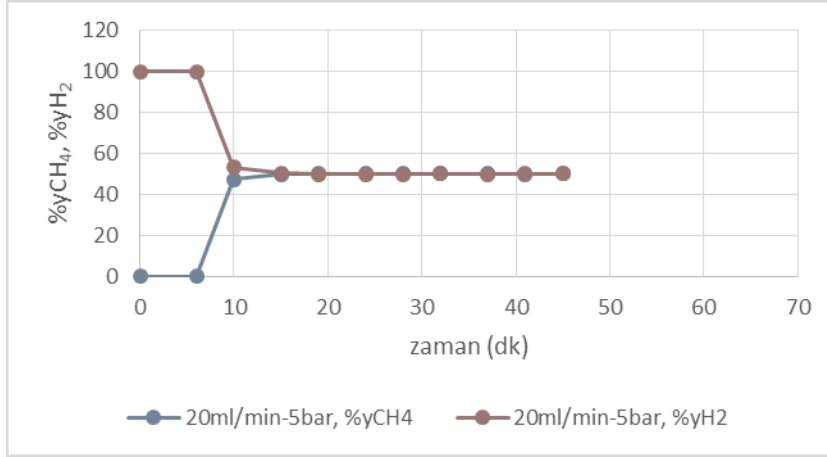
Şekil 4.3.58. Zn-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk)



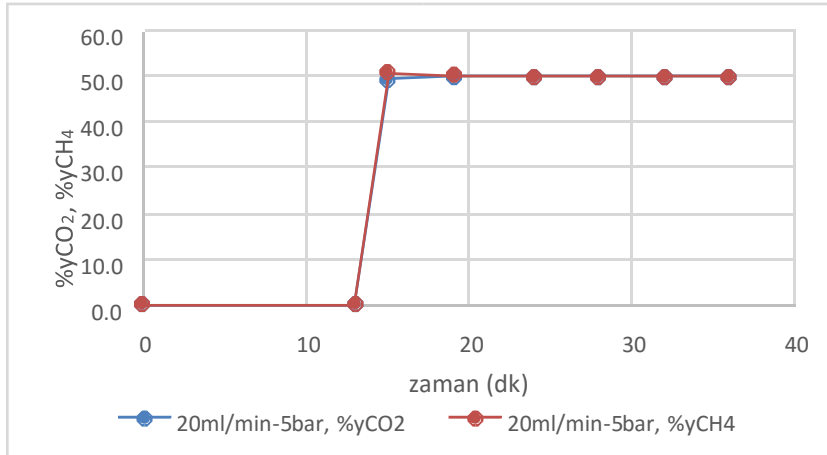
Şekil 4.3.59. Zn-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 30 mL/dk)



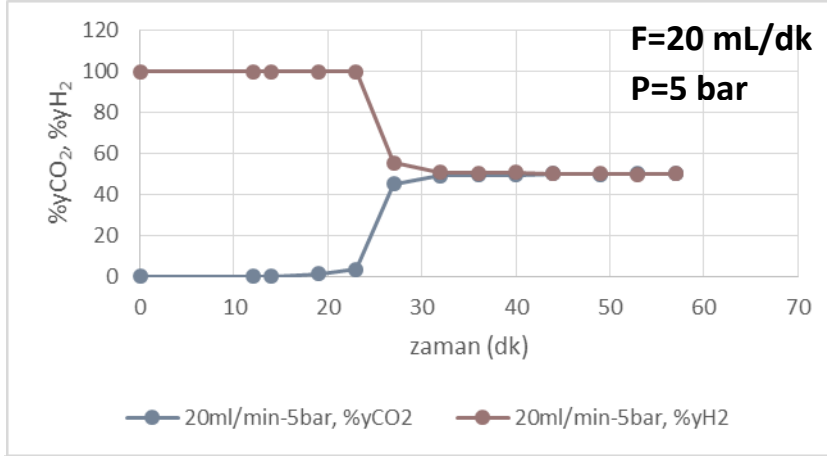
Şekil 4.3.60. Zn-TPA ile doldurulan kolonda farklı CO/H₂ gaz karışımı akış hızlarında ve basınçlarda adsorplanan CO miktarları



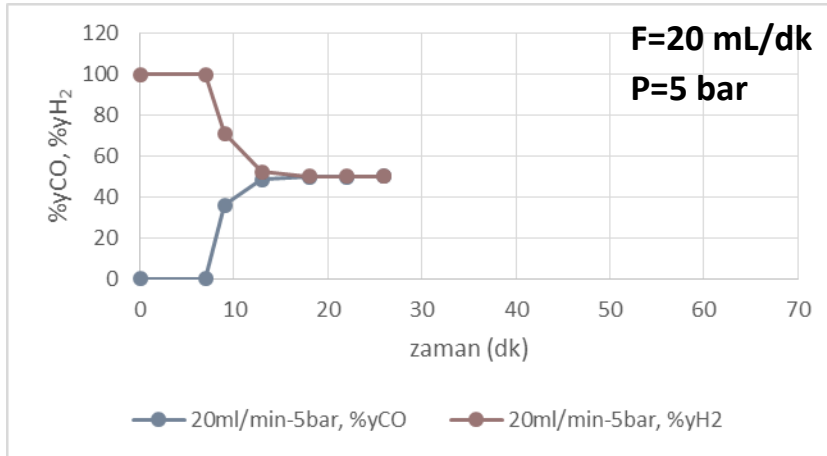
Şekil 4.3.61. Zn-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CH_4 ve H_2 mol fraksiyonları (CH_4/H_2 gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)
F=20 ml/dk
P=5 bar



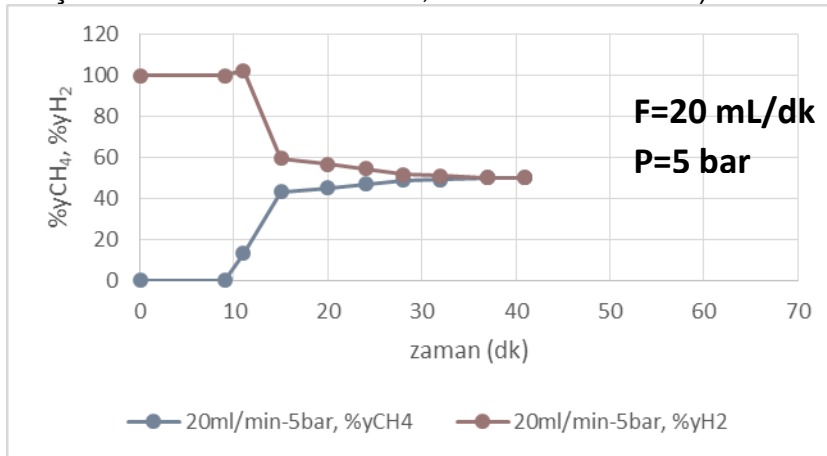
Şekil 4.3.62. Zn-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO_2 ve CH_4 fraksiyonları (CO_2/CH_4 gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



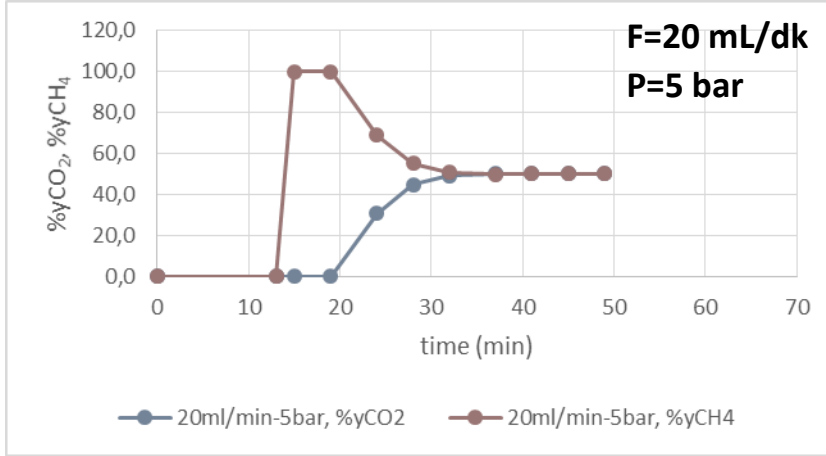
Şekil 4.3.63. Al-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO₂ ve H₂ mol fraksiyonları (CO₂/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



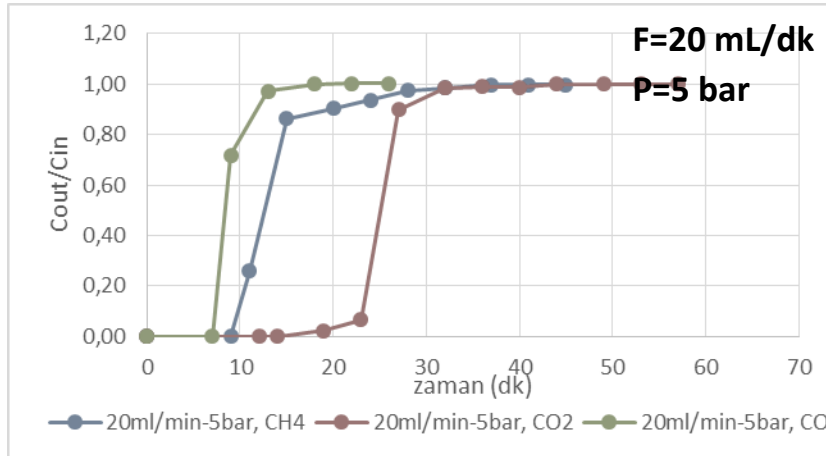
Şekil 4.3.64. Al-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO ve H₂ mol fraksiyonları (CO/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



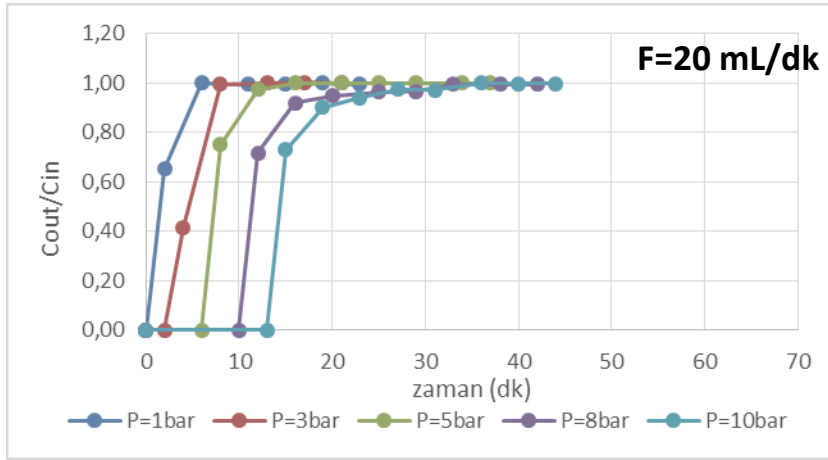
Şekil 4.3.65. Al-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CH₄ ve H₂ mol fraksiyonları (CH₄/H₂ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



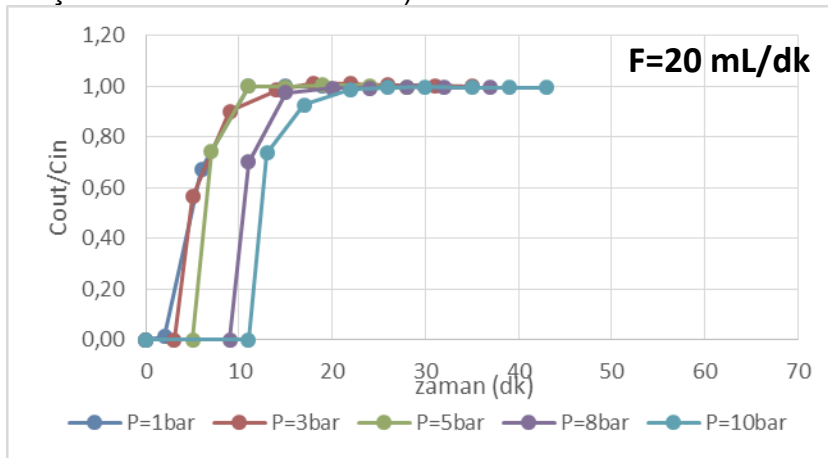
Şekil 4.3.66. Al-TPA ile doldurulan kolonda zamana bağlı CO₂ ve CH₄ mol fraksiyonları (CO₂/ CH₄ gaz karışımı besleme hızı: 20 mL/dk, Kolon basıncı: 5 bar)



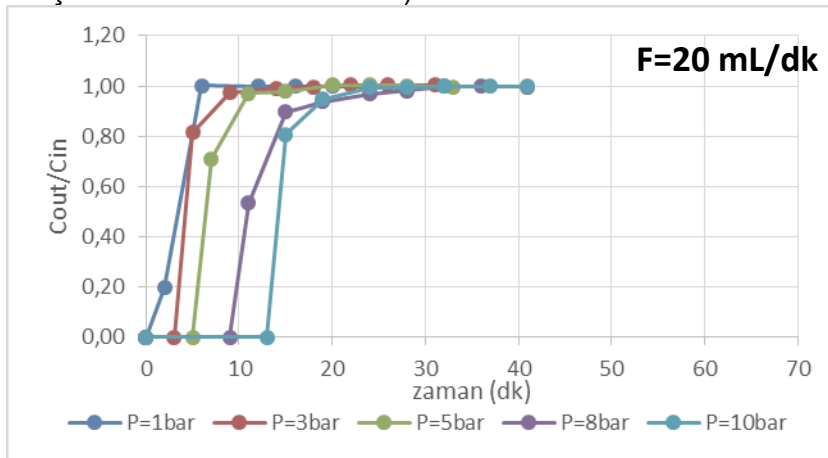
Şekil 4.3.67. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolonda 20mL/dk hızında CH₄/H₂, CO₂/H₂ ve CO/H₂ beslemesiyle elde edilen CH₄ ve CO₂ ve CO salınım eğrileri



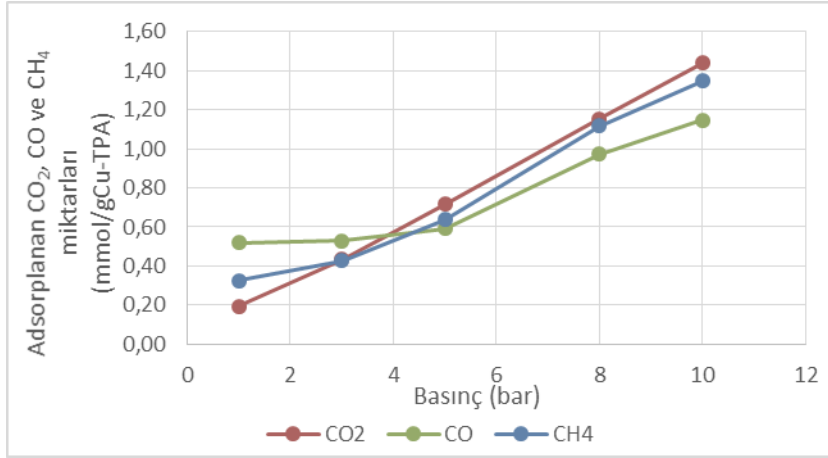
Şekil 4.3.68. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO₂ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO₂/He saf bileşen besleme hızı: 20mL/dk)



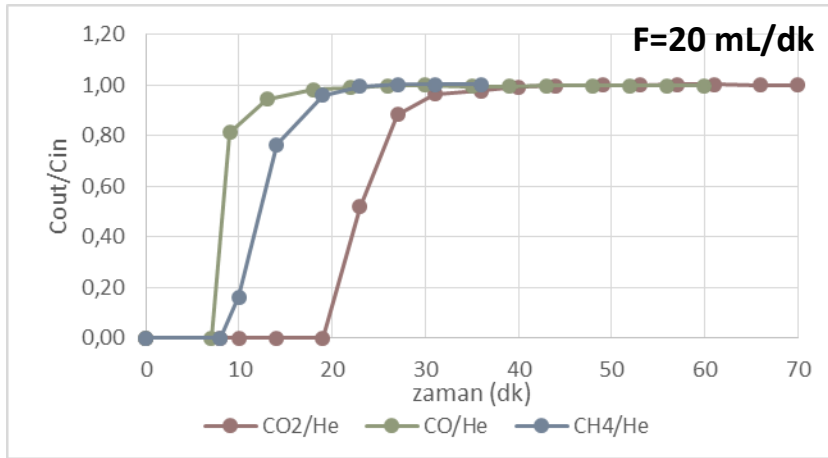
Şekil 4.3.69. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CO salınım eğrilerine basıncın etkisi (CO/He saf bileşen besleme hızı: 20mL/dk)



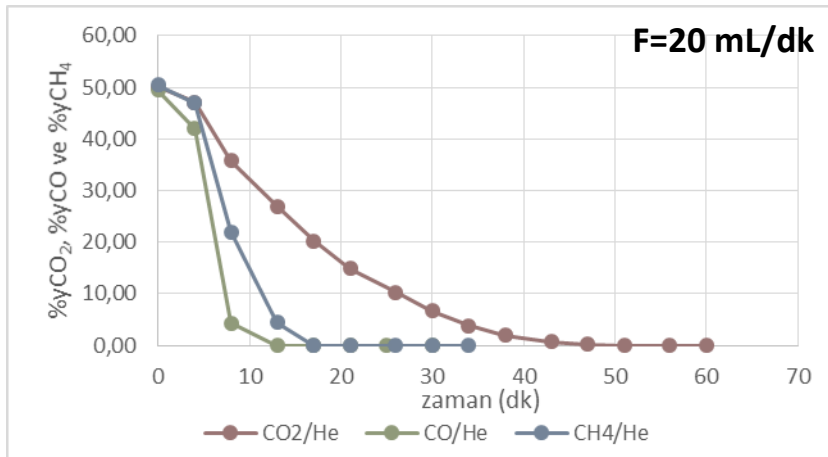
Şekil 4.3.70. Cu-TPA ile doldurulan kolonda CH₄ salınım eğrilerine basıncın etkisi (CH₄/He saf bileşen besleme hızı: 20mL/dk)



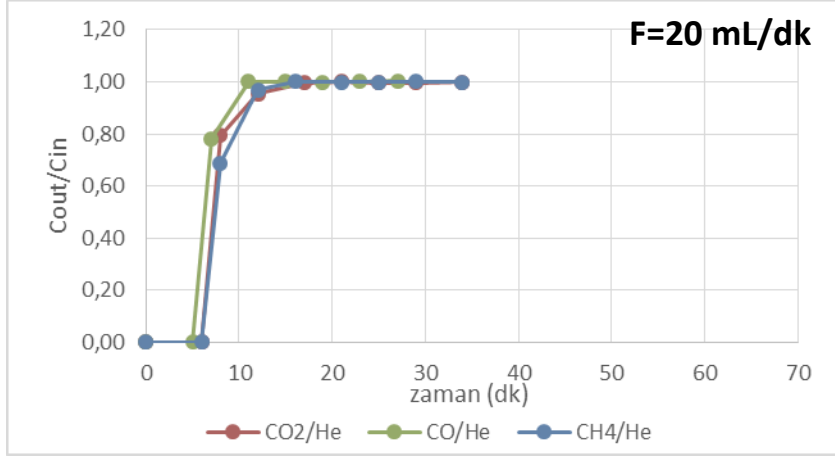
Şekil 4.3.71. Cu-TPA ile doldurulan beş farklı basınca yükseltilmiş kolona 20mL/dk akış hızındaki CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle adsorplanan CO₂, CO ve CH₄ miktarları (q_{ads}) kıyaslaması



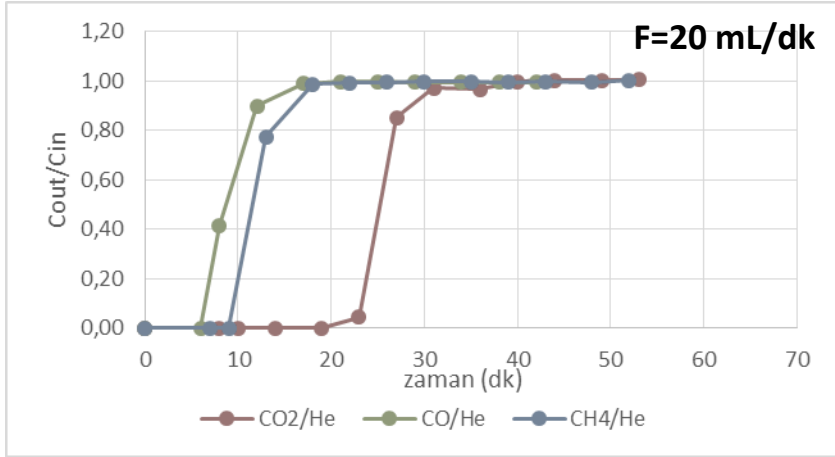
Şekil 4.3.72. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle elde edilen CO₂, CO ve CH₄ salınım eğrileri



Şekil 4.3.73. Ti-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında helyum süpürücü gaz beslenmesiyle elde edilen CH₄ ve CO₂ ve CO desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.3.74. Zn-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle elde edilen CO₂, CO ve CH₄ salınım eğrileri



Şekil 4.3.75. Al-TPA ile doldurulan 5 bar' a çıkarılmış kolona 20mL/dk hızında CO₂/He ve CO/He ve CH₄/He saf bileşenlerin beslenmesiyle elde edilen CO₂, CO ve CH₄ salınım eğrileri

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. SEHER FEHİME ÇAKICIOĞLU ÖZKAN
Proje No:	112M294
Proje Başlığı:	Metal Organik Ağ Yapılarının(Mof) Sentezlenmesi Ve Metan Reformer Çıkış Gazının Saflaştırılması İçin Kullanılması
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	HURİYE BANU YENER, ŞERİFE ŞEREF HELVACI
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2012 - 01/11/2015
Onaylanan Bütçe:	361160.0
Harcanan Bütçe:	330626.18
Öz:	<p>Bu projede metal organik ağ yapısına sahip çinko, titanyum, alüminyum ve bakır temelli tereftaller (sırası ile Zn-TPA, Al-TPA, Ti-TPA ve Al-TPA) başarı ile sentezlenmiştir. Karakterizasyon yöntemlerinden XRD ve yüzey alanı ölçümü sonuçlarının belirleyici olduğu MOF sentezinde, kristalizasyon basamağında Metal+TPA/çözücü veya Metal/TPA oranının, yıkama basamağında ise DMF nin gözeneklerde kalan TPA nın uzaklaştırılmasında etkili olduğu, DMF nin de MeOH ile yapıdan uzaklaştırılabileceği sonucuna varılmıştır. Sentezlenen MOF lardan en yüksek yüzey alanına sahip MOF seçilerek CO₂, CO, H₂ ve CH₄ gazlarının tekli ve ikili adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. ZLC (zero length column) tekniği kullanılarak 34oC, 70oC ve 100oC çalışma sıcaklıklarında belirlenen CO₂, CO, H₂ ve CH₄ gazlarının difüzyon zaman sabitleri sıcaklıkla artarken Henry katsayıları düşmüştür. CO gazının seçilen MOF örnekleri üzerinde en yüksek Henry katsayısına ve adsorpsiyon ısısına (-13 kJ/mol) sahip olduğu görülmüştür. En küçük molekül olan H₂ ise en yüksek difüzyon zaman sabitine sahiptir. Hidrojence zengin metan reformer çıkış gazının içeriğinde bulunan CO₂, CO ve CH₄ bileşenlerinin dolgu kolonda eş molar CO₂/H₂, CO/H₂, CH₄/H₂ ve CO₂/CH₄ ikili gaz karışımları ve Helyum gazının taşıyıcı olduğu saf bileşenlerinin adsorpsiyon çalışmalarından oluşmaktadır. Gazların dolgu kolon salıverme eğrileri 1, 5, ve 10 bar basınçlarda değişen akış hızlarında (10 ml/dk 20 ml/dk ve 30 ml/dk) elde edilmiştir. Kolon basıncı ve gaz akış hızı arttıkça Cu-TPA, Ti-TPA, Zn-TPA ve Al-TPA MOF yapıları tarafından adsorplanan gaz miktarlarının arttığı gözlenmiştir. Tamamlanan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon sistemine dayalı gaz ayırma/saflaştırma süreçlerinin iyileştirilmesinde ve geliştirilmesinde önemli faktörlerden olan adsorplanan madde miktarı ile seçicilik katsayıları hesaplanmıştır.En yüksek yüzey alanına (1270 m²/g) ve mikro gözenek hacmine (0.68 cm³/g) sahip Al-TPA nın en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu; CO₂ gazının en fazla tutulan bileşen (3.36 mmol/g Al-TPA) iken H₂ gazı sentezlenen MOF yapıları tarafından tutulmadığı olduğu sonucuna varılmıştır. Kolon basıncı ve akış hızı arttıkça seçicilik artmakla beraber basıncın gaz seçiciliğinde daha önemli olduğu gözlenmiştir. Bu proje kapsamında başarı ile sentezlenen MOF yapılarının, CO₂ gazını seçimli olarak adsorplarken H₂ gazını adsorplamaması, metan reformer çıkış gazının saflaştırılmasında kullanımı umut vaat etmektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	MOF, Difüzyon, adsorpsiyon , Dolgu Kolon
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

Proje Den Yapılan Yayınlar:	<p>1- Bakır içeren Metal Organik Kafes Yapılı Bileşiklerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>2- Geri akım Altında Zn₄O[(OOC)2C₆H₄]₃ (MOF-5) Metal-Organik Ağ Yapılarının Üretimi ile İlgili Ön Çalışmalar (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>3- Ti Bazlı Metal Organik Ağ Yapılarının Özelliklerine Üretim Yöntemi ve Reaksiyon Koşullarının Etkisi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>4- Alüminyum içeren Metal Organik Kafes Yapılarının Sentezlenmesi ve CO₂ tutma performanslarının incelenmesi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>5- SYNTHESIS OF COPPER BASED METAL ORGANIC FRAMEWORK FOR SEPARATION OF CO₂/H₂ AT HIGH PRESSURE (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi),</p> <p>6- Synthesis of MOF-5 and CuTPA Metal Organic Frameworks (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>7- Synthesis of Metal Organic Framework (CuTPA) for CO₂ adsorption (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</p>
-----------------------------	---

TÜBİTAK