T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL ORGANİK KAFES YAPILAR VE GRAFEN OKSİT İLE KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE GAZ AYIRMA ÖZELLİKLERİ

Sevgi ÇANÇA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Temmuz, 2023

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL ORGANİK KAFES YAPILAR VE GRAFEN OKSİT İLE KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE GAZ AYIRMA ÖZELLİKLERİ

Sevgi ÇANÇA tarafından hazırlanan tez çalışması 11.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ sorumluluğunda tarafımca hazırlanan ‘Metal Organik Kafes Yapılar Ve Grafen Oksit İle Karışık Matris Membranların Hazırlanması Ve Gaz Ayırma Özellikleri’ başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sevgi ÇANÇA

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince mesleki ve akademik bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bana yeni pencerelerden farklı bakış açılarıyla bakmayı öğreten ve bana yol gösterici olan değerli tez danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Sennur DENİZ başta olmak üzere eğitim hayatım boyunca bana desteği olan tüm öğretmenlerime sonsuz saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayal kurmanın başarının ilk adımı olduğunu bana öğreten ve gösteren canım babam Cait ÇANÇA'ya, doğru yolda doğru adımlarla azimle yürümeme destek olan ve ışığı ile yolumu hep aydınlatan canım annem FATMA ÇANÇA'ya, hayatımda her zaman yanımda duran ve beni destekleyen canım abim Önder ÇANÇA'ya, bana inanan, beni cesaretlendiren ve her başarımın mutluluğunu benimle yürekten paylaşan güzel kalpli dostlarım Burcu Nazife GÜLVERİN ve Oğuzhan ÖZ'e sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca tüm desteklerinden ve yardımlarından dolayı da Nagehan ÇELİK ve Betül YENİDOĞAN'a ayrıca sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Sevgi ÇANÇA

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vi
KISALTMA LİSTESİ vii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xv
ABSTRACT xvii
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 9
1.3 Hipotez 9
2 MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ 10
2.1 Membranların Kullanım Alanları 10
2.2 Membranların Sınıflandırılması 11
2.3 Membran Gaz Ayırma Prosesleri 14
3 MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA 16
3.1 Membran Esaslı Gaz Ayırma Uygulamaları 16
3.2 Polimerik Membranlar 19
3.3 Karışık Matrisli Membranlar 20
3.4 Metal Organik Kafes Yapılar 22
4 MEMBRAN GAZ TAŞINIM MEKANİZMALARI 25
4.1 Membranlarda Gaz Ayırma Mekanizmaları 25
4.2 Sabit Hacim-Değişken Basınç Yöntemi 28
4.3 Membran Gaz Taşınımında Kullanılan Modellemeler 30
5 HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ 33
5.1 Hidrojen Kullanım Alanları 33
5.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri 35
5.3 Hidrojen Saflaştırma Yöntemleri 37
5.4 Membran Esaslı H_2 Ayırma 39
5.5 Grafen Oksit Esaslı Membranlar ile Hidrojen Ayırma 40
6 MATERYAL VE METODLAR 44
6.1 Materyaller 44
6.2 Metodlar 47

7 DENEYSEL SONUÇLAR **60**

7.1 Membran Karakterizasyonu 60

7.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları 76

7.3 Karışık Matrisli Membranların Gaz geçirgenlik Özelliklerinin Maxwell Modeline Uygunluğunun İncelenmesi 92

7.4 Karışık Matrisli Membranların Gaz geçirgenlik Özelliklerinin Higuchi Modeline Uygunluğunun İncelenmesi 102

7.5 Membranların Robeson Üst Sınır Grafiğinde Konumlandırılması 112

8 SONUÇ **114**

KAYNAKÇA **116**

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **123**

SİMGE LİSTESİ

J	Akı
°C	Celcius
S	Çözünürlük katsayısı
D	Difüzyon katsayısı
P	Geçirgenlik katsayısı
α	İdeal seçicilik
C	Konsantrasyon
l	Membran kalınlığı
T	Sıcaklık
ρ	Yoğunluk
w	Kütle
ΔC	Konsantrasyon Farkı
ΔE	Elektrik Potansiyel Fark
ΔP	Basınç Değişimi
ΔT	Sıcaklık Değişimi

KISALTMA LİSTESİ

A-rGO	Aminlenmiş ve kısmen indirgenmiş grafen oksit
BET	Yüzey Alanı Ölçümü
BTC	1,3,5 Benzen trikarboksilik asit
C	Karbon
CA	Selüloz asetat
CNT	Karbon nanotüp
CO_2	Karbon Dioksit
$Cu(BTC)_2$	Bakır benzen-1,3,5-trikarboksilik asit
DMF	Dimetilformamid
ED	Elektrodiyaliz
etOH	Etanol
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen oksit
GS	Gaz Ayırma
H_2	Hidrojen
İO	İleri Osmoz
KMM	Karışık Matrisli Membranlar
LNG	Sıvılaştırılmış doğal gaz
MD	Membran distilasyonu
MF	Mikrofiltrasyon
MOF	Metal Organik Kafes Yapı
N_2	Azot
NF	Nanofiltrasyon
NMP	N-Metil-2-Pirrolidon
O_2	Oksijen
PA	Poliamid
PDMS	Polidimetilsiloksan
PE	Polietilen

PEBA	Poli(eter-*b*-amid)
PES	Polietersülfon
PFS	Tetraetilen pentamin
PI	Poliimid
PMP	Poli(4-metil-1-penten)
PP	Polipropilen
PPO	Poli(fenilen oksit)
PSA	Basınç salınımlı adsorpsiyon
PSF	Polisülfon
PVDF	Poliviniliden florür
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
SBS	Poli(stiren-bütadien- stiren)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEA	Trietilamin
TFM	İnce film membran
TIF	Kalın izotropik film
UF	Ultafiltrasyon
XRD	X Işını kırınımı
ZIF	Zeolitik imidazol kafes yapı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Membran gaz ayırma işlemi ve itici güçler 11

Şekil 2.2 Membran türlerinin şematik gösterimi 13

Şekil 3.1 Membranların sınıflandırılması 18

Şekil 3.2 Karışık matrisli membranlara gaz taşınımının şematik gösterimi (a) düşük yükleme, (b) yüksek yükleme 22

Şekil 3.3 Karışık matrisli membranlarda olası ara yüzey durumları (a) ideal, (b) ara yüzey boşluğu ve (c) rijitleşmiş polimer katmanı 23

Şekil 3.4 MOF kristal yapıları örnekleri 24

Şekil 4.1 Membran gaz difüzyonu için üç mekanizmanın şematik gösterimi- Knudsen difüzyonu, moleküler eleme ve çözelti difüzyonu 25

Şekil 4.2 Çözelti-difüzyon mekanizması şematik gösterimi 26

Şekil 4.3 Time-lag metodu kullanılarak analiz edilen tipik geçirgenlik deneyi verileri 29

Şekil 5.1 Yıllar içinde hidrojen talebi artışı 34

Şekil 5.2 Hidrojen ayırma teknikleri 38

Şekil 5.3 GO esaslı membranlar ile hidrojen ayırma 41

Şekil 5.4 H_2/N_2 ayrılması Robeson üst sınırı 42

Şekil 5.5 H_2/CH_4 ayrılması Robeson üst sınırı 42

Şekil 5.6 H_2/CO_2 ayrılması Robeson üst sınırı 43

Şekil 6.1 PEBA kopolimerinin kimyasal yapısı 44

Şekil 6.2 Matrimid® 5218'in kimyasal yapısı 45

Şekil 6.3 G, GO ve rGO kimyasal yapıları 46

Şekil 6.4 CUMOF nano kristalleri sentezinin şematik gösterimi 48

Şekil 6.6 CuMOF nano kristallerinin görüntüleri 50

Şekil 6.7 PEBA/GO ve PEBA/rGO membranlarının hazırlanması 51

Şekil 6.8 PEBA/rGO karışık matrisli membranları 51

Şekil 6.9 PI/GO ve PI/rGO membranlarının hazırlanması 52

Şekil 6.10 PEBA/CuMOF karışık matrisli membranları 53

Şekil 6.11 PI/CuMOF karışık matrisli membranları 55

Şekil 6.12 PI/CuMOF@rGO-15 karışık matrisli membranın ısıl işlem sonrası görüntüsü 55

Şekil 6.13 Gaz geçirgenliği ölçüm sistemi deney düzeneği 56

Şekil 6.14 Gaz geçirgenliği ölçümleri için membran hücresi 56

Şekil 6.15 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi şematik gösterimi 57
Şekil 6.16 Membran hücresi ve maskelenmiş membran yerleşimi 57
Şekil 6.17 Maskeleme işlemi yapılan membran örnekleri 58
Şekil 7.1 GO nano kristalleri SEM görüntüleri 60
Şekil 7.2 rGO nano kristalleri SEM görüntüleri 61
Şekil 7.3 GO nano kristalleri FTIR analizi 62
Şekil 7.4 rGO nano kristalleri FTIR analizi 63
Şekil 7.5 GO nano kristalleri XRD analizi 64
Şekil 7.6 rGO nano kristalleri XRD analizi 64
Şekil 7.7 CuMOF nano kristallerine ait SEM görüntüleri 65
Şekil 7.8 CuMOF nano kristallerine ait FTIR analizi 66
Şekil 7.9 CuMOF nano kristalleri XRD analizi 67
Şekil 7.10 CuMOF@GO hibrit nano kristalleri XRD analizi 67
Şekil 7.11 CuMOF@rGO hibrit nano kristalleri XRD analizi 68
Şekil 7.13 Saf PEBA membranların FTIR analizi 69
Şekil 7.14 Saf PI membranların SEM görüntüleri 70
Şekil 7.15 Saf PEBA ve saf PI membranlarının FTIR analizleri 70
Şekil 7.16 PEBA/GO membranların SEM görüntüleri 71
Şekil 7.17 Saf PEBA ve PEBA/GO-0.3 membranlarının FTIR analizi 72
Şekil 7.18 Saf PEBA, saf PI ve PEBA/GO-0.3 membranlarının XRD analizi 72
Şekil 7.19 PI/GO membranların SEM görüntüleri 73
Şekil 7.20 PI/rGO membranların SEM görüntüleri 74
Şekil 7.21 PEBA/CuMOF-5 membranlarının XRD analizi 75
Şekil 7.22 PEBA/CuMOF@rGO-15 membranlarının XRD analizi 75
Şekil 7.23 PEBA/GO ve PEBA/rGO karışık matrisli membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri 77
Şekil 7.24 PI, PI/GO ve PI/rGO karışık matrisli membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri 81
Şekil 7.25 PEBA, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri 85
Şekil 7.26 PI, PI/CuMOF@GO ve PI/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri 89
Şekil 7.27 PEBA/GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 92

Şekil 7.28 PI/GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 93

Şekil 7.29 PEBA/rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 94

Şekil 7.30 PI/rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 95

Şekil 7.31 PEBA/CuMOF membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 96

Şekil 7.32 PI/CuMOF membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 97

Şekil 7.33 PEBA/CuMOF@GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 98

Şekil 7.34 PI/CuMOF@GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 99

Şekil 7.35 PEBA/CuMOF@rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 100

Şekil 7.36 PI/CuMOF@rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 101

Şekil 7.37 PEBA/GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi 102

Şekil 7.38 PI/GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi 103

Şekil 7.39 PEBA/rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi 104

Şekil 7.40 PI/rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi 105

Şekil 7.41 PEBA/CuMOF membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi 106

Şekil 7.42 PI/CuMOF membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi 107

Şekil 7.43 PEBA/CuMOF@GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi 108

Şekil 7.44 PI/CuMOF@GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi 109

Şekil 7.45 PEBA/CuMOF@rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi 110

Şekil 7.46 PI/CuMOF@rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi 111

Şekil 7.47 CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 seçicilikleri ile Robeson üst sınır doğrusu üzerinde kalan membranlar 112

Şekil 7.48 H_2/N_2 ve H_2/CH_4 seçicilikleri ile Robeson üst sınır doğrusu üzerinde kalan membranlar 113

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 PEBA esaslı karışık matris membranların gaz ayırma performansları .5

Tablo 1.2 PI esaslı karışık matris membranların gaz ayırma performansları 6

Tablo 1.3 Çeşitli karışık matris membranların gaz ayırma performansları.....7

Tablo 2.1 Membranların endüstrideki kullanım alanları 10

Tablo 2.2 Membranların sınıflandırılması..... 12

Tablo 2.3 Membran esaslı ayırma prosesleri için faz ayrımları ve sürücü kuvvetleri 15

Tablo 2.4 Çeşitli membran ayırma prosesleri için çalışma prensipleri, itici güç ve uygulamaları..... 15

Tablo 3.1 Çeşitli gaz çiftleri için kullanılan polimer membran materyalleri 17

Tablo 3.2. Gaz ayırmada kullanılan membran materyallerinin özellikleri..... 18

Tablo 3.3 Gaz ayırma işlemlerinde tercih edilen polimerik ve inorganik malzemeler 19

Tablo 3.4 İnorganik, polimerik ve karışık matrisli membranları özellikleri..... 21

Tablo 5.1 Membran proseslerinin karşılaştırılması..... 36

Tablo 6.1 PEBA türleri ve yapıları 44

Tablo 6.2 PEBA fiziksel özellikleri..... 45

Tablo 6.3 Matrimid® 5218'in fiziksel özellikleri..... 45

Tablo 6.4 Kullanılan diğer kimyasal maddeler 47

Tablo 6.5 CuMOF sentezi ve bileşimleri 49

Tablo 7.1 GO ve rGO parçacıklarının BET analizleri 65

Tablo 7.2 CuMOF, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO nano kristalleri BET analizleri..... 68

Tablo 7.3 PEBA/GO ve PEBA/rGO membranlarının N_2, H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve ideal seçicilik değerleri..... 76

Tablo 7.4 PEBA/GO ve PEBA/rGO karışık matrisli membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri..... 78

Tablo 7.5 PEBA/GO ve PEBA/rGO karışık matrisli membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri..... 79

Tablo 7.6 PI/GO ve PI/rGO membranların N_2, H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve seçicilik değerleri 80

Tablo 7.7 PI/GO ve PI/rGO karışık matrisli membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri..... 82

Tablo 7.8 PI/GO ve PI/rGO karışık matrisli membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri..... 83

Tablo 7.9 PEBA/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO membranların N_2, H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve seçicilik değerleri 84

Tablo 7.10 PEBA/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri 86

Tablo 7.11 PEBA/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri 87

Tablo 7.12 PI/CuMOF, PI/CuMOF@GO ve PI/CuMOF@rGO membranların N_2, H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve seçicilik değerleri 88

Tablo 7.13 PI, PI/CuMOF, PI/CuMOF@GO ve PI/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri 90

Tablo 7.14 PI/CuMOF, PI/CuMOF@GO ve PI/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri 91

ÖZET

Metal Organik Kafes Yapılar ve Grafen Oksit ile Karışık Matris Membranların Hazırlanması ve Gaz Ayırma Özellikleri

Sevgi ÇANÇA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Küresel iklim değişikliğinin giderek daha fazla hissedilmesi ve uluslararası gündemin ön sıralarına yerleşmesi, yeni enerji kaynakları ve teknolojileri arayışlarına yol açmıştır. Hidrojen (H_2) birçok avantajı ile geleceğin enerji taşıyıcısı olarak görülürken membran gaz ayırma teknolojileri, düşük enerji tüketimi, yüksek enerji verimliliği, düşük sermaye maliyeti ve ölçeklenebilirliği nedeniyle dikkatleri üzerine çekmiştir. Ancak mevcut çalışmalar, membran gaz ayırma proseslerinin diğer ayırma teknolojileriyle rekabet edebilmesi için yeni membranların geliştirilmesi ve ayırma performanslarının iyileştirilmesi gerektiğini göstermiştir. Alternatif bir yaklaşım olan karışık matris membranlar (KMM'ler), hem inorganik hem de polimer membranların avantajlarını birleştirmektedir. Farklı organik bağlayıcılar ve metal iyonlarının kombinasyonları ile sentezlenen çeşitli metal organik kafes yapıların (MOF) seçilen bir polimer matrise dağıtılmasıyla hazırlanabilen KMM'ler, gaz ayırma için umut verici uygulamaları olarak görülmektedir.

Bu tez çalışmasında, H_2 ayırma işlemleri için uygun KMM'ler hazırlamak amacıyla poli(eter-*b*-amid) (PEBA) ve poliimid (PI, Matrimid® 5218) polimerleri ile çalışılmıştır. Çözelti-döküm yöntemiyle hazırlanan membranlara nano dolgu malzemeleri olarak grafen oksit (GO) ile termal olarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) ağırlıkça %0-0,3 ve sentezi gerçekleştirilen bakır esaslı (CuMOF) nano kristalleri, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO hibrit nano kristalleri ağırlıkça %0-15 olarak saf polimer matrislerine ilave edilmiştir. Membranların gaz geçirgenlikleri; hidrojen (H_2), azot (N_2), karbondioksit (CO_2) ve metan (CH_4) saf gazları için 35 °C'de ve 3 bar besleme basıncında ölçülmüştür ve seçicilikleri hesaplanmıştır. Nano dolguların, karışık matrisli membranların gaz geçirgenlikleri ve morfolojilerine etkileri araştırılmıştır. Karakterizasyonu için SEM, FTIR, XRD ve BET analizleri ile yapılmıştır. Hazırlanan KMM'ler saf polimer matrisleri ile kıyaslandığında; PEBA/GO-0.3, H_2/N_2 ve CO_2/N_2seçiciliklerini %63 ve H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 seçiciliklerini %43 arttırken PI/rGO-0.3 CO_2/CH_4 gaz seçiciliğini %84 arttırmıştır. PI/CuMOF-10 H_2/CH_4 ideal seçiciliği %72 ve CO_2/CH_4 ideal seçiciliği %83 artmıştıri PEBA/CuMOF@rGO-15 ise H_2 geçirgenliğini %19 arttırırken, H_2/CH_4 gaz seçiciliği %60 artmıştır. GO esaslı nano dolgu maddeleri H_2 gaz ayrımı için umut verici bir potansiyel göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Karışık matris membran, PEBA, PI, Grafen oksit, CuMOF

ABSTRACT

Preparation and Gas Separation Properties of Mixed Matrix Membranes with Metal Organic Frameworks and Graphen Oxide

Sevgi ÇANÇA

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sennur DENİZ

The fact that global climate change is increasingly being felt and is at the forefront of the international agenda has led to the search for new energy sources and technologies. While hydrogen (H_2) is seen as the energy carrier of the future with its many advantages, membrane gas separation technologies have attracted attention due to their low energy consumption, high energy efficiency, low capital cost and scalability. However, existing studies have shown that in order for membrane gas separation processes to compete with other separation technologies, new membranes must be developed and their separation performances must be improved. Mixed matrix membranes (MMMs), an alternative approach, combine the advantages of both inorganic and polymer membranes. KMMs, which can be prepared by dispersing various metal organic lattice structures (MOFs) synthesised with different combinations of organic binders and metal ions into a selected polymer matrix, are seen as promising applications for gas separation.

In this thesis, poly(ether-b-amide) (PEBA) and polyimide (PI, Matrimid® 5218) polymers were studied to prepare suitable MMMs for H_2 separation processes. Graphene oxide (GO) and thermally reduced graphene oxide (rGO) were added to the pure polymer matrices as 0-0.3 wt% and synthesised copper-based (CuMOF) nanocrystals, CuMOF@GO and CuMOF@rGO hybrid nanocrystals were added to

the membranes prepared by solution-casting method as 0-15 wt%. The gas permeabilities of the membranes were measured for hydrogen (H_2), nitrogen (N_2), carbon dioxide (CO_2) and methane (CH_4) pure gases at 35 °C and 3 bar feed pressure and their selectivities were calculated. The effects of nanofillers on gas permeability and morphology of mixed matrix membranes were investigated. SEM, FTIR, XRD and BET analyses were performed for characterisation. Compared to pure polymer matrices, PEBA/GO-0.3 increased H_2/N_2 and CO_2/N_2 selectivities by 63% and H_2/CH_4 and CO_2/CH_4 selectivities by 43%, while PI/rGO-0.3 increased CO_2/CH_4 gas selectivity by 84%. PI/CuMOF-10% increased H_2/CH_4 ideal selectivity by 72% and CO_2/CH_4 ideal selectivity by 83%, while PEBA/CuMOF@rGO-15 increased H_2 permeability by 19% and H_2/CH_4 gas selectivity by 60%. GO-based nanofillers showed a promising potential for H_2 gas separation.

Keywords: Mixed matrix membrane, PEBA, PI, Graphene oxide, CuMOF

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Enerji, dünya üzerindeki tüm toplumları yakından ilgilendiren önemli bir konudur. Bilindiği üzere fosil yakıtların çıkarılması ve kullanımı önemli derecede çevre kirliliğine yol açar ayrıca fosil yakıtların yakılması ile atmosfere salınan diğer gaz ve partiküllerde hava ve çevre kirliliğine sebep olmasına ek ciddi sağlık sorunlarını da beraberinde getirir. Küresel iklim değişikliğinin hissedilir hale gelmesi çevreci enerji ve teknoloji arayışları gündeme gelmektedir.

Hidrojen(H_2), evren kütlesinin ¾'ünü oluşturan renksiz ve kokusuz bir gazdır. Dünyada saf formda değil, oksijen (O_2), karbon (C), azot (N_2) gibi diğer elementlerle birlikte bulunur. Bu sebeple hidrojenin kullanılabilir olması için diğer gazlardan ayrıştırılması gereklidir. Hidrojenin yakın gelecekte araç ve uçaklarda yakıt olarak, ev ve iş yerlerinde ise güç sağlayıcı olarak kullanılabileceği ön gösterilmektedir. [1]. Hidrojen geçirgen membranların günümüz proseslerinde kullanım alanları arasında rafinerilerde H_2 kazanımı, amonyak üretim tesislerinde H_2 geri kazanımı, sentez gazında H_2 bileşiminin ayarlanması, doğalgazdan su giderilmesi örnekleri verilebilir.

Membranlar en basit tanımı ile gaz karışımlarını birbirinden ayırmayı sağlayan bir bariyerdir ve üstün gaz ayırma yeteneği çok daha önce fark edilmiş olsa da ticari olarak 1970'lerin sonlarında kullanılmaya başlamıştır. Günümüz uygulamalarında ise H_2 ayırma için polimerik membranların uygulanması, geçirgenlik ve seçicilik arasındaki bilindik ilişki nedeniyle sınırlıdır. Mevcut araştırmaların odak noktası hem polimerik hem de inorganik malzemelerin avantajlarını birleştirmek ve inorganik nano dolgu maddelerini polimerik membranlara entegre etmektir. En yaygın olarak uygulanan inorganik malzemeler arasında ise zeolitler, karbon moleküler elekler, metal organik çerçeveler (MOF), karbon nanotüpler (CNT) ve grafen oksit (GO) esaslı malzemeler bulunmaktadır [2].

KMM'ler polimer matris içine yerleştirilmiş dolgu maddeleri ve MOF'lar ile desteklenir ve kullanılan polimerin özellikleri bu membranların performansını belirlemede önemli bir faktördür [3].

Literatürde membran esaslı gaz ayırma işlemlerine dair birçok farklı çalışma yer almaktadır. Bu tez çalışmasında poli(eter-*b*-amid) (PEBA) ve Poliimid (PI, Matrimid® 5218) polimerleri kullanılmıştır. Çalışmanın ilk aşamadan grafen oksit (GO) ve termal olarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) ilavesi ile polimerlerin gaz geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında solvo-termal yöntem ile sentezlenen bakır esaslı nanoyapılar olan CuMOF, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO membranlara sırasıyla ilave edilmiştir. Hazırlanan karışık matrisli membranların H_2/N_2, CO_2/N_2, H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 ayırma özellikleri araştırılmıştır.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, Martínez-Izquierdo L. ve arakadaşları [4], çözelti-döküm yöntemi kullanarak ağırlıkça %1, 3 ve 5'lik PEBA membranlar hazırlanmışlar ve her bir membran için 25°C, 35°C ve 50°C sıcaklıklarında deney yapmışlardır. Polimer konsantrasyonu ve sıcaklığın membran morfolojisi ve gaz ayırma performansı üzerindeki etkisinin incelenmesine odaklanmıştır. Bu amaçla, 40 μm kalınlığında hazırlanan membranlarda en iyi performansı, 35°C sıcaklıkta ve 3 bar besleme basıncında, CO_2 geçirgenliği 110 Barrer ve CO_2/N_2 seçiciliği 36 olan ağırlıkça %3 döküm çözeltisinden hazırlanan membran ile elde edilmiştir

Pazani ve arkadaşları [5], PEBA polimer matrisine grafen(G) ve GO nano dolgularını ekleyerek CO_2/N_2 seçiciliklerini hesaplamış ve karşılaştırmıştır. %5'lik PEBA çözeltisi içerisine ağırlıkça %1 GO eklemişlerdir. Saf PEBA membranına kıyasla PEBA/GO-1 CO_2 geçirgenliği yaklaşık 2,3 kat ve CO_2/N_2 seçiciliği yaklaşık 1,6 kat arttırmıştır.

Başka bir çalışmada, Shawqi Ali ve arkadaşları [6], %4'lük PEBA polimer matrisine aminlenmiş ve kısmen indirgenmiş grafen oksit ağırlıkça %0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,6 ekleyerek PEBA/A-prGO membranı hazırlamışlardır. En başarılı CO_2 gazını N_2'den ayırmak için %0.1'lik PEBA/A-prGO membranının seçiciliği, saf PEBA membran seçiciliklerine kıyasla %14 arttırarak 105,56'ya ve CO_2/CH_4 için %10 arttırarak 23,75'e ulaşmışlardır. Sonuçlardan CO_2/N_2 gaz ayrımı için Robeson 2008 üst sınırının üzerinde olduğu bulunmuştur.

Diğer bir çalışmada ise Zhao ve arkadaşları, PEBA /GO karışık matrisli membranları (KMM) çözelti-döküm yöntemiyle hazırlanmış ve gaz ayırma performansları ile mekanik özelliklerini incelenmişlerdir [7]. Saf PEBA membran ile karşılaştırıldığında, hacimce %3,85 GO içeren PEBA /GO KMM'lerin CO_2 geçirgenliği yaklaşık %70 oranında azalmıştır. PEBA/GO KMM'ler için Maxwell modeli gaz taşıma özelliklerini tahmin edememiştir çünkü GO'nun geometrik şekli geçirgenlik sürecinde önemli bir rol oynamıştır.

Jamil ve arkadaşları [8], KMM'lerde arayüz boşluklarının ve membran zar kusurlarının oluşumunun yüksek gaz geçirgenliklerine ve düşük gaz seçiciliğine yol açabileceğini göstermek amacıyla polietersülfon (PES) matrisine rGO ve zeolitik imidazol çerçeve-8 (ZIF-8) nano dolgusu dahil etmişlerdir. Membranlar daha sonra %10'luk PEBA ile kaplanmış ve saf KMM'ye göre O_2/N_2 seçiciliğinin 1.27'den 8 Barrer'a ve CO_2/CH_4 seçiciliğinin 1.7'den 35'e arttığını gözlemlemişlerdir.

Başka bir çalışmada Shen ve arkadaşları [9], PEBA matrisine ağırlıkça 0.05, 0.075 ve %0.1 GO ile eklemişlerdir. 3 bar 25 °C'de yapılan deneylerde GO ağırlığının artışıyla saf PEBA membrana kıyasla CO_2 geçirgenliğinin 50'den 100 Barrer'a, N_2 geçirgenliğinin ise 50'den 91'e yükseldiğini ve CO_2/N_2 seçicilik artışı olduğunu gözlemlemişlerdir.

Liu ve arkadaşları, H_2 geçirgenliğinin ve ağırlıkça %6 Bakır benzen-1,3,5-trikarboksilik asit ($Cu_3(BTC)_2$) PI esaslı KMM'lerin H_2/CO_2 seçiciliğini saf PI membranı ile karşılaştırıldığında sırasıyla %45 ve 2,78 kat arttığını görmüşlerdir. Daha sonra, Hu ve ark., $Cu_3(BTC)_2$, MOF-5 ve MIL-53(Al)) olmak üzere 3 tip dolgu maddesini kullanarak membran üzerindeki gaz ayırma performansı etkisini karşılaştırmış ve $Cu_3(BTC)_2$ dolgulu membranın en iyi ayırma performansına sahip olduğunu göstermişlerdir [10,11].

Farklı bir çalışmada Huang ve arkadaşları [12], PI polimer matrisine ZIF-8@GO dolgu maddesi eklemişler ve nemlendirilmiş membranların 35°C'de sabit basınç/değişken hacim yöntemi ile CO_2 ve N_2 gazları geçirgenlik deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Ağırlıkça %20 ZIF-8@GO ile hazırlanan KMM'nin, saf membrana kıyasla CO_2 geçirgenliğinin %458 ve N_2 geçirgenliğinin %180 arttığını kaydederken, CO_2 geçirgenliği 238 Barrer ve CO_2/N_2 seçiciliği 65 Barrer ile optimum gaz ayırma performansı sergilediğini bildirmişlerdir ve böylece 2008 PI-

ZIF-8@GO-20'nin gaz ayırma performansı, Robeson üst sınır doğrusuna ulaştığını göstermişlerdir.

Knebel ve arkadaşları, PI KMM'lere ZIF-8@ZIF-67'nin kombinasyonunun oda sıcaklığında 5.3 barrer H_2/CO_2 seçiciliği ve 94 Barrer H_2 geçirgenliği ile ölçüm sonuçlarının Robeson üst sınır doğrusunun üstünde yer aldığı bulgusuna ulaşmışlardır [13].

Li ve arkadaşları [14], CNT ve GO kombinasyonunun membran geçirgenliği üzerinde sinerjistik bir etki ürettiğini bildirmiştir. CNT@GO matrisi için en iyi sonuçlar ağırlıkça %5 birleştirilerek elde edilmiştir. Homojen CNT membranı, yüksek geçirgenlik üreten bir gaz yolu görevi görürken, GO nano-tabakaları yüzeyindeki hidroksil ve karboksil grupları aracılığıyla yüksek seçicilik üreten seçici bir bariyer görevi görmüştür. En iyi sonuçlar 30 ^oC ve 2 bar'da, CO_2 geçirgenliği 38 Barrer, CO_2/CH_4 seçiciliği yaklaşık 85 ve CO_2/N_2 seçiciliği 81 Barrer olan %5 ağırlıkta CNT ile %5 ağırlıkta GO (Matrimid-CNT/GO-5/5) birleştirilerek elde edilmiştir.

Melicchio ve arkadaşları [15], Matrimid® 5218 polimeri içine ağırlıkça %2,2 GO eklemişler ve ince film zarı (TFM) ve kalın izotropik film (TIF) olarak farklı hazırlama yöntemleriyle hazırladıkları membranların gaz geçirgenliğini saf PI ile karşılaştırmıştır: TFM'nin çok düşük geçirgenliğe sahip olduğunu ve He, H_2, CO_2, O_2 ve N_2 gazları için sıralarıyla 4.5, 5.4, 1.9, 2.0 ve 2.4 Barrer sonuçlarını paylaşırken TIF'in ise çok daha yüksek geçirgenliğe aynı gazlar için sırasıyla 330, 322, 160, 131 ve 197 Barrer sahip olduğunu göstermiştir. Seçiciliklerinde ise saf PI ile karşılaştırdıklarında 2'den az bir sonuç bularak, önemli bir değişim olmadığını kaydetmişlerdir.

Literatürde membran esaslı gaz ayırma işlemleri ile ilgili farklı çalışma koşullarında farklı membran hazırlama yöntemleri ile çok sayıda araştırma ve çalışma sonuçları rapor edilmiştir. Tablo 1.1, 1.2 ve 1.3'te bu çalışmaların bazıları özetlenmiştir.

Tablo 1.1 PEBA esaslı karışık matris membranların gaz ayırma performansları

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı (PEBA ağ. göre %)**	**Test Koşulları**		**Geçirgenlik (Barrer)**				**Seçicilik**				**Ref.**
		P (bar)	**T (°C)**	**H_2**	**N_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**	
PEBA/GO	0.3	4	25		0.46		39.78			87.23		[5]
PEBA/GO	1	4	25		0.46		55.87			120.72		[5]
PEBA/GO	0.1	4	25	107.84	22.91	1.02	4.8	110	0.1	4	25	[6]
PEBA/GO	2	7	35				38.3			54.8	18.6	[7]
PEBA/GO	0.1	4	25		1.02	4.8	110			107.84	22.91	[16]
PEBA/Grafen	0.4	2	55			12.09	387				32	[17]
PEBA/CuBTC	20		30			8.56	167.3				19.5	[18]
PEBA/ZIF-8@GO	0.55	7	25				97			86		[19]

Tablo 1.2 PI esaslı karışık matris membranların gaz ayırma performansları

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı (PI ağ. göre %)**	**Test Koşulları**		**Geçirgenlik (Barrer)**				**Seçicilik**				**Ref.**
		P (bar)	**T (°C)**	**H_2**	**N_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**	
PI/ZIF-8	20	3	25	48.7	0.61	0.45	14.3		108.2			[20]
PI/ZIF-8	10	3	35	31.2	0.30	0.18	9	104	173.3			[21]
PI/ZIF-11	20	1.7	35	28		0.29	6.8		96.9			[22]
PI/GO	10	4	35						33		34-70	[23]
PI/GO	10	2	30						0.52-0.81			[15]
PI/GO	2.2	0.1			0.15		2.30			15.33		[24]
PI/rGO	8	8	35	73					151			[25]
PI/GO	10	2	30						33		34-70	[23]

Tablo 1.3 Çeşitli karışık matris membranların gaz ayırma performansları

Membran	**Membran Katkı Maddesi (Polimer ağ. göre %)**	**Test Koşulları**		**Geçirgenlik (Barrer)**				**Seçicilik**				**Ref.**
		P (bar)	**T (°C)**	**H_2**	**N_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**	
PSF/CuBTC	5	5	25	11.20	0.36	3.24	7.51	31.21	34.58	20.92	23.18	[26]
PSF/CuBTC@GO	15	5	25	29.45	0.42	0.368	10.17	70.46	80.03	24.32	27.62	[26]
PEBA/ZIF-8@GO	20	3	25		1.74		136.2			25	77.9	[27]
PEBA/A-prGO	0.1	4	25		0.5	2.2	49.3			98.60	22.42	[6]
PI/@ZIF-8	50		35	47.2				78.6	124			[21]
PI/CuBTC	2	25					25				38	[28]
PEBA/GO/PES	1	4	25		0.46		55.87			120.72		[5]
PEBA/Grafen/PES	0.7	4	25		0.38		40.07			103.53		[5]

Grafen ve grafen esaslı olarak üretilen grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit türevi malzemeler, kimyasal uyarlanabilirlikleri, iyi mekanik dayanıklılıkları termal stabiliteleri ve esneklik gibi fırsatlar sunması sebebi ile günümüzde büyük ilgi görmüştür ve karışık matrisli membranların hazırlanmasında sıkça kullanılmaktadır. Literatürdeki çeşitli çalışmalar GO ve rGO'nun membran gaz ayırmaları için üstün özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

GO, oksijenin grafene kimyasal oksidasyon yoluyla verildiği grafenin oksit formudur. Yapısındaki hidroksil, epoksi, karbonil ve karboksil grupları gibi birçok O_2 içeren fonksiyonel grupların varlığı ile ağır oksijenli olarak tanımlanmaktadır. Böylece bu fonksiyonel grupların varlığı ile GO, çeşitli uygulamalar için mekanik ve elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi için polar polimer matrislerle daha iyi ara yüzey etkileşimine izin veren hidrofilik hale gelir [25].

rGO'nun moleküler eleme özellikleri sayesinde ise gazın bir taraftan başka tarafa taşınması kolaylaşabilir. Ayrıca rGO esaslı membranların gaz geçirgenliği ve seçiciliği geliştirebilir. Membrana malzemesine eklenen rGO dolgusu yapısal olarak zincir dolgusunu sekteye uğratır, böylece membran içerisindeki mevcut boşluğu arttırır ve gazın membran boyunca kolay taşınımı gerçekleşir[29].

Bu çalışmada PEBA ve PI polimer matrislerine GO ve rGO dolgu maddesi eklenmiştir. Literatürde bulunan benzer çalışmalar incelendiğinde (Tablo 1.1,1.2,1.3), PEBA ve PI polimerleri için karşılaştırmalı bir çalışma görülmemiştir. Polimerler matrislerin ağırlıkça düşük dolgu maddesi eklenerek gaz geçirgenlik performanslarının değerlendirilmesi için en küçük aralık olarak tablodan 0, 0.1, 0.2, %0.3 aralığı seçilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, PEBA polimerinde üstün özeliklere sahip olduğu görülen CuMOF matrisinin PI polimeri üzerinde etkisi araştırılmıştır. CuMOF@GO ve CuMOF@rGO sentezi ile PEBA ve PI polimer matrislerine dahil edilmesi ile H_2 ve CO_2 geçirgenlik özellikleri ile H_2/N_2 ve H_2/CH_4 seçicilikleri araştırılmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde polimerik membranların gaz ayırma yeteneklerinin geliştirilmesi ve endüstriyel sistemlerde kullanılabilirliği pek çok bilimsel çalışmaya konu olmuştur. Bu tez çalışması kapsamında H_2 ayırma işlemleri için yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahip KMM'ler hazırlanması ve gaz geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. KMM'ler hazırlamak amacıyla iki farklı polimer matris olarak PEBA ve PI polimerleri kullanılmış ve gaz geçirgenlik özelliklerini iyileştirmek amacıyla nano dolgu malzemeleri olarak GO ve rGO ile sentezlenen CuMOF nano kristalleri, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO hibrit nano kristalleri ile karışık matris membranlar hazırlanmıştır. PEBA/GO, PI/GO, PEBA/rGO, PI/rGO ve PEBA/CuMOF, PI/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO, PI/CuMOF@GO, PEBA/CuMOF@rGO, PI/CuMOF@rGO membranları için. H_2 ile CO_2 gaz geçirgenliğini yükseltmek ve H_2/N_2, CO_2/N_2, H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 gaz çiftlerine ait gaz seçicilikleri arttırmak hedeflenmiştir. Endüstriyel olarak kullanılabilir membranların üretilmesi açısından literatüre katkı sağlamak amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışması kapsamında PEBA ve PI polimer matrislerineine, günümüzde popüler olarak çalışmalarda yer edinmiş GO ve rGO nanodolguları ilave edilmiş ve hazırnan membranların gaz geçirgenlik ölçüm performansı araştırılmıştır. Bir sonraki aşamada CuMOF nano kristalleri sentezlenmiş ve CuMOF@GO ve CuMOF@rGO hibrit nano kristalleri ile karışık matris membranlar hazırlanmıştır. Polimer matrisine ilave edilen nano kristallerinin katkı oranlarının membranlarda gaz geçirgenliğine etkisi araştırılmıştır.

2
MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

2.1 Membranların Kullanım Alanları

Membran gelişimi sıvı faz ayırma süreçleri ile başlamıştır. Nollet, bilinen ilk membran deneyini 1748 yılında, membran olarak bir parça domuz mesanesi kullanarak gerçekleştirmiştir ve sıvı iki fazın ayrımı için kullanılmıştır [30]. Gaz ayırma membranlarının geliştirilmesi daha sonra başlamıştır. İlk büyük ölçekli gaz ayırma membran prosesi 1940'ların ortalarında ABD hükümeti tarafından nükleer yakıt zenginleştirme amacıyla kullanılmıştır. Ticari açıdan önemli ilk gaz ayırma membranları ancak 1979'un sonlarında tanıtılmıştır. Ancak, 10 yıl içinde bir dizi gaz ayırma membranı geliştirilmiştir [31].

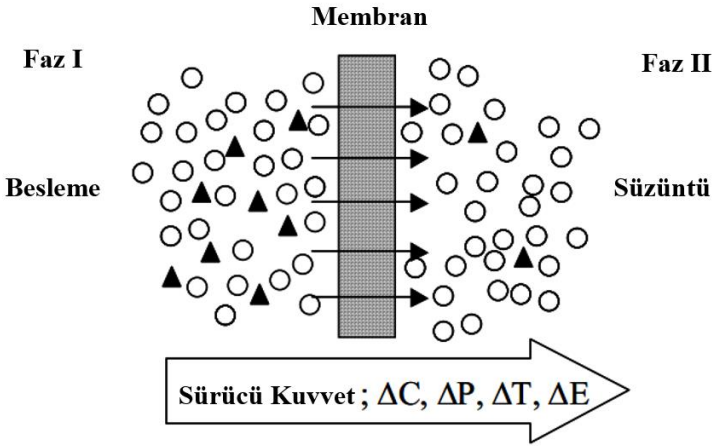
Membranların ekonomik olmaları ve üretimlerinin kolay olması nedeniyle günümüzde gaz ayırma ve saflaştırma için umut verici bir teknoloji olarak dünya çapında ilgi görmesini hızlandırmıştır. Tablo 2.1'de bazı örnekleri verilen çeşitli endüstriyel alanlardan kullanılmaktadır.

Tablo 2.1 Membranların endüstrideki kullanım alanları

Membranların Endüstrideki Kullanım Alanları	o İçme suları ve tuzlu su arıtımı, deniz suyundan içme suyu eldesi, endüstriyel ve evsel atık suların arıtılarak tekrar kullanıma sunulması, enerji sektörlerine saflık oranı yüksek su eldesi, o Sertlik, organik madde, mikro kirletici vb. giderimi o Petrol endüstrisinde olefin/parafin ayrımı, dehidrojenasyon, aromatik ve fenol bileşenlerin geri kazanımı, o Metal giderimi ve geri kazanımı, o Gaz ayrımı, o Biyoenerji ve biyogaz üretimi o Süt ve peynir gibi yiyeceklerin üretilmesi ve bira, şarap gibi alkollü içeceklerin üretilmesi, o Medikal uygulamalarda, plazma ayrımı, hemodiyaliz ve kontrollü ilaç taşınımı vb. o Bakteri/virüs ayırmı protein ve enzim ayrımı veya geri kazanımı,

En genel anlamda bir membran, itici güç veya güçler yardımıyla iki fazı seçici olarak ayıran ve çeşitli kimyasal türlerin taşınmasını oldukça spesifik bir şekilde kısıtlayan bir bariyerdir. Seçicidir, çünkü bazı bileşenler bariyeri kolay geçebilirken

diğerleri daha zor geçebilir veya geçemeyebilir. Bu fazlar katı, sıvı veya gaz fazı olabilir. Membranların seçici geçirgen bir zar olmasına eşlik eden itici güçler; kimyasal potansiyel farkı(derişim), basınç, sıcaklık veya elektrik potansiyeli farkı olabilir [32]. Bir membran prosesinin basit bir şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmiştir [32].



Şekil 2.1 Membran gaz ayırma işlemi ve itici güçler

Bir membran iki faz arasında bir bariyer görevi görür. Bir ayırma işleminde besleme çözeltisinin iki kısmı vardır bunlardan biri membrandan kolayca geçebilen süzüntü veya permeat; ve ikinci olarak membrandan geçemeyen kısım olan konsantre veya reaktant olarak adlandırılan kısımdır. Membran proseslerinde itici güç, taşınım mekanizması, geçirgenlik ve seçicilik en önemli parametrelerdir. Bu parametreler, membran proseslerinin uygulanabilirlik hedeflerini etkilemektedir. Bir itici gücün sonucu olarak, bileşenler membran yüzeyine doğru taşınır, burada bazı bileşenler membrandan geçer ve diğerleri membran yüzeyinde tutulur. Basınç kuvvetli membran sistemlerinde, besleme çözeltisinin basıncı nedeniyle, çözeltinin büyük bir kısmı yarı geçirgen bir membrandan geçebilir [33].

2.2 Membranların Sınıflandırılması

Membran teknolojilerinin geliştirilmesi ve uygulamalarının artışı ile bu alanda yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları ve üretim faaliyetleri de artış göstermiştir. Böylece membranların sistematik olarak sınıflandırılması ihtiyacı doğmuştur. Tablo 2.2'de membranların malzemesi, geçirgen tabakası, yapısı ve gözenek çapına göre sınıflandırılması verilmiştir.

Tablo 2.2 Membranların sınıflandırılması

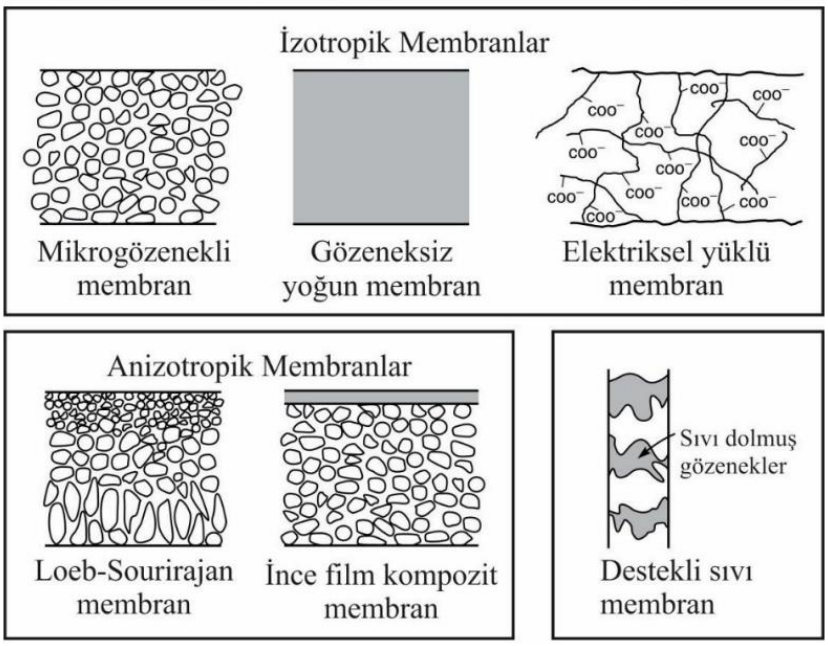
Membranların Sınıflandırılması

Seçici Geçirgen Tabakası	Malzemesi	Yapısı	Gözenek Çapı
Gözenekli Gözeneksiz	Organik İnorganik	Simetrik Asimetrik Kompozit	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters osmoz

Gaz ayırma membranları büyük ölçüde gözenekli membranlar ve gözeneksiz veya yoğun membranlar olarak sınıflandırılır. Gözenekli membranlar, membranlardaki gözenekleri açmak için gaz geçirgenliğindeki farklılıklardan yararlanarak gaz karışımlarını ayırabilirler.

Gözenekli membranların geçirgenliği genellikle yüksektir. Sıcaklık, gözenekli membranların geçirgenliğini önemli ölçüde farklı şekillerde etkiler. Gözenekli bir membran malzemesi boyunca gazların taşınmasında farklı mekanizmalar tanımlanabilir. Gaz taşıma mekanizması gaz özellikleri (yani moleküler ağırlık, çarpışma çapı ve adsorpsiyon özellikleri), gözenek boyutu, membranın gözenek boyutu dağılımı ve gözenek yüzey özellikleri tarafından belirlenir.

Gözeneksiz membranlar ise kendi içlerinde simetrik ve asimetrik membranlar olarak sınıflandırılır. **Simetrik membranlar,** tüm zar boyunca aynı görünümlü kimyasal veya fiziksel yapıya sahip olan homojen zar olarak da adlandırılır. Simetrik membranlar, birkaç ila on mikrometre kalınlığında film benzeri membranlardan oluşur ve gözeneksiz yapılara sahiptir. Polimer malzemelerin performansını araştırmak için homojen membranlar kullanılır ve bu tür membranlarda geçirgen gaz miktarı, membran kalınlığı büyük olduğu için düşüktür. **Asimetrik membranlar,** heterojen membranlar veya anizotropik olarak da adlandırılır. Bu membranlar ince bir ayırma fonksiyon katmanına sahiptir ve membran ayırmada kullanılan çoğu membran bu yapıya sahiptir. Pratik bir membran üretimi için gereken temel koşullar, membran boyunca maksimum geçirgenlik ve minimum gaz moleküllerinin sürtünmedir ve bu özellikler, ayırma sırasında fonksiyonel parçanın aşırı derecede inceltilmesiyle sağlanabilir [34].



Şekil 2.2 Membran türlerinin şematik gösterimi

Yoğun membranlar gözenek veya delik bulundurmamaktadır. Bu membranlar kauçuksu ve camsı membranlar olmak üzere ikiye ayrılmakta olup, madde taşınımı polimerindeki makro-moleküler zincirler arasındaki boşluklardan sağlanmaktadır. Yakın boyutlardaki moleküllerin ayrımında etkilidirler fakat yüksek seçicilik verirken düşük geçirgenlik ve yüksek geçirgenlik verirken düşük seçicilik vermeleri bu tip membranların dezavantajıdır.

Asimetrik membranlar, en üstte çok ince yoğun bir katman ve onun altında kalın, mikro gözenekli yapıya sahip katmanlardan oluşmaktadırlar. Ayırma çok ince üst tabaka sayesinde gerçekleşmektedir. Bu durum alt katmanda bulunan membrana güç ve dayanıklılık gibi özellikler kazandırmaktadır. Öte yandan bu durumun maddenin iletim özellikleri üzerinde bir etkisi yok denecek kadar azdır [35]. Gaz ayırma uygulamaları için kullanılan membranlar genellikle polimerik ve simetrik yapıda hazırlanmaktadır.

Kompozit Membranlar, asimetrik yapıda olup ince bir ayrıştırıcı tabaka ile gözenekli yapıya sahip bir destekten oluşur. Bir membranın kompozit membran olabilmesi için ayırıcı tabaka ve gözenekli desteğin ayrı iki malzemeden oluşması ve farklı metodlarla hazırlanması gerekir [36]. Günümüzde seçiciliği düşürmeden yüksek geçirgenliğe sahip kompozit membranlar veya farklı polimer membranlar üretilebilmektedir. Bunun için hem gözenekli hem gözeneksiz bir malzemenin üzerine ince bir film yapısında kaplanır. Kompozit membranlar bu şekilde

oluşturulmaktadır. Membran üretiminde malzeme seçimi oldukça önemlidir. Membranların hazırlanmasında kullanılan malzemeler sentetik ürünler, doğal ürünler, inorganik ürünler vb. gibi sıralanabilir [37].

Organik membranlar, genellikle polimerlerden oluşan, hafif, esnek ve kolayca üretilebilen membranlardır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle, çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere hazırlanırlar ve genellikle kimyasal direnç, yüksek sızdırmazlık, yüksek çözünürlük, yüksek kimyasal seçicilik, yüksek mekanik dayanım ve yüksek termal dayanım gibi özelliklere sahiptirler.

İnorganik membranlar, genellikle metal, seramik veya kompozit malzemelerden oluşan, daha katı ve daha dayanıklı membranlardır. Bu membranlar, genellikle yüksek sızdırmazlık, yüksek çözünürlük, yüksek kimyasal seçicilik, yüksek mekanik dayanım ve yüksek termal dayanım gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca, kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle, çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere hazırlanırlar.

2.3 Membran Gaz Ayırma Prosesleri

Membran üretiminde malzeme seçimi hem teorik hem de pratik açıdan önem taşımaktadır. Gözenek çapları, şekilleri, morfolojileri, ham maddeleri ve ayırma prosesleri olmak üzere çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilen membran prosesleri, her biri kendi itici gücü ve ayırma özelliklerine sahip çok sayıda uygulama mevcuttur. Yapılan sınıflandırma çevresel etkileri, ekonomik faydayı ve kullanım alanlarını maksimize etmek için kullanılmaktadır. Tablo 2.3'te özellikleri kısaca verilen membran distilasyonu (MD), elektrodiyaliz (ED), pervaporasyon (PV) ve ileri osmoz (İO) gibi membran prosesleri hakkında genel bilgiler sunulmuştur. Tablo 2.4'te ise membran ayırma prosesleri için çalışma prensipleri, itici güç ve uygulamaları listelenmiştir.

Tablo 2.3 Membran esaslı ayırma prosesleri için faz ayrımları ve sürücü kuvvetleri

Membran Prosesler	Faz I	Faz II	Sürücü Kuvvet
Mikrofiltrasyon (MF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Ultrafiltrasyon (UF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Nanofiltrasyon (NF)	Sıvı	Sıvı	ΔP
Gaz Ayırma (GS)	Gaz	Gaz	ΔP
İleri Osmos(İO)	Sıvı	Sıvı	ΔC
Pervaporasyon (PV)	Sıvı	Gaz	ΔC, ΔP
Elektrodializ (ED)	Sıvı	Sıvı	ΔE
Membran Distilasyonu (MD)	Sıvı	Sıvı	ΔT , ΔP

Tablo 2.4 Çeşitli membran ayırma prosesleri için çalışma prensipleri, itici güç ve uygulamaları

Membran Prosesi	MD	ED	PV	İO
Membran tipi	Gözenekli	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözeneksiz
Membran yapısı	Simetrik	Simetrik, kompozit	Asimetrik, kompozit	Asimetrik, ince film kompozit
İtici kuvvet	ΔT, ΔP	ΔE	ΔC, ΔP	ΔC
Kullanım alanları	İyonlar ve küçük moleküllerin giderimi	İyon giderimi, ultra saf su üretimi	Uçucu küçük moleküllerin giderimi	İyonlar ve küçük moleküllerin giderimi

3
MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA

3.1 Membran Esaslı Gaz Ayırma Uygulamaları

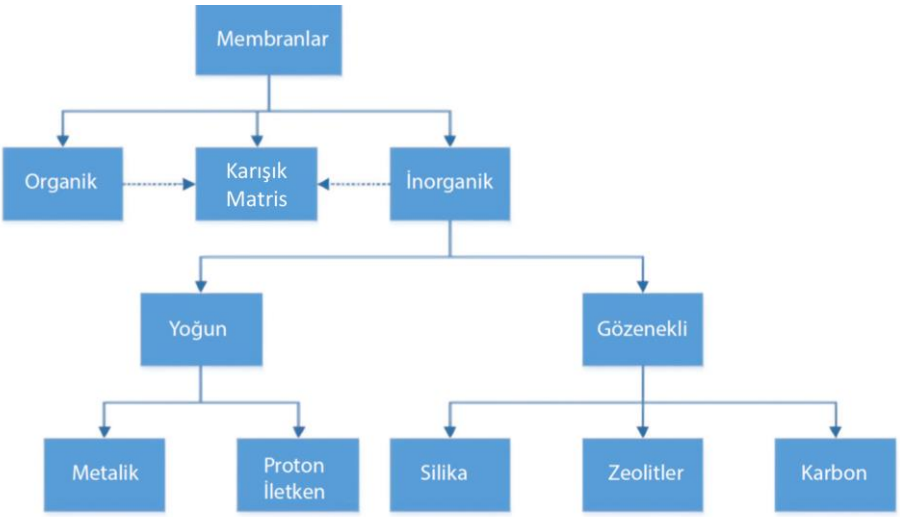
Membranlı gaz ayırma proseslerinde, polimerik membranlar düşük maliyet, kolay işlenebilirlik ve mükemmel dolgu modifikasyonu oluşturma yetenekleri gibi göze çarpan özellikleri nedeniyle endüstriyel proseslerde yaygın olarak tercih edilir.

Gaz ayırma membranları, gaz karışımlarından (H_2/N_2, H_2/CO_2, H_2/hidrokarbonlar vb.) hidrojen üretimi, O_2/N_2 ayrımı, doğal gaz saflaştırma, CO_2 ayrımı, buhar-buhar ayrımı ve hava dehidrasyonu için giderek daha önemli ve kullanışlı bir teknoloji haline gelmektedir. Membran esaslı gaz ayırmada; selüloz asetat (CA), polisülfon (PSU), poliimid (PI), poliamid (PA), polietersülfon (PES), polipropilen (PP), poliviniliden florür (PVDF) gibi "camsı" şeklinde ifade edilen polimerler ile poli (dimetilsiloksan) ve etilen oksit/propilen oksit-amid kopolimerleri gibi kauçuksu polimerler yaygın kullanılan malzemelerdir. Poliimidler, yüksek gaz seçicilikleri, ayrıca kimyasal, termal ve mekanik dayanıklılıkları sayesinde özellikle caziptir [38]. Poli(eter-*b*-amid) (PEBA) gibi blok kopolimerler, tanımlanmış bir nanoyapıya sahip gaz ayırma membranları için kullanılan başka bir polimer türüdür [39]. Poli(stiren-bütadien- stiren) (SBS), blok kopoli(eter-üretan-üre), kopoli(eter üretan) ve poli(etilen oksit-bamid) PEBA gibi blok kopolimerler CO_2 gaz ayrıştırma kullanılmışlardır [40]. Tablo 3.1' de çeşitli gaz çiftleri için kullanılan polimer membran materyalleri verilmiştir.

Tablo 3.1 Çeşitli gaz çiftleri için kullanılan polimer membran materyalleri

Gaz Karışımı	Uygulama	Polimer membran materyali
H_2/N_2	Amonyak sentez sürecinde hidrojen ayrıştırma	PI, polyaramide, PSF, CA
H_2/CH_4	Yağ pürifikasyonunda hidrojen ayrıştırma	PI, polyaramid, PSF, CA
H_2/CO	Syngas kalite analizi	PI, polyaramid, PSF, CA
O_2/N_2	Hava nitrojen zenginleştirme, Hava oksijen zenginleştirme	Değiştirilmiş polyasetilen, PDMS, PMP, PPO
CO_2/CH_4	Doğal gaz pürifikasyonu, çöp gazı ıslahı	PI, CA, PFS
H_2S/CH_4	Doğal gaz pürifikasyonu	PI, eter/amid kopolimeri
N_2/CH_4	Doğal gaz pürifikasyonu	PI, PDMS, PFS
C_{3+}/CH_4	Doğal gaz pürifikasyonu	Poliasetilen, PDMS
H_2O/CH_4	Doğal gazdan nem ayrıştırılması (su buharının ayrıştırılması)	PI
CO_2/N_2	Yanma sonrası	PI
Alkol/hava	Organik çözücü nem alma işlemi	PI
H_2O/hava	Havadan nem alma işlemi	PI

Gaz ayrıştırma prosedürlerinde rutin olarak kullanılan polimerik membran materyalleri arasında, özellikle PI daha sık kullanılmaktadır. Bunun sebebi PI yapısının üstün geçirgenlik ve seçicilik özelliğine sahip olmasıdır. Ayrıca PI, gaz ayırma membranlarının uygulanması konusunda da sıklıkla kullanılmakta olduğu gözlenmiştir. PI yapısının polimer zincir sertliğine sahip olması, güçlü moleküller arası etkileşimler sağlayabilmesi nedeni ile diğer materyallere kıyasla daha sık tercih edilmektedir.



Şekil 3.1 Membranların sınıflandırılması

Metal, metal oksit, seramik, silikat, karbon vb. malzemelerden yapılan inorganik membranlar genelde termal ve kimyasal anlamda kararlıdır. Ancak aynı zamanda pahalı ve kırılganlardır. Organik yapılı membranlar ise polimerik malzemelerden oluşurlar. İnorganik membranlar ile karşılaştırıldıklarında sınırlı kimyasal, termal ve mekanik stabiliteye sahiptirler. Ancak düşük üretim maliyetleri, kolay işlenebilirlik, yüksek basınç düşüşleriyle başa çıkabilme, iyi ölçeklenebilirlik gibi avantajları nedeniyle gaz ayırma uygulamalarında kullanılmak üzere daha çok tercih edilirler [41]. Tablo 3.2'de, gaz ayırmada kullanılan membran materyallerinin bazı özellikleri listelenmiştir.

Tablo 3.2. Gaz ayırmada kullanılan membran materyallerinin özellikleri

Membran Materyali	**Avantajları**	**Dezavantajları**
Polimer	İyi difüzivite ve yüksek H_2 geçirgenliği ve seçicilik,, düşük maliyet ve işlenebilirlik	Kimyasal, mekanik ve termal stabilite
Metalik	Mekanik dayanıklılık, kırılmaya karşı direnç, yüksek seçicilik	Kimyasal ve termal kararlılık, düşük basınç ve sıcaklıkta kırılganlık Pd gibi malzemeler
Silika	Ayarlanabilir yapısı; mikro gözenekli silikanın yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta kararlılık, yüksek yüzey alanı, kırılganlığa karşı direnç	Düşük maliyet, tekrarlanabilirlik, termal kararlılık
Zeolit	Kimyasal, mekanik ve termal stabilite	Tekrarlanabilirlik
Karbon Esaslı	Çok yönlülük ve uyarlanabilirlik	Yüksek seçicilik, kimyasal, mekanik ve termal kararlılık

İnorganik membranlar başarılı bir termal ve kimyasal stabilite sunar. Ayrıca yüksek gaz akışı ve seçiciliği sağlar, ancak üretim maliyetleri ile sınırlıdır, bu nedenle endüstriyel ayırmalar için uygun yeni membran malzemeleri bulmak son yıllarda önemli bir araştırma hedefi haline gelmiştir. İnorganik ve organik hibrit membranların ortaya çıkışı, polimerlerin işlenebilirliğini ve inorganik malzemelerin üstün gaz ayırma özelliklerini birleştirmektedir [21].

3.2 Polimerik Membranlar

Membran kullanılarak gerçekleştirilen ayrıştırma proseslerinde sıklıkla amorf polimerik malzemelerin kullanıldığı ifade edilmektedir. Bu süreçlerde kullanılan amorf polimer materyal camsı ya da kauçuksu bir formda bulunabilmektedir. Camsı halde bulunan polimer sert ve katı formdadır. Öte yandan Kauçuksu polimerlerin daha yumuşak ve esnek bir yapıya sahip olduğu bilinmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), bir maddenin camsı özelliğini yitirerek viskozite kazanmaya başladığı sıcaklık sınırı şeklinde ifade edilmektedir.

Genel olarak, camsı polimerin seçiciliği kauçuksu polimerlere kıyasla daha yüksektir, çünkü camsı polimerlerdeki geçirgenlik, nüfuz eden türlerin difüzivitesi tarafından yönetilir. Bununla birlikte, doğal olarak düşük geçirgenliğe sahiptirler. Tersine, kauçuksu polimerdeki geçirgenlik penetrantın çözünürlüğüne bağlıdır ve çözünürlük farkı kauçuksu polimerin nihai seçiciliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar ve polimerik membranların gaz ayırma performansı, yani geçirgenliği ve seçiciliği, yoğun metalik membranlardan çok daha düşüktür. Gaz ayırma işlemlerinde tercih edilen bazı polimerik ve inorganik malzemeler Tablo 3.3'te listelenmiştir.

Tablo 3.3 Gaz ayırma işlemlerinde tercih edilen polimerik ve inorganik malzemeler

Organik Polimerler	İnorganik Polimerler
Poliimid, polieterimid	Zeolit
Selüloz asetat	Nano gözenekli karbon
Polisülfon, polietersülfon	Karbon moleküler elek
Polifenilenoksit	Paladyum alaşımları
Polikarbonat	Ultramikro gözenekli amorf silika
Polidimetilsiloksan, Poliviniltrimetilsilan	

Polimerik membranların endüstriyel uygulamalarının genişlemesi için membran seçiciliği ve gaz geçirgenliği ile ilgili yüksek performanslı membran malzemesi üretecek yeni membran üretim teknolojilerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Polimerlerin metaller veya zeolitler gibi diğer malzemelerle kombinasyonu, agresif ortamlarla ilgili kararlılık ve hassasiyet sorunlarının üstesinden gelebilir ve hidrojen seçiciliğini artırarak gaz ayırma için polimerik membran uygulanmalarında umut verici sonuçlara yol açabilir [42].

3.3 Karışık Matrisli Membranlar

Polimerik membranların performansını arttırmak için kimyasal modifikasyon (çapraz bağlama, yüzey modifikasyonu ve fonksiyonel grup ekleme), polimer harmanlama, kopolimerizasyon, polimerin ana zincirini aşılama (grafting of backbone), sülfonasyon, ısıl işlem, inorganik/organik katkı maddeleri ekleme (karışık matrisli membranlar) gibi çeşitli yöntemler önerilmiştir.

Karışık matrisli membranlar (KMM), mikro veya nanopartiküller şeklinde inorganik veya inorganik-organik hibrit bir malzeme ile bir polimer matrisin (sürekli faz) birleştirilmesiyle üretilen kompozit membranlardır. Membran esaslı gaz ayırma için yeni bir membran malzemesidir ve mevcut membran esaslı membranların ilerlemesi için önemli bir rol oynamaktadır. Farklı taşıma özelliklerine sahip iki malzeme kullanarak, bu tür membranlar polimerlerin kolay işlenebilirliğini ve gözenekli dolgu malzemelerinin üstün gaz ayırma performansını birleştirme potansiyeline sahiptir. KMM'ler, saf polimer membranların bilinen bir özelliği olan seçicilik ve geçirgenlik dengenin üstesinden gelerek Robeson üst sınırının üzerinde olabilen ayırma özellikleri sağlayabilir [20].

Genel olarak, dağılmış inorganik faz gaz geçirgenliğini artırır ve polimer fazından daha üstün bir seçicilik gösterir, polimerlerin ekonomikliğini ve işleme kolaylığını etkilemeden polimerik membranların performansını artırmaktadır. Polimerik, inorganik ve karışık matris membranların özellikleri karşılaştırılmış ve Tablo 3.4'te listelenmiştir [43].

Tablo 3.4 İnorganik, polimerik ve karışık matrisli membranları özellikleri

Özellikler	İnorganik Membranlar	Polimerik Membranlar	Karışık Matrisli Membranlar
Gaz ayırma performansı	Robeson üst sınırının üstünde	Robeson üst sınırının altında	Robeson üst sınırının üstünde
Üretim maliyeti	Yüksek	Düşük	Orta
Sentez ve işlenebilirlik	Zor	Kolay	Kolay
Termal ve kimyasal dayanıklılık	Yüksek	Orta	Yüksek
Basınca dayanıklılık	Yüksek	Orta	Yüksek
Mekanik güç	Kötü	İyi	Mükemmel
Plastikleşme	Duyarsız	Duyarlı	Duyarsız
Yüzey pürüzlülüğü	Yüksek	Düşük	Orta

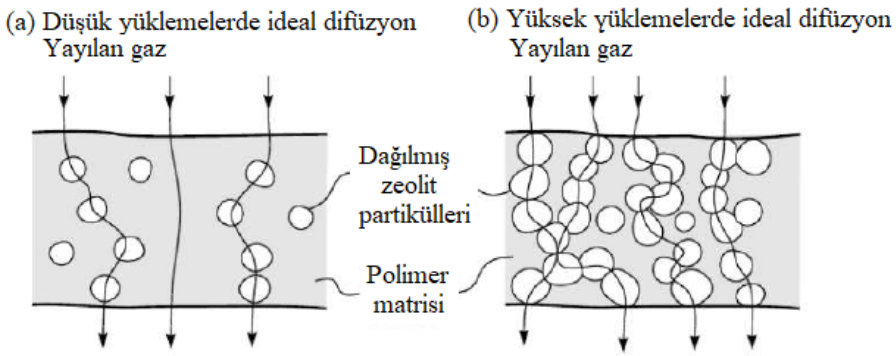
KMM'ler, değişken sıcaklık ve basınç koşullarında bile çok yüksek performans gösteren düşük maliyetli bir hidrojen gazı ayırma teknolojisidir. Bu membranlar, diğer ayırma teknolojilerine kıyasla daha verimli bir şekilde çalışabilir ve daha az enerji tüketirler. Bu teknolojinin avantajları arasında yüksek seçicilik, dayanıklılık, düşük enerji tüketimi, düşük toplam maliyet ve sorunsuz çalışma sayılabilir.

Bir KMM, dolgu partiküllerinin polimerik bir matris içinde dağılması olduğundan hem polimerin hem de dolgu maddesinin özellikleri ayırma performansını etkiler. Burada kimyasal yapı, partikül boyutu dağılımı yüzey kimyası ve en-boy oranı bir dolgu malzemesinin diğer önemli faktörleridir. Sürekli faz polimer matris iken, dağılmış faz katkı maddesi katı malzemedir. KMM'lerde katkı maddesi olarak kullanılan malzemeler zeolit, karbon moleküler elekler, aktif karbon, metal-organik çerçeveler (MOF'lar), karbon nanotüpler (CNT'ler), metal oksitler, mezogözenekli malzemeler ve gözeneksiz malzemelerdir eklenen bu malzemeler ile gaz geçirgenlik performansında iyileşmeler beklenebilir.

3.4 Metal Organik Kafes Yapılar

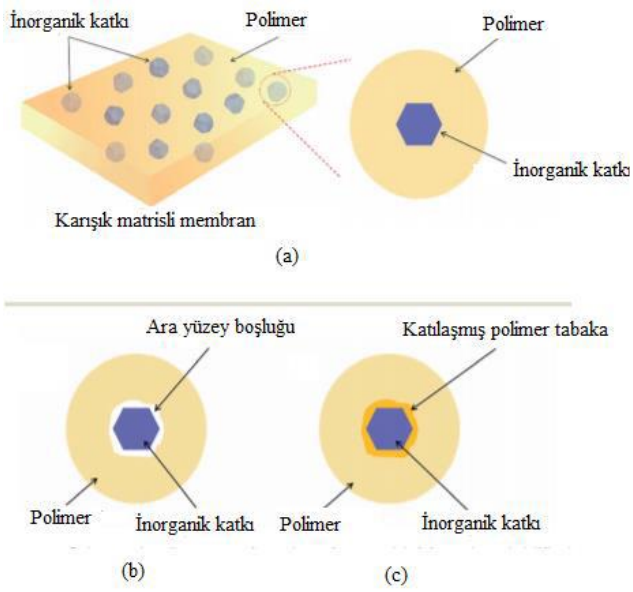
Karışık matrisli membranlar (MMM), polimer membranların düşük maliyetini ve işlenebilirliğini genellikle inorganik olan (bazen de hibrit) mikro/nano gözenekli malzemelerin üstün geçirgenliği ve seçiciliği ile birleştirmek amacıyla tasarlanır. MOF'lar inorganik ve organik yapıların avantajlarını birleştirmesi ve sunduğu fırsatlar ile KMM'ler yapmak için iyi adaylar olduğu görülmüştür. KMM'lerin büyük ölçekli endüstriyel üretimi için hala birçok sorunun çözülmesi gerekmektedir. Örneğin en önemli sorunlardan biri, ara yüzeyde dolgu maddeleri ile polimer matris arasındaki uyumsuzluk nedeniyle seçici olmayan boşlukların oluşmasıdır ve bu da zarın genel gaz ayırma veriminin azalmasına sebep olmaktadır.

İnorganik katkı maddelerinin, polimer matrisi içerisinde dağılımı ve ara yüzeylerde gerçekleşebilecek olası durumlar Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir [44]. Membranların ayırma performansları ara yüzey durumları ile yakından ilişkilidir. Şekil 3.2-(a)'da belirtilen durum inorganik ve polimer fazları arasında uyum problemi olmayan ideal durumdur. Şekil 3.2-(b), iki faz arasında uyum problemi olan durumdur.



Şekil 3.2 Karışık matrisli membranlara gaz taşınımının şematik gösterimi (a) düşük yükleme, (b) yüksek yükleme

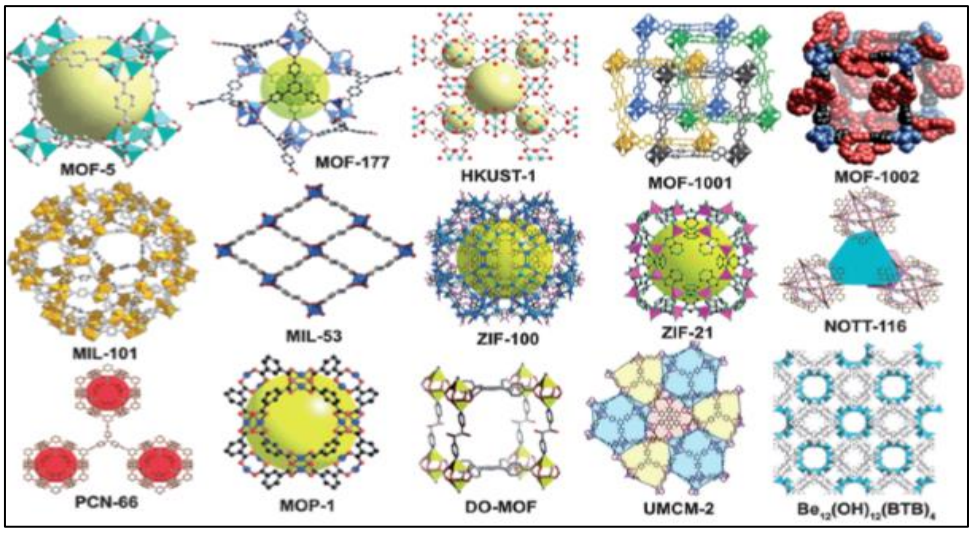
Seçici olmayan boşlukların oluşması gaz geçirgenlik ölçümlerinde tüm gazların bu boşlukları tercih etmesi nedeniyle membranın seçiciliğinin düşmesine neden olmaktadır. Şekil 3.3'te ise iki faz arasında çok iyi bir yapışma olduğunda inorganik tanecik etrafında polimere kıyasla daha az geçirgen olan bir katmanın oluştuğu durumdur[45].



Şekil 3.3 Karışık matrisli membranlarda olası ara yüzey durumları (a) ideal, (b) ara yüzey boşluğu ve (c) rijitleşmiş polimer katmanı

Temel avantajları arasında ise ultra yüksek yüzey alanı, düşük yoğunluk, daha yüksek paketleme kapasitesi, ağ topolojisinde esneklik, boyutlar ve kimyasal işlevsellik, ayarlanabilir gözeneklilik ve diğer gözenekli malzemelere göre farklı gaz ayırma uygulamalarında kullanılmaları için membran araştırmacılarına geniş bir pencere açar [43]. Oldukça gözenekli malzemeler olması KMM'nin geçirgenliğine veya seçiciliğine katkıda bulunmalarını sağlar [20]. Çok az miktarda kullanılsalar dahi karışık matris yapıların geçirgenliğine veya seçiciliğine katkıda bulunabilirler. MOF'ların en önemli avantajı fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerinin sentez sırasında ayarlanabilmesidir. Bu kontrol edilebilir sentez, farklı geometriye, gözenek boyutuna ve kimyasal işlevselliğe sahip çok çeşitli malzemelere yol açmaktadır [46]. Kafes morfolojisi diğer gazların nüfuz etmesini engellerken helyumun difüzyonunu sağlamak üzere özel olarak tasarlanabilmesi ile membranlarda yüksek seçicilik sağlamaktadır.

MOF katkılı polimerik membranların hazırlanmasında polimer ve MOF'un ayrılacak gaz karışımına uygun seçilmesi gerekir. Polimerin ve MOF'un aynı bileşene karşı seçici olmasının yanı sıra MOF-polimer arayüzeyindeki yapışma iyi olmalıdır. Aksi takdirde MOF/polimer arayüzeyindeki boşluklar gazların Knudsen difüzyonu ile taşınmasını sağlayarak seçiciliklerin düşmesine sebep olur. Literatürde yer alan bazı MOF kristal yapıları Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilmiştir [47].



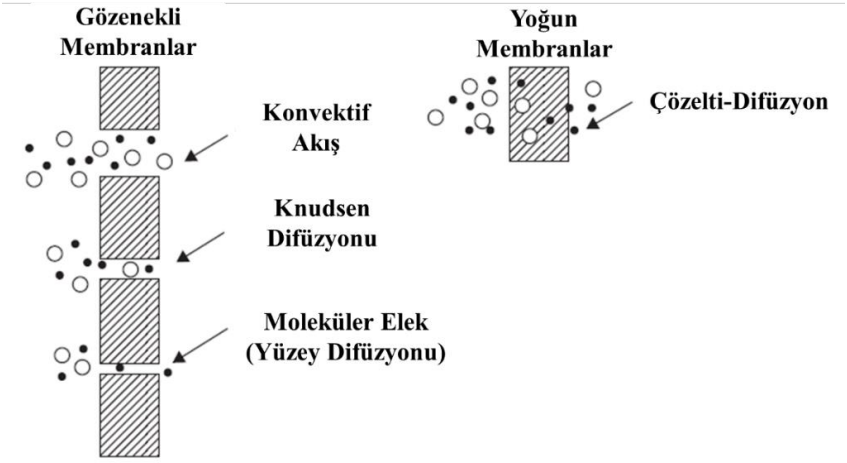
Şekil 3.4 MOF kristal yapıları örnekleri

Metal organik çerçeveler için son dönemlerde MIL serisi, ZIF serisi, $Cu_3(BTC)_2$, HKUST-1 ve MOF-5 gibi birçok ünlü MOF yapısı, KMM'lerin hazırlanmasında başarıyla kullanılmıştır ve depolama ortamı, ayırma için adsorbanlar, ilaç taşıyıcı taşıyıcılar ve katalizörler olarak umut verici uygulamalar göstermiştir [48].

4
MEMBRAN GAZ TAŞINIM MEKANİZMALARI

4.1 Membranlarda Gaz Ayırma Mekanizmaları

Gaz ayırma membranlarında difüzyon, gaz molekülünün boyutuna ve membranın morfolojisine bağlı olarak farklı mekanizmalar ile gerçekleşir. Bölüm-2'de de gözenekli bir membran malzemesi boyunca gazların taşınmasında farklı mekanizmalar tanımlanabildiğinde bahsedilmişti. En çok kullanılan mekanizmalar Knudsen difüzyonu, moleküler elek etkisi ve çözelti-difüzyon mekanizmasıdır. Gaz taşıma mekanizması gaz özellikleri (yani moleküler ağırlık, çarpışma çapı ve adsorpsiyon özellikleri), gözenek boyutu, membranın gözenek boyutu dağılımı ve gözenek yüzey özellikleri tarafından belirlenir. Homojen yoğun membranlarda gerçekleşen transfer işlemi, çözünme-difüzyon mekanizması şeklinde ifade edilmektedir. Bu mekanizma polimer zincirde gerçekleşen ısıya bağlı değişikliklerin yol açtığı hareketlilik sonucu polimer matrisinde oluşan molekül boyutlarındaki boşluklara dayanmaktadır. Şekil 4.1'de membran gaz difüzyonu için üç mekanizmanın şematik gösterimi gösterilmektedir [48,49].

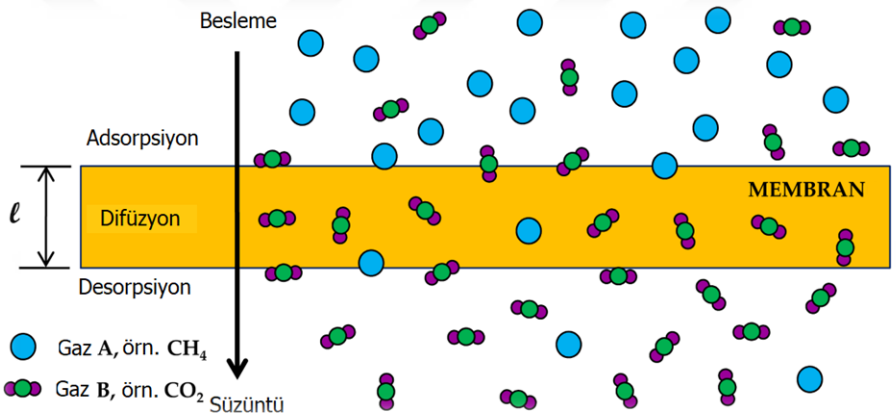


Şekil 4.1 Membran gaz difüzyonu için üç mekanizmanın şematik gösterimi- Knudsen difüzyonu, moleküler eleme ve çözelti difüzyonu

Knudsen difüzyonu kısaca, membrandan geçen molekülün boyutu, membranın gözenek boyutundan daha büyük ise ortaya çıkan difüzyon sürecine verilen

tanımlamadır. Bu süreç, moleküllerin boyutlarına bağlıdır ve gaz molekülleri arasındaki çarpışmaların önemli ölçüde azaldığı vakumlarda daha belirgin hale gelir [50]. Gaz molekülleri önce polimer yüzeyinde çözünür, daha sonra bu boşluklar sayesinde membran boyunca difüze olur ve membranın alt tarafında tekrar çözünerek ürün tarafına geçiş sağlanır [44].

Endüstriyel olarak kullanılan ve laboratuvar ortamında hazırlanılan membranların büyük çoğunluğu çözelti-difüzyon mekanizmasına göre çalışmaktadır. Çözelti-difüzyon mekanizmayı Şekil 4.2'de tasvir edilmiştir [52]. Bu mekanizma, çözeltideki bileşenlerin membran boyunca difüzyon yoluyla hareket etmesini ve membran içindeki gözeneklerdeki büyüklüklerine ve kimyasal yapısına göre seçici olarak geçmelerini sağlar. Bu mekanizmada, gaz taşınması absorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon adımlarıyla gerçekleşir [51].



Şekil 4.2 Çözelti-difüzyon mekanizması şematik gösterimi

Gözeneksiz bir membran için moleküller, gözenekli bir membranın aksine polimer zincirleri arasından doğrudan geçemez. Polimerik membranlarda, membran boyunca taşınım çözelti-difüzyon mekanizması tarafından kontrol edilir ve taşıma işleminin arkasındaki itici güç, membranla ayrılmış iki faz arasındaki konsantrasyon farkıdır. Bu mekanizma kısaca şu şekilde ifade edilebilir; yüksek basınç tarafında bulunan gaz öncelikle membran malzemesinde çözünmeye başlar. Bu sayede membran malzemesi tarafından adsorb edilir. Daha sonra membran kesitinde difüzyona uğrar ve böylece konsantrasyon gradyeninin tamamında difüze olmuş olan gaz, düşük basınç tarafına ulaştığında membrandan ayrışmaya başlar (desorbsiyon). Bu işlemdeki kütle transfer hızının, membranın iki tarafı arasında bulunan konsantrasyon ya da kimyasal potansiyel farkına bağlı olduğu ifade

edilmiştir. [53]. Bu süreç, akış yönündeki akı J'nin Membran boyunca uygulanan konsantrasyon değişim ölçüsü (∂c/∂x) ile orantılı olduğu Fick'in birinci difüzyon yasası açısından şu şekilde açıklanabilir (Denklem 4.1):

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx} \tag{4.1}$$

Bu denklemde D_{ij} ; gaz difüzyon katsayısı, J_i ;i penetrant akısı ve dc_i/d_x ise i bileşeni için membran boyunca (x uzunluğu boyunca) uygulanan konsantrasyon değişim ölçüsüdür [38]. C_i ; membranın cm^3 alandaki gaz miktarı olarak verilen çözünmüş gaz konsantrasyonudur. Bu eşitlik, yayılan atomların akısı ile konsantrasyon eğimi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu, yayılan atomların konsantrasyonun yüksek olduğu bölgelerden düşük olduğu bölgelere doğru akacağını ve yayılma hızının yayılım katsayısı ile doğru orantılı olduğunu gösterir. Henry'nin çözünürlük yasası kısaca, uygulanan gaz basıncının doğrudan oranlandığını vurgulamaktadır.

$$C = S \,.\, p \tag{4.2}$$

Denklem (4.1) kararlı durumdaki yani konsantrasyonun zamanla değişmediği difüzyon için geçerlidir. Öte yandan, Fick'in ikinci yasası (denklem (4.2), membran içindeki konsantrasyonunun (∂c/∂x) değişim oranı ile verilen taşıma işlemi için kararlı olmayan durumu tanımlar.

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx} \tag{4.3}$$

Belirli bir gaz (i) için geçirgenlik SI birimlerinde *P/l* ile tanımlanır. Bu denklem (Denklem 4.4), membrandan geçen akışın, membran boyunca basınç farkı ile orantılı ve membran kalınlığı ile ters orantılı olduğunu gösterir [54].

$$\frac{P_i}{l} = \frac{J_i}{\Delta p_i} \tag{4.4}$$

İdeal ayırma faktörü 'α', i ve j ayrı gaz bileşenleri arasındaki için saf gaz geçirgenlikleri Denklem 4.5 ve saf gaz seçicilikleri oranı Denklem 4.5 ile ifade edilebilir [54].

$$\alpha^*_{Dij} = \frac{P_i}{P_j} \tag{4.5}$$

$$\alpha^*_{Sij} = \frac{P_i}{P_j} \tag{4.6}$$

Çözelti-difüzyon mekanizmasına göre, modülün geçirgenliği (difüzivite katsayısı (D) ve çözünürlük katsayısı (S)) iki ana parametre tarafından kontrol edilir ve denklem 4.7 ile hesaplanır.

$$P = D.S \tag{4.7}$$

Gazın membran içindeki çözünürlüğü Denklem 4.8 ile hesaplanır [55].

$$S = \frac{P}{D} \tag{4.8}$$

Geçirgenlik katsayısı (P); permeatın membran içerisinden geçiş hızını ifade eden bir katsayıdır. Dolayısıyla yeni üretilen materyallerin tasarımda özellikle odaklandığı bir parametredir. Geçirgenlik katsayısı, çözünürlük katsayısı ve difüzyon katsayısının bir ürünü olması sebebiyle, termodinamik ve kinetik bir parametre olma özelliğini taşımaktadır. D'deki değişimlerin S'deki değişimlerden daha büyük olması sebebiyle, P aslen difüzyon katsayılarından etkilenmektedir. P katsayısı, gazın ve polimerin yapısına bağlıdır ve basınç ile değişkenlik göstermektedir. Türlü polimerik membranlardaki (kauçuksu veya camsı) H_2, He, N_2 ve O_2 gibi sürekli gazların geçirgenliği, belli bir ölçüye kadar (10 atm) basınç değişiminden etkilenmemektedir. Literatürde, camsı polimer kullanımı gibi bazı durumlarda CO_2 geçirgenliği için plastikleştirme davranışı gözlendiği ifade edilmektedir. Bu durumda permeant boyutu yükselirken, geçirgenlik seviyesi azalmaktadır.

Çeşitli durumlarda "adsorpsiyon katsayısı" şeklinde de ifade edilen çözünürlük katsayısı S; membran tarafından absorbe edilen gaz miktarını ifade eden, polimerler ve gaz moleküllerinin etkileşimini ifade eden termodinamik bir faktör şeklinde tanımlanmaktadır.

Difüzyon ya da difüzivite katsayısı D; "penetrant maddenin membran içerisinden geçme hızı" şeklinde ifade edilmiştir. Bu katsayı gaz moleküllerinin polimer içerisindeki hareketliliğini ifade eden bir ölçüdür. Bu sebeple polimer-penetrant dinamikleri ile ilgili cm^2/s olarak ifade edilen kinetik bir faktördür.

4.2 Sabit Hacim-Değişken Basınç Yöntemi

Sabit hacim-değişken basınç yöntemi günümüzde membran hücresinde vakum uygulanarak oluşturulan basınç farkına ve bu basınç farkı aracılığıyla gerçekleşen

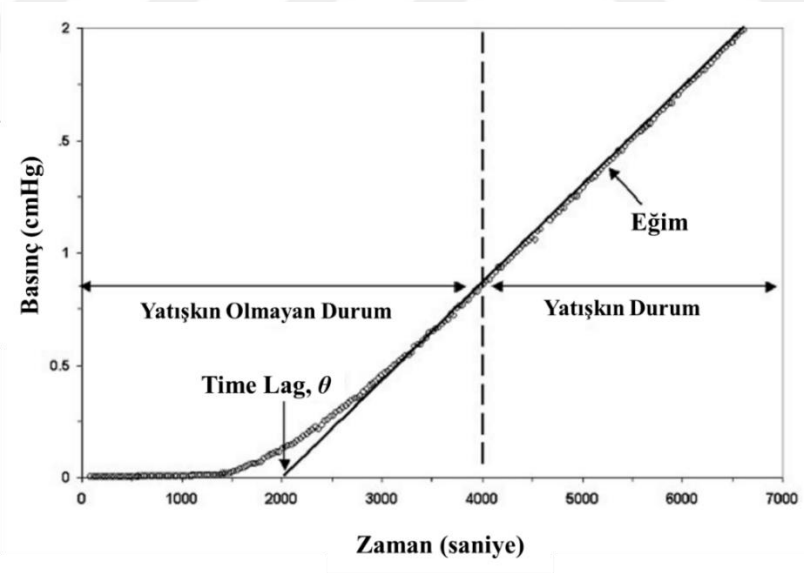
membran gaz geçişi prosedürüne dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem günümüzde en çok tercih edilen yöntem olma özelliğini taşımaktadır.

Bu yöntemde, bir membran hücresinin ürün kısmından vakum uygulanarak membran içerisinden gaz geçişi amaçlanır, böylelikle sabit hacimli haznede toplanan gaz basınç artışı yaratır. Oluşan bu basınç üzerinden geçirgenlik katsayısı iki yol ile hesaplanabilmektedir. Öte yandan diğer bir metod ise "yatışkın hal" yöntemidir. Bu yöntemde sadece geçirgenlik hesaplanmaktadır.

Time-lag metodu, tek bir gaz geçirgenliği deneyi için geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük gibi katsayıların belirlenmesine izin verebilmektedir. Ayrıca yatışkın durumda zamana karşı çizilen basınç grafiğinden belirlenen gecikme süresi "θ" ile elde edilmektedir. Doğrunun eğiminden ise, akı ve geçirgenlik miktarları hesaplanabilmektedir.

(Denklem (4.9)): Şekil 4.3, time-lag metodunun şematik bir diyagramı göstermektedir [53, 55].

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \tag{4.9}$$



Şekil 4.3 Time-lag metodu kullanılarak analiz edilen tipik geçirgenlik deneyi verileri

Kesitinde herhangi bir farklılık gözlemlenmeyen, yoğun ya da dolgulu şeklinde ifade edilen homojen membranların karakterize edilme işlemi için, "Barrer" adı verilen geçirgenlik katsayısı kullanılmaktadır. Bu doğrultuda 1 Barrer =10-10 cm^3(STP)cm/cm^2s cmHg şeklinde ifade edilmektedir [13].

Bu tekniğin temel dayanağı, membran içerisinden geçen gazın kapalı bir hazne içerisine hapsedilmesine dayanmaktadır. Bu alanda oluşan basınç artışı sayesinde gaz geçirgenliği hesaplaması gerçekleştirilebilir. Bu tasarım sayesinde deneysel sonuçların modellenmesi için temel koşullar ifade edilmektedir. Öte yandan oluşturulan hacim haznesinin materyali katı özellikleri tarafından sınırlanmaktadır. Bu özellikler polimerlerin bariyer odaklı çalışmalarında sorun teşkil etmektedir. İnorganik cam kullanılarak üretilen sızdırmaz hazne sıklıkla en verimli seçim olarak ifade edilmektedir. Böylelikle kurulum vakum gaz basınçlarına sınırlandırılmaktadır. Ayrıca sızdırma miktarını en az seviyeye indirebilmek için paslanmaz çelikten üretilen boru sistemleri ve özel boru bağlantıları kullanılması gerekmektedir. Son olarak, tüm tasarım değerlendirme hesapları gerçekleştirildikten sonra ortaya çıkan kaçak hızı, veri analizi aşamasında düzeltilmelidir [56]. Bu çalışmada sabit hacim yöntemi kullanılmıştır.

4.3 Membran Gaz Taşınımında Kullanılan Modellemeler

Gaz türlerinin KMM'lerden geçirgenliğini tahmin etmek için literatürde çeşitli modeller verilmiştir [57]. Bu modellerin çoğu termal ve/veya elektriksel iletkenlik modellerinden uyarlanmıştır. Bu modellerden, Maxwell ve Higuchi modelleri genellikle gazların KMM'lerden geçirgenliklerini tahmin etmek için kullanılır [58].

4.3.1 Maxwell modeli

Gaz ayırma membranlarında, Maxwell modellemesi, membranın dayanıklılığı ve performansı hakkında bilgi sağlamak için kullanılır ve membranın performansına ilişkin öngörüler sağlamak için kullanılır. Bu, membran özellikleri hakkında daha derinlemesine bilgi sağlar ve membranların geliştirme sürecinde önemli bir araçtır. Bu model, gaz ayırma membranlarının performansını optimize etmek için yapılacak geliştirmeleri belirlemek için de kullanılabilir.

Maxwell modeli, bir polimer matriste dolgu partiküllerinin dağılımı için bir KMM'deki bir gaz türünün etkin geçirgenliğini (P_{eff}) tanımlar [58]. Maxwell denklemi 4.9 ile ifade edilebilir. KMM'ler için Maxwell modelinin denklem 4.9'daki gibi yazılabilir:

$$P_{eff} = P_c \left[\frac{nP_d+(1-n)P_c-(1-n)\emptyset_d(P_c-P_d)}{nP_d+(1-n)P_c+n\emptyset_d(P_c-P_d)}\right] \quad (4.9)$$

Denklem 4.9'da P_{eff} karışık matrisli membranın, P_c polimerik fazın ve P_d inorganik fazın geçirgenliklerini, $\emptyset_d$ inorganik dolgu malzemesinin hacim fraksiyonunu ve n şekil faktörünü ifade eder [59].

İnorganik nano partiküllerin, polimer matrisine eklenmesi durumunun geçirgenlik katsayısını düşürmesi söz konusudur. Bu durumun temel sebebi seyreltici faz ile yeterince etkileşime geçemeyen dolgu partiküllerinin mevcudiyeti, sonuç olarak bu özelliklerin bir fazdan diğerine etki edememe durumu şeklinde ifade edilmiştir.

Söz konusu Maxwell eşitliği, gözeneklilik açısından bir ayrım gözetmeden, oluşturulan tüm dolgular için, söz konusu dolgu maddesinin fraksiyonuna ve hacmine bağlı olarak geliştirilerek hesaplama imkânı sunmaktadır. İnorganik dolgu malzemesinin hacim fraksiyonu $\emptyset_d$, Denklem 4.10 ile hesaplanır.

$$\emptyset_d = \frac{\frac{W_f}{P_f}}{\frac{W_p}{\rho_p}+\frac{W_f}{\rho_f}} \tag{4.10}$$

Bu denklemde W_f dolgu maddesinin, W_p ise polimerin miktarını, ρ_f dolgu maddesinin yoğunluğunu, ρ_p ise polimerin yoğunluğunu ifade eder [60].

Şekil faktörünü n sıfıra eşit olduğunda penetrantın gözenekler boyunca paralel bir yol izlediği, n=1 olduğunda ise penetrantın membranda bulunan gözenekler boyunca seri bir yol izlediği varsayılır [59].

n=1/3 olarak kabul edilirse ise genel durumlarda kabul edilen Denklem 4.11 elde edilir.

$$P_{eff} = P_c\left[\frac{P_d+2P_c-2\emptyset_d(P_c-P_d)}{P_d+2P_c+\emptyset_d(P_c-P_d)}\right] \tag{4.11}$$

Maxwell modeli karışık matris davranışını inceleyebilmek amacıyla pek çok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır. Maxwell modelinin, dolgu parçacıkları etrafındaki difüzyon kütle taşınımı ile ilişkili akış çizgilerinin yakındaki parçacıkların varlığından etkilenmediğini varsaydığından, düşük dolgu yükleri için uygulanabilir olması amaçlanmıştır [61].

4.3.2 Higuchi modeli

Higuchi modeli 1963'te Higuchi tarafından önerilmiş ve inorganik parçacıkların rastgele dağılımına sahip nanokompozit membranların geçirgenlik davranışını

tahmin etmek için uyarlanmıştır. Temel model şu şekilde ifade edilir (Denklem 4.12) [62].

$$P_r = \frac{P_{eff}}{P_c} = 1 - \frac{6\Phi_d}{[4+2\Phi_d - K_H(1-\Phi_d)]} \quad (4.12)$$

K_H ampirik bir sabittir. Ancak ideal olmayan nanokompozit membranlarda boşluk oluşumu, polimer zincir sertleşmesi ve gözenek tıkanması gibi istenmeyen durumlar meydana gelebilmektedir. Bu tür morfolojik değişiklikler nedeniyle, geçirgenlikteki değişikliği de hesaplamaya dahil edebilmek için denkleme bir β parametresi devreye alınır. Bu durumda modifiye edilmiş Higuchi modeli şu şekilde ifade edilir (Denklem 4.13) [63].

$$P_r = \frac{P_{eff}}{P_c} = 1 + \frac{3\beta\Phi_d}{[1-\beta\Phi_d - K_H(1-\Phi_d)\beta^2]} \quad (4.13)$$

B geçirgenlik polarize edilebilirliği olarak bilinen bir parametredir (Denklem 4.13)

$$\beta = \frac{\alpha-1}{\alpha+2} = \frac{P_d - P_c}{P_d + 2P_c} \quad (4.14)$$

Burada P_d, α dağılmış fazın geçirgenliğidir, P_d/P_c ise geçirgenlik oranıdır. B parametresi $-0.5 \leq \beta \leq 1$ ile sınırlıdır. Alt limit (-0,5) tamamen geçirgen olmayan inorganik partiküllere, üst limit (1) mükemmel geçirgen inorganik partiküllere karşılık gelir. β=0 ise α=1 olmalıdır. Bu durumda her iki fazdaki geçirgenlik eşittir (P_d=P_c). β=-0.5 ise, yani P_d = 0 ise, değiştirilmiş Higuchi temel Higuchi modeline indirgenir ve Denklem 4.15 ve Denklem 4.16 şeklinde yazılabilir, Burada α nüfuz eden gazın çapıyla ilgilidir, b Higuchi sabiti $(K_H), n\ ise$ nüfuz eden gaz molekülünün atom sayısıdır [63].

$$P_r = \frac{P_{eff}}{P_c} = 1 + \frac{3\beta\Phi_d}{[1-\beta\Phi_d - K_{H^*}(1-\Phi_d)\beta^2]} \quad (4.15)$$

$$K_{H^*} = (\alpha\Phi_d)^n + b \quad (4.16)$$

Higuchi modellemesi, gaz ayırma membranlarının optimize edilmesi ve performansının iyileştirilmesi için önemli bir araçtır. Bu modelleme, membranların seçiciliğine, geçirgenliğine ve diğer fiziksel parametrelere dikkat ederek membranların daha iyi bir performans göstermesini sağlayabilir. Maxwell ve Higuchi modellerine ek olarak literatürde Bruggeman, Böttcher, Looyenga gibi farklı modellemeler de bulunmaktadır

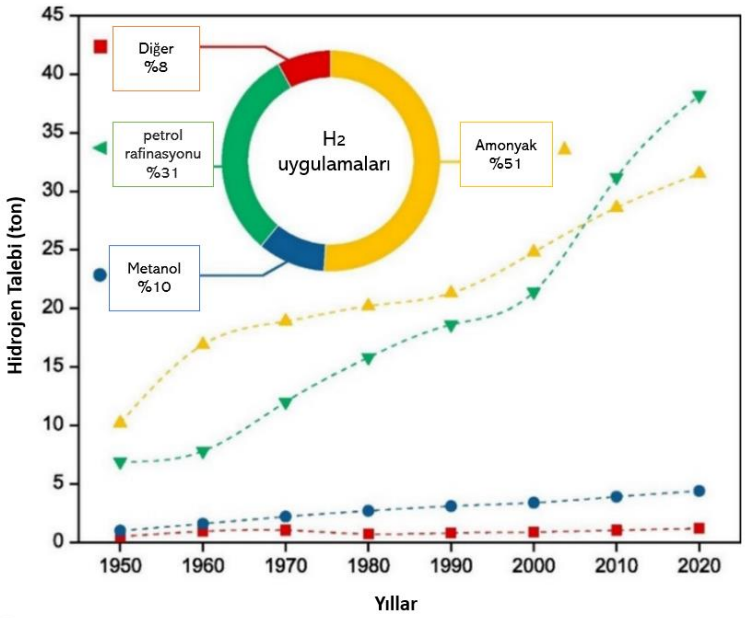
5
HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

Periyodik tabloda atom numarası 1 olan ve sembolü H ile gösterilen hidrojen, yaşamın olmazsa olmaz elementlerinden biridir. Sahip olduğu düşük atomik kütlesi ile tüm elementler arasında en hafif olanı olsa da birim ağırlık başına yüksek enerji oranına sahiptir. Standart sıcaklık ve basınç altında metalik olmayan bu element, toksik, kokusuz, renksiz ve tatsızdır. Diatomik formda H_2 gazı olarak bulunur ve yüksek difüzyon katsayısına, düşük yoğunluğa, yüksek ısıtma değerine, yüksek yanma enerjisine sahiptir. H_2, diğer kimyasal elementlerle kolayca birleşir ve diğer enerji formlarına dönüşebilme yeteneği taşır. Hidrokarbon, su, alkol gibi başka bir maddenin parçası olarak veya bitki ve hayvanları içeren doğal biyokütlede de bulunur. Bu nedenle, bir enerji kaynağı olarak değil, bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilir [64].

H_2, daha yüksek enerji içeriği ve daha az çevresel etkisi nedeniyle fosil yakıtların yerine kullanılabilir. Hidrojen enerjisi, geleceğin ana enerji kaynaklarından biri olarak gösterilmektedir. ancak üretim, taşıma ve depolama gibi konularda iyileştirmeler yapılması gerekmektedir. Bu nedenle hidrojenin üretimi, ayrılması ve birincil enerji kaynağı olarak kullanılmak üzere depolanması, yeşil enerji ekonomisinin önemli bir konusudur. Hidrojenin evrimi muazzam bir araştırma ve endüstriyel ilgi alanına sahip olmuştur.

5.1 Hidrojen Kullanım Alanları

Hidrojen günümüzde başta amonyak ve metanol üretimi ile rafineri sektörü olmak üzere birçok farklı endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Ülkemiz sanayi sektörü içerisinde büyük bir paya sahip olan ve karbondan arındırılması gereken demir-çelik ve çimento endüstrisi de potansiyel kullanım alanlarını oluşturmaktadır. Şekil 5.1 yıllar içinde H_2 talebindeki artışı göstermektedir; üretilen hidrojenin en çok amonyak üretiminde (%51), yaklaşık %31'inin petrol rafinasyonuna, %10'unun metanol üretiminde, kalan %8'lik kısmın ise başka amaçlarla kullanıldığı gösterilmektedir [65]



Şekil 5.1 Yıllar içinde hidrojen talebi artışı

Hidrojen, günümüzde son derece önem kazanan temiz enerji konusuna önemli bir katkı sağlaması açısından, ulaşım, inşaat ve elektrik üretimi gibi alanlar tarafından benimsenmesi öngörülen bir maddedir. Taşımacılık alanında yakıt hücreli arabalarda yer edinebileceği gibi deniz taşımacılığı ve havacılık içinde, sınırlı düşük karbonlu yakıt fırsatı sunabilir. Bu, daha düşük karbonlu ve çevre dostu yakıtların kullanımı, çevre kirliliğinin azaltılmasına yardımcı olacaktır. Binalarda hidrojen, özellikle yoğun şehirlerde çok aileli ve ticari binalarda en yüksek potansiyelle mevcut doğal gaz şebekelerine karıştırılabilir. Enerji üretiminde, yenilenebilir enerjinin depolanması için önde gelen seçeneklerden biri hidrojendir ve güç sistemi esnekliğini artırmak için gaz türbinlerinde hidrojen ve amonyak kullanılabilir. Amonyak, emisyonları azaltmak için kömürle çalışan elektrik santrallerinde de kullanılabilir.

Bugün mevcut olan teknolojiler, hidrojenin enerjiyi farklı şekillerde üretilmesini, depolamasını, taşımasını ve kullanmasını sağlar. Yenilenebilirler, nükleer, doğal gaz, kömür ve petrol dahil olmak üzere çok çeşitli yakıtlar hidrojen üretebilir. Sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG) gibi, boru hatlarıyla gaz olarak veya gemilerle sıvı halde taşınabilir.

5.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen, doğadaki en yaygın maddelerden biri olsa da saf halde bulunmaz dolayısıyla diğer bileşiklerden ayrılması gereklidir. Doğal gazın buharlı reformasyonu, suyun elektrolizi, kömürün gazlaştırılması, hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, suyun termal bozunması ve fotovoltaik (PV) yöntemlerden biri ile hidrojen üretilebilmektedir. Hidrokarbonlar, hidrojen üretimi için en yaygın kullanılan hammaddelerdir ve doğal gaz şu anda birincil hidrojen üretimi kaynağıdır [66].

Buharlı metan reformu**,** hidrojen üretmek için iki temel adımdan oluşmaktadır. İlk adım, doğal gazın reformudur,

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$$

ve ikinci adım su-gaz kaydırma reaksiyonu gelir;

$$CO_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + CO_{2\,(g)}$$

Gaz kaydırma reaksiyonu için denge, düşük reaksiyon sıcaklıklarında ürünlerin lehinedir. Ancak, pratik bir reaksiyon hızı sağlamak için yüksek sıcaklık gereklidir. Bu çelişki iki aşamalı kaydırma sistemi kullanılarak çözülmüştür. Ayrıca, metanın buhar reformu yoluyla hidrojen üretimi sırasında gaz akışında normalde az miktarda H_2S bulunur [33].

Kömür gazlaştırma işlemi, kömürü yüksek sıcaklık ve basınçlarda oksijen ile reaksiyona sokarak temel kimyasal bileşenlerine dönüştürür. Üretim maliyeti, üretilen H_2'nin C'ye oranı nedeniyle doğal gazın neredeyse iki katıdır [67]. Kömür gazlaştırma işleminde ticari olarak dört farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlar ters akımlı sabit yataklı gazlaştırıcı, eş akımlı sabit yataklı gazlaştırıcı, akışkan yataklı reaktör ve sürüklenmiş akışlı gazlaştırıcıdır. Günümüzde gazlaştırma prosesi fosil yakıtlardan elektrik üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biyokütle, tarımsal ürünler, endüstriyel ve tarımsal atıklar gibi çeşitli kaynakları kapsar. Bu maddeler, gazlaştırma veya piroliz işlemleriyle hidrojen üretimi için bir besleme olarak kullanılabilir. Gazlaştırma ve piroliz arasındaki fark, gazlaştırma işlemi sırasında oksijen gerektirirken pirolizin gerektirmemesidir. Yöntem normalde üç adım içerir; ön işlem, ısıtma, gazdan arındırma (temizleme). Piroliz işleminde biyokütle, oksijen olmaksızın yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 773 K)

ısıtılarak sıvı, katı ve gaza dönüştürülür. Piroliz hidrojen bakımından zengin ürünler verir ve bunlar daha sonra hidrojen üretmek için buhar reformuna tabi tutulur. Biyokütle gazlaştırma/pirolizinde, gaz bileşiminin kullanılan kaynakların türüne ve işlem sıcaklığına bağlı olduğuna dikkat etmek önemlidir.

Araştırmacılar, hidrojen üretim teknolojilerinin geliştirilmesi için çalışmaktadırlar. Fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak için biyokütle ve su gibi yenilenebilir kaynaklardan diğer H_2 üretim teknolojilerinde önemli gelişmeler göz önünde bulundurulmaktadır. Geliştirilmekte olan süreçler, minimum çevresel etki ile sürdürülmeyi amaçlamaktadır. Minimum çevresel etki ile geliştirilmekte olan birçok süreç vardır. Bu teknolojilerin geliştirilmesi, fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltacaktır. Alternatif olarak hidrojenin gerekliği saflığını sağlamada, biyokütle temelli yaklaşımlar, sudan hidrojen üretiminin ve basınç salınımlı adsorpsiyon, kriyojenik damıtma ve membran teknolojileri gibi yaklaşımların kullanılması mümkündür [68]. Tablo 5.1'de membran proseslerinin verimlilik açısından karşılaştırılması gösterilmektedir.

Tablo 5.1 Membran proseslerinin karşılaştırılması

Proses	**Hammadde**	**Verim**
Buhar Reformasyonu	Hidrokarbonlar	%70-85
Kısmi Oksidasyon	Hidrokarbonlar	%60-75
Ototermal Reformasyon	Hidrokarbonlar	%60–75
Plazma Reformasyonu	Hidrokarbonlar	%9–85*
Biyokütle gazlaştırma	Biyokütle	%35–50
Elektroliz	H_2O + elektrik	%35–55
Fotoliz	H_2O + güneş ışığı	%0,5*
Termokimyasal su ayırma	H_2O + ısı	

5.3 Hidrojen Saflaştırma Yöntemleri

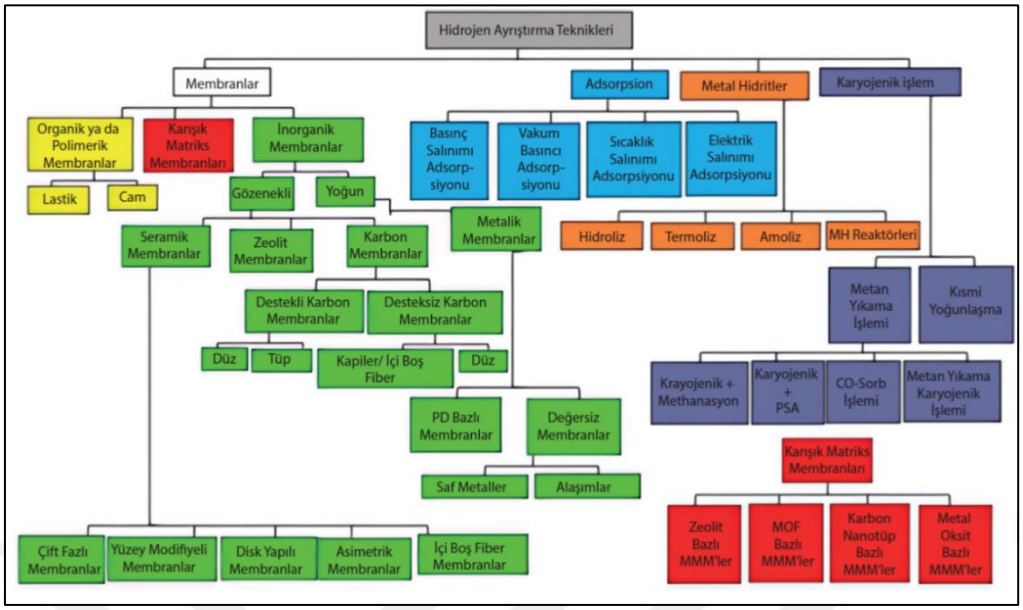
H_2'yi çeşitli yollarla üretilen gaz karışımlarından ayırmak için çeşitli saflaştırma yöntemleri vardır. H_2 geri kazanımı için mevcut en iyi teknolojiler arasında kriyojenik ayırma, membran teknolojisi ve basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) bulunmaktadır [32]. Uehara 2002'ye göre, ayırma yöntemlerinin seçimi H_2 saflığı, safsızlık maddeleri, üretim ölçeği ve maliyet gibi birçok faktöre bağlıdır. Bu yöntemlerin kısa bir açıklaması aşağıda verilmiştir. Membranlar bu tezin konusudur ve ilerleyen bölümlerde ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Basınç salınımlı adsorpsiyon yönteminde rafine edilecek gaz karışımı, nispeten yüksek kısmi basınçlarda (1500-2000 kPa) tipik olarak bir zeolit olan yüksek yüzey alanlı adsorbandan beslenir. Bu yöntemdeki çalışma prensibi, yüksek kısmi basınçlarda safsızlık moleküllerinin adsorpsiyonu ve ardından düşük kısmi basınçlarda safsızlıkların desorpsiyonu yeteneğidir. İstenmeyen gazlar adsorbanın yüzeyinde adsorbe edilirken, saf H_2 geçirilir. İşlem sırasında adsorbanın yüzeyi safsızlık gazları tarafından doyurulur. Bu nedenle adsorbandan safsızlıkları uzaklaştırmak için sistem basıncı düşürülür. Böylece proses, sürekli hidrojen akışı sağlamak için döngüsel olarak çalışır.

Liu ve ark. 2001 "e göre, basınç salınımlı adsorpsiyon prosesinin ana avantajları H_2'yi geniş bir saflık aralığında ayırabilmesidir. Gereksinime bağlı olarak, absorbanın ömrü boyunca %99.99 saflıkta H_2 üretilebilir. Bununla birlikte, çalışma prensibinin doğası gereği, basınç salınımı yöntemi yalnızca sınırlı bir basınç aralığında etkilidir. Yüksek saflıktaki H_2 <200 kPa gaz basınçlarında ekstrakte edilebilir. Bu nedenle basınç oldukça düşüktür ve işletme maliyetini artıran ek sıkıştırma sonrası işlemlere ihtiyaç vardır. Diğer sınırlamalar ise gerekli operasyon ölçeğinin oldukça büyük olması ve kapsamlı bir altyapıya sahiptir. Basınç salınımlı adsorpsiyon bu nedenle yüksek ve orta hacimli operasyonları ve küçük ölçekli kullanım ve taşınabilir operasyonlar için pratik değildir [69].

Kriyojenik Distilasyon düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen bir prosestir. Bu işlemde gaz karışımından H_2, besleme gazı bileşenlerinin kaynama noktalarındaki farklılıklar kullanılarak ayrılır. H_2'nin kaynama noktası 20.1 K'dir. Bu, He (4.1 K) hariç tüm gazların kaynama noktasından daha düşüktür. Bu ayırma yönteminde ulaşılan H_2 saflık seviyesi hacimce ~%99'dur [70].

Şeki 5.2'de hidrojen ayırma teknikleri kısaca özetlenmiştir[65].



Şekil 5.2 Hidrojen ayırma teknikleri

Hidrojen geri kazanımının gaz ayırma alanında membranların ilk ticari uygulamaları arasında yer aldığını da belirtmekte fayda var. Hidrojen ayırma membranlarına dayalı saflaştırmada gaz karışımı sızdırmaz seçici membrandan beslenir. Membran sadece H_2'nin geçirgenliğine izin verdiğinden, istenmeyen safsızlıklar reddedilir. Sürecin itici gücü olan H_2 kısmi basınç gradyanı geçirgen bariyer boyunca oluşur. H_2 seçici membranlar kullanımda çok daha az enerji gerektirir ve üretimi ve kullanımı nispeten kolaydır. Ayrıca, membranlar geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında çalıştırılabilir. Diğer yöntemlerin aksine, ayırma membranları küçük ölçekli uygulamalar için uygundur. Shirasaki ve ark. 2009'a göre ayırma membranlarının bir diğer kilit noktası da H_2 üretimine ve saflaştırmaya aynı anda izin veren membran reaktörlerinde kullanılabilmeleridir [71].

Ticari uygulamalar günümüzde esas olarak kriyojenik ayırma ve PSA teknolojilerinin temel avantajları, büyük endüstriyel ölçekte uygulanabilir olmaları ve yüksek hidrojen saflığı elde etme potansiyelleridir. Bununla birlikte, diğerlerinin yanı sıra hidrojen kayıpları, büyük miktarda ekipman kullanımı veya yüksek enerji gereksinimleri ile uğraşmak zorundadırlar. Ticari polimerik membranın seri üretiminin gerçekleştirildiği 1980 yılından bu yana, membran gaz ayırma hızla rekabetçi bir ayırma teknolojisi haline gelmiştir. Sonuç olarak membranlar, enerji ihtiyacını azaltarak yüksek saflığa ulaşmak ve böylece hidrojen geri kazanımı için

uygun maliyetli bir yöntem sağlamak için cazip ve alternatif bir teknoloji olarak ortaya çıkmıştır [42].

5.4 Membran Esaslı H_2 Ayırma

Membranlar, diğer geleneksel ayırma işlemlerine kıyasla membranlarda sunulan küçük ayak izi, güvenilirlik, önemli ölçüde yüksek enerji verimliliği ve düşük sermaye maliyeti avantajları ile gaz ayırma ve saflaştırma için umut verici bir teknoloji olarak dünya çapında ilgi görmüştür [72,73].

Membran ayırma sistemleri, proseslerin tamamen tek bir işlem ünitesinde gerçekleştirilmesine izin veren hidrojen üretim ekipmanları ile entegrasyon için iyi bir potansiyele sahiptir. Hidrojen geri kazanımının, gaz ayırma alanında membranların ilk ticari uygulamaları arasında yer aldığını da belirtmek gerekir H_2 ayırma için membranların başlıca uygulamaları arasında hidrojen saflaştırma, yakıt hücresi teknolojisi ve membran reaktör prosesleri yer almaktadır [74].

Günümüzde, araştırma çalışmalarının çoğu yeni malzemelerin araştırılmasına ve belirli gazlara karşı hem daha yüksek seçicilik hem de geçirgenlik sergileyen yeni membran yapılarının geliştirilmesine yöneliktir.

KMM'ler, hidrojen gazı ayırma işleminin daha ekonomik ve çevre dostu bir şekilde gerçekleştirilmesine olanak tanır. Hidrojen seçici membranlar arasında iki ana uygulama amonyak sentezinde H_2/N_2 ayırma ve rafinerilerde hidrojen geri kazanımıdır.

Bu alanda en sık gerçekleştirilen uygulama, metan ve CO_2 salınımı oluşturan gaz karışımlarından karbondioksitin ayrıştırılmasıdır. Bu gazların oluşumuna genellikle petrol çıkarma sahalarında ve atık depolama alanlarında rastlanmaktadır. Konu ile ilgili olarak “Shell” firması, tipik bir petrol çıkarımında CO_2 geri kazanım sistemi konusunda çalışmalar gerçekleştirmiştir. Hidrojenin yüksek geçirgenlik hızı, hidrojen ayırma amaçlı membran ayırmaları için uygun bir aday olma özelliği taşımaktadır. Bunun sebebi azot (amonyak tasfiye akımı), karbon monoksit (CO/H_2 oranı ayarlamaları) ve metan (rafineri ve petrokimya prosesleri) gibi diğer süperkritik gazlar ile kıyaslandığında hidrojenin yüksek geçirgenlik hızına sahip olmasıdır.

5.5 Grafen Oksit Esaslı Membranlar ile Hidrojen Ayırma

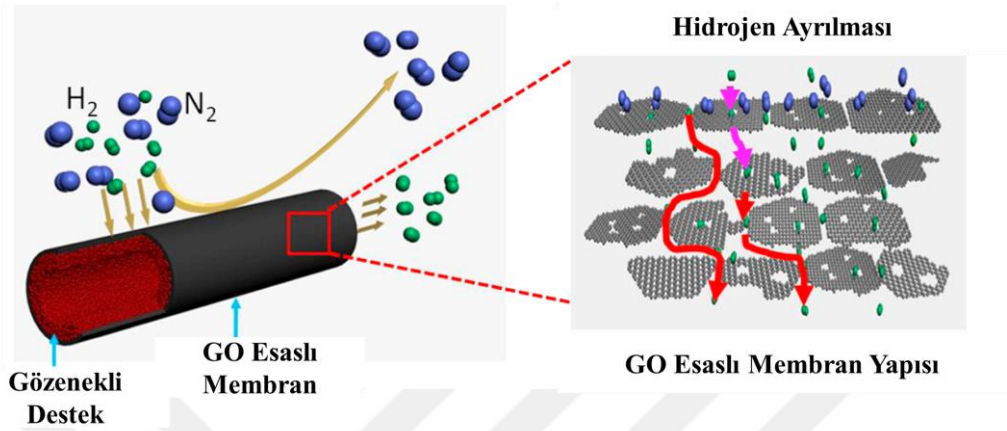
İnorganik membranlara oranla polimerik membranların tercih edilmesinin başlıca sebebi, polimerik membranların daha düşük maliyet oluşturmasıdır. Ayrıca polimer matrisine az miktarda inorganik partikül eklenmesi, membran seçiciliğini önemli ölçüde arttırabildiği gözlenmiştir.

Grafen maddesi, 21. Yüzyılında keşfedilen en önemli malzemelerden biridir. Bunun sebebi son derece dayanıklı, hafif ve iletken karbon bir malzeme olma özelliğini taşımasıdır. Grafenin kimyasal yapısı iki boyutlu bir kristalden oluşmakta olup, basitçe bir grafit kristalinin tek bir düzlemi şeklinde ifade edilebilen bir karbon modifikasyonudur. Literatürde grafen kristallerinin nitrik asit ve sülfürik asit gibi karışımlarla tepkimeye girdiği ve böylelikle grafit oksidasyon işlemine maruz kalabildiği ifade edilmiştir. Bu işlem sonucunda numunenin kenarlarında grafen karboksil grupları oluşmaktadır. Grafen nano kristali son derece ince yapılı, siyah bir toz halinde görünmektedir. Grafen nano kristali üretiminin gerçekleştirilmesinde araştırma-geliştirme ve teknolojik ekipmanlar büyük önem taşımaktadır.

GO, gözenekli yapıya sahip, tek atomlu malzemelerin yüksek gaz hızı ve iyon seçiciliği gibi özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Grafen oksit membranların uygulanabilen modifikasyon türüne bağlı olarak birçok özelliğe sahip olabildikleri ifade edilmiştir. Yüksek termal ve mekanik özelliklere sahip benzersiz atomik kalınlıktaki yapıları, kolay yüzey işlevselleştirmesi ve yüksek en-boy oranı sayesinde, karışık matris membranlarda bir tür nano dolgu maddesi olarak artan ilgiyi çekmiştir.

rGO'lu ve karışık matrisli gaz ayırma membranlarının eldesi, yüzey kaplaması ya da ara yüzey polimerizasyonu gibi yolaklarla üretilmektedir. Gözeneksiz rGO'nun eklenmesi, polimer membranındaki toplam kütle transfer direncini arttırarak materyali daha dayanıklı kılmaktadır. Ayrıca rGO maddesinin moleküler eleme özelliği öncülüğünde gazın taşınabilirliği basitleşebilmektedir. rGO esaslı membran gaz geçirgenliği ve seçiciliği de ayrıca gelişebilmektedir. rGO dolgusunun membrandaki zincir dolgusunu etkileyerek kesintiye uğrattığı ifade edilmiştir. Bu durum, membran içerisinde bulunan mevcut boşluğu arttırarak gazın membran süresince taşınmasını sağlamaktadır. GO ve rGO dan oluşan tabakaların tamamı,

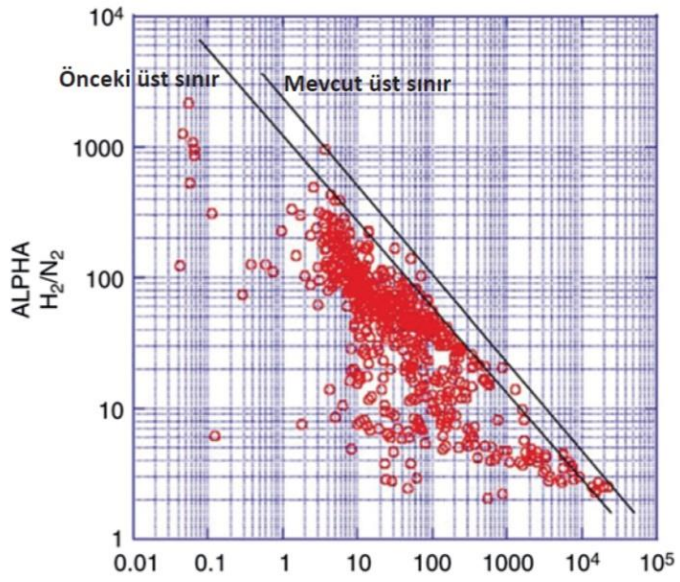
hidrojen bağları sebebiyle güçlü mekanik özellikler sergilemektedir. GO ve rGO benzer yapıya sahip olsalar da, membran bazında farklılıklar göstermektedirler. Şekil 5.3'te GO esaslı membran yapısı ve hidrojen ayırma yeteneği tasvir edilmiştir[65].



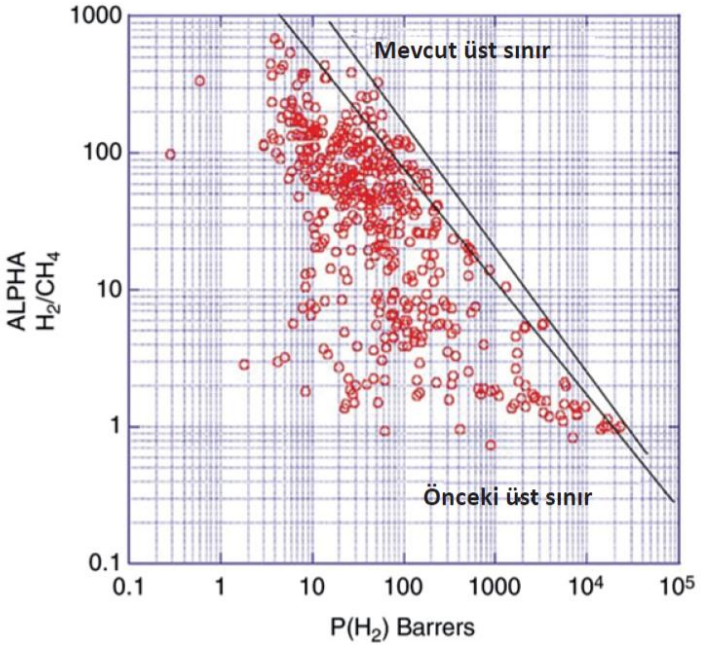
Şekil 5.3 GO esaslı membranlar ile hidrojen ayırma

Grafen genel olarak hiçbir şeyin geçmesine izin vermez. Grafen oksit (GO), mükemmel membran özelliklerini sürekli olarak göstermekte ve gerçek uygulamalar için büyük bir potansiyel sunmaktadır [75]. Geçirimsiz olduğundan, moleküler taşıma için oldukça dolambaçlı yollar sunarak sadece gaz difüzyonunu değiştirmekle kalmaz, aynı zamanda onları çevreleyen polimer zincirlerini sıkılaştırır. Böyle bir durumda, daha büyük gaz moleküllerinin difüzyonu, daha küçük moleküllerinkinden daha fazla azalır, bu da membran seçiciliğinde bir gelişme ile sonuçlanır. Gerçekleştirilen araştırmalarda rGO membran kullanımının sık gözlenmesinin sebebi, rGO membranlarının gözenek boyutları ve ara tabaka aralığı miktarının GO'ya kıyasla daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır [29].

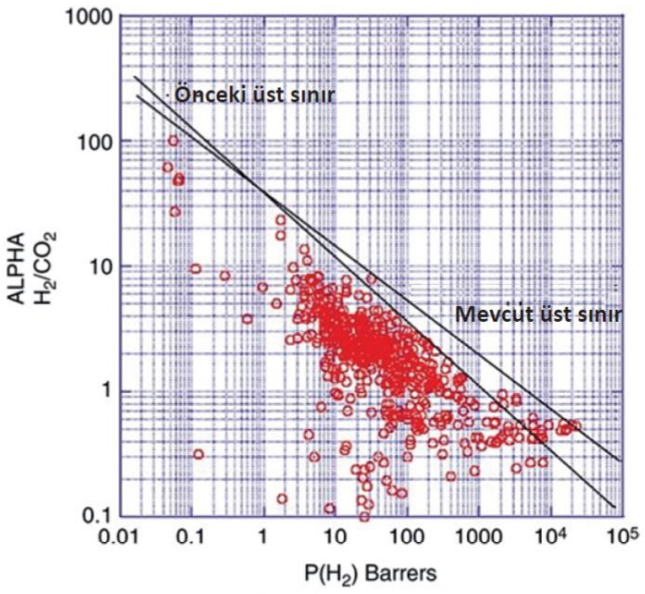
1991'de Robeson ve ark. geçirgenlik ve seçicilik arasındaki 'üst sınır' gelişimini getirdi [18]. Geçirgenlik arttığında, H_2'nin seçiciliği azalır. Seçici gaz ayrımı için polimer membranlar kullanıldığında, belirli bir geçirgenlik için ulaşılabilen seçicilik üst sınırına Robeson üst sınırı denir. Bu nedenle, zar, polimerin geçirgenlik büyüklük sırasına göre tasarlanabilir. Ancak, Robeson üst sınırını aşmak gerekirse, polimeri değiştirmek için başka teknolojilere ihtiyaç duyulacaktır. Şekil 5.4,5.5 ve 5.6 polimer membranlarla hidrojen ayrımının deneysel sonuçlarını özetlemektedir[76].



Şekil 5.4 H_2/N_2 ayrılması Robeson üst sınırı



Şekil 5.5 H_2/CH_4 ayrılması Robeson üst sınırı



Şekil 5.6 H_2/CO_2 ayrılması Robeson üst sınırı

Polimer membranlar, büyük ölçekli hidrojen geri kazanımı için başarılı bir şekilde kullanılmış olsa da bu membran ayırma sistemlerinde hala geliştirilecek çok alan vardır. Polimer zarın seçiciliğini ve geçirgenliğini geliştirmek ve onu hidrokarbonlara veya diğer karmaşık besleme bileşimlerine karşı daha kararlı hale getirmek için, Robeson üst sınırını aşmak için birçok modifikasyon teknolojisi geliştirilmiştir. Hidrojen ayrımı için grafen esaslı membranlar taşıma direncini en aza indirebilen ve akıyı en üst düzeye çıkarabilen atomik kalınlıkları nedeniyle H_2 ayrımı için her zaman umut verici malzemeler olarak kabul edilmiştir.

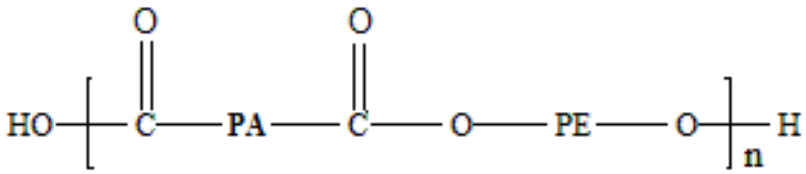
6
MATERYAL VE METODLAR

6.1 Materyaller

6.1.1 Kullanılan kimyasal malzemeler

- **Polimerler**
- **Poli(eter-b-amid) (PEBA)**

Ticari adı poli(eter-*b*-amid) (PEBA) olarak tanımlanan ve KMM'lerde polimerik matris için uygun bir seçim olarak anılan, yumuşak ve sert blok içeren kauçuksu bir blok kopolimeridir. PEBA ticari olarak farklı çeşitlere sahip olsa da bunların içerisinden Pebax® 1657, hafif gazlardan CO_2 ayrımı için umut verici bir adaydır çünkü yapısındaki %40 olarak bulunan sert blok, membranda mekanik stabilite sağlayabilen kristal halinde poliamid (PA) içerir ve %60'ını oluşturan yumuşak blok, CO_2 gaz molekülü ile güçlü bir etkileşim oluşturarak membrandan CO_2 taşınmasını kolaylaştıran bir CO_2-filik polietilen oksit (PE) polimerinden oluşur [5,77]. PEBA'nın kimyasal yapısı Şekil 6.1'de gösterilmektedir.



Şekil 6.1 PEBA kopolimerinin kimyasal yapısı

Endüstride kullanılan iki yaygın PEBA türü vardır, PEBAX® 1657 ve PEBAX® 2533 PEBA bileşimi Tablo 6.1'de verilmiştir [78,79].

Tablo 6.1 PEBA türleri ve yapıları

PEBA	Polieter fazı	PE (%)	Poliamid Fazı	PA (%)
PEBAX® 1657	-(CH_2–CH_2–O)$_n$- poli (etilen oksit)	60	-(NH–(CH_2)$_5$–CO)$_n$- poliamide 6	40
PEBAX® 2533	-(CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–O)$_n$- poli (tetrametilen oksit)	80	-(NH–(CH_2)$_{11}$–CO)$_n$- Poliamide 12	20

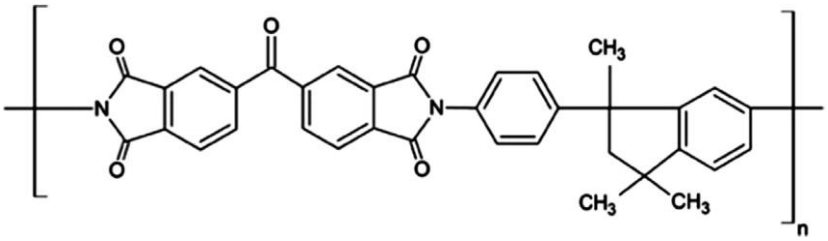
PEBA ticari olarak PEBAX® 1657, PEBAX® 2533 ve benzeri isimler ile sunulmaktadır. Bu iki PEBA türü arasındaki temel fark, farklı poliamid (PA) ve polieter (PE) yapılarının içeriklerine sahip olmasıdır. Tablo 6.2'de iki farklı PEBA türünün fiziksel özellikleri gösterilmektedir [80]. Bu tez çalışmasında, ARKEMA Kimya San. ve Tic. A.Ş. temin edilen PEBAX® 1657 kullanılmıştır.

Tablo 6.2 PEBA fiziksel özellikleri

Özellikler	Yoğunluk (g/cm^3)	Erime noktası (°C)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)
PEBAX® 1657	1.14	204	-56
PEBAX® 2533	1	-65	-65

- **Poliimid**

Camsı polimer grubundan olan Matrimid®5218, 3,3‟,4,4‟-benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit ve diamino-phenylindane monomerlerinden oluşmaktadır.



Şekil 6.2 Matrimid® 5218'in kimyasal yapısı

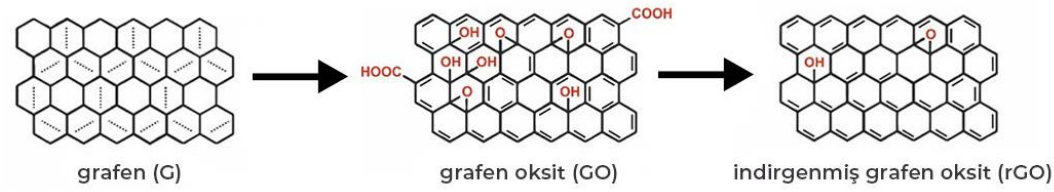
Matrimid®5218 çözünebilir termoplastik bir polimerdir. Pek çok çözücüde çözünebilir ve çözücü buharlaştırılmasından sonra geriye güçlü dayanıklı bir malzeme kalır. Bu çalışmada Huntsman International LLC firmasından satın alın alınan Matrimid® 5218 kullanılmıştır.

Tablo 6.3 Matrimid® 5218'in fiziksel özellikleri

Malzeme	Yoğunluğu (g/cm^3)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)
Matrimid® 5218	1.23	308

- **Nano malzemeler**
- **Grafen oksit**

Grafen oksit, 2 boyutlu bir malzeme olarak grafenin oksitlenmiş halini ifade eder. Oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle grafen oksit de hidrofiliktir ve yapısal ve morfolojik özelliklerinden dolayı mükemmel termal, mekanik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Grafen oksit 19.yy'dan kullanıma başladığından beri aynı metodlar ile sentezlenmektedir. Bu yöntemler Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers metodlarıdır. Grafen oksit sentezi temelde güçlü bir oksidasyon işlemine ihtiyaç duymaktadır. Bu sebeple kuvvetli asit ve oksidanlar kullanılmakta ve oksidasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Oksidasyonun seviyesi öncelikle grafitin özelliklerine, daha sonra da reaksiyon koşulları ve kullanılan yönteme bağlı olarak belirlenmektedir. Bu çalışmada AEROFEN Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş firması tarafından modifiye Hummer yöntemi kullanılarak grafitten sentezlenen grafen oksit nano kristali kullanılmıştır. Şekil 6.3'te Grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit kimyasal yapıları gösterilmektedir[80].



Şekil 6.3 G, GO ve rGO kimyasal yapıları

- **İndirgenmiş grafen oksit**

Hem GO hem de rGO, grafenin değerli türevleri olarak geliştirilmiştir. Ayrıca rGO, kimyasal ve termal indirgemede sentezlenebilen Bununla birlikte hem yapısal hem de kimyasal özelliklerinde kritik farklılıklar gösterirler. GO'ya kıyasla daha az miktarda oksijen fonksiyonelleştirilmiş grup içerir [81]. GO ile rGO arasındaki temel fark, yapılarındaki C/O oranıdır.

rGO, kimyasal ve termal indirgemede sentezlenebilen GO'ya kıyasla daha az miktarda oksijen fonksiyonelleştirilmiş grup içerir. Bu çalışmada AEROFEN Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş firması tarafından termal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenen indirgenmiş grafen oksit kullanılmıştır.

- **Bakır Esaslı MOF (CuMOF)**

CuMOF sentezinde ve membran çözeltilerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 6.4'te listelenmiştir.

Tablo 6.4 Kullanılan diğer kimyasal maddeler

Malzeme	**Kimyasal Gösterimi**	**Firma Bilgisi**
Etanol	C_2H_5-OH	J.T.Baker
NMP	$C5H_9NO$	VWR Chemicals
Dimetilformamid (DMF)	$(CH_3)_2NCOH$	Lab-Scan
Kloroform	CH_3Cl_2	J.T.Baker
Trietilamin (TEA)	$N(CH_2CH_3)_3$	Acros Organics
Bakır Asetat	Cu $(CH_3COO)_2$	Acros Organics
Bakır Nitrat	Cu $(NO_3)_2$	Acros Organics
1,3,5 Benzen trikarboksilik asit (BTC)	$C_9H_6O_6$	Acros Organics

6.2 Metodlar

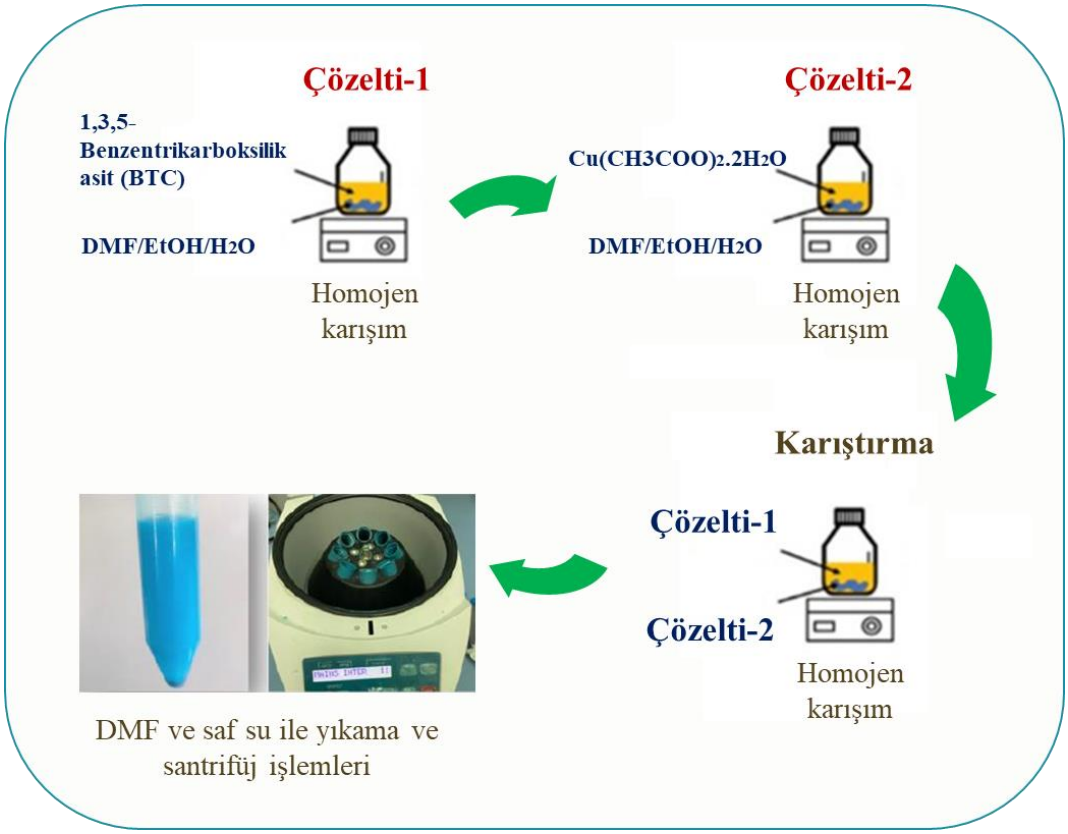
6.2.1 CuMOF yapıların sentezlenmesi

- **CuMOF, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO nano kristallerinin sentezi**

Bu çalışmada solvo-termal sentez yöntemi ile CuMOF nano kristalleri sentezlenmiştir. CuMOF sentez adımlarının şematik gösterimi Şekil 6.4'te gösterilmiştir. CuMOF sentezinde bakır kaynağı olarak bakır asetat, organik bağlayıcı kaynağı olarak ise benzentrikarboksilik asit (BTC) kullanılmıştır. Sentez sırasında ilk olarak iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Birinci çözeltide benzen trikarboksilik asit ve çözücü olarak dimetilformamid (DMF), etanol ve saf su bulunmaktadır. İkinci çözeltide ise bakır asetat ve çözücü olarak DMF, etanol ve saf su bulunmaktadır. Çözücüler her iki çözeltiye de hacimce 1:1:1 oranında eklenmiştir. Çözeltiler hazırlandıktan sonra iki çözeltinin birbiri ile karıştırılması ile sentez reaksiyonu başlatılmıştır ve ardından modulatör olarak trietilamin (TEA)

eklenmiştir. Çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonrasında dimetilformamid (DMF) ve kloroform ile üç kez yıkama ve santrifüj işlemleri gerçekleştirilmiştir.

CUMOF@GO ve CuMOF@rGO sentezinde CuMOF sentezinde olduğu gibi iki ayrı çözelti hazırlanmıştır. Birinci çözelti farklı olarak öncelikle belli miktarda tartılan GO ile rGO nano kristalleri suda dağıtılmıştır ve ardından her iki çözelti için CuMOF sentezi ile benzer adımlar takip edilerek sentez gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.4 CUMOF nano kristalleri sentezinin şematik gösterimi

Tablo 6.5 CuMOF sentezi ve bileşimleri

Özellik	**CuMOF**
Bakır kaynağı (1.çözelti)	Cu $(CH_3COO)_2$ H_2O
Organik bağlayıcı (2.çözeltinin)	1,3,5 BTC
1.çözeltinin çözücüsü	DMF/EtOH/H_2O
2.çözeltinin çözücüsü	DMF/EtOH/H_2O
1.çözetinin 2.çözeltiye göre molar oranı	1.7
1.çözetinin 2.çözeltiye göre ağırlıkça oranı	1.4
Isıtma işleminden önce ön karıştırma	-
Reaksiyon sıcaklığı	Oda sıcaklığı
Reaksiyon süresi	24 saat
Modulatör	TEA

Şekil 6.5'te sentezlenen CuMOF nano kristallerinin santrifüj tüpündeki görüntüsü ve Şekil 6.6'da CuMOF nano kristallerinin gösterilmektedir.



Şekil 6.5 CuMOF nano kristallerinin yıkama ve santrifüj işlemlerinden sonraki görüntüleri

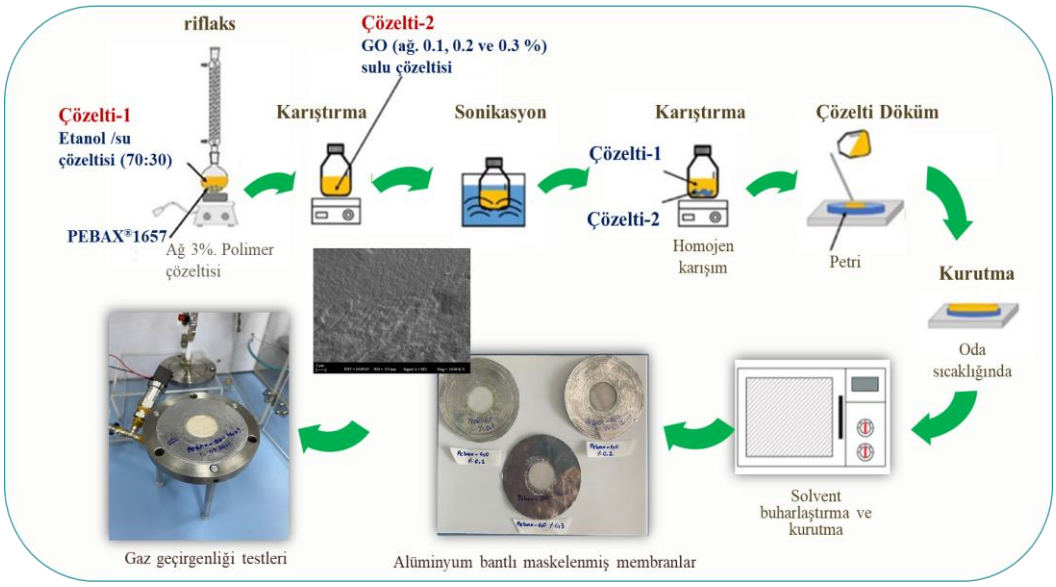


Şekil 6.6 CuMOF nano kristallerinin görüntüleri

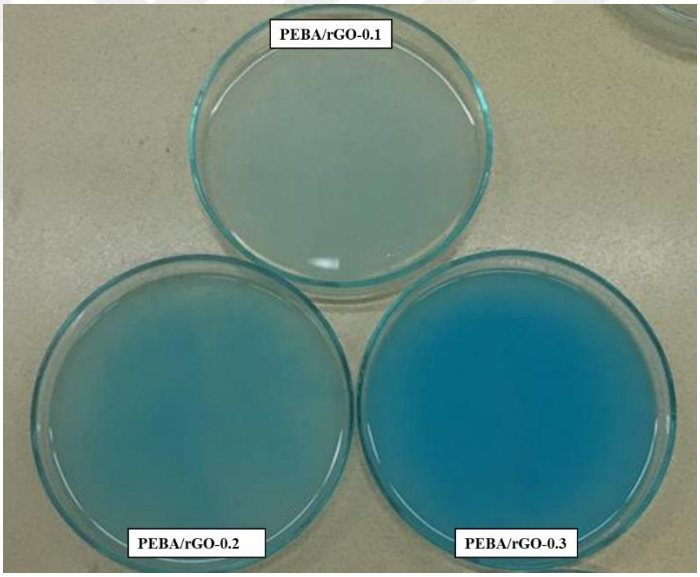
6.2.2 Membranların hazırlanması

- **PEBA/GO ve PEBA/rGO Membranlarının Hazırlanması**

Grafen oksit esaslı membranların hazırlığında ilk olarak çözelti döküm yöntemiyle %70 etanol ve ağırlıkça %30 saf sudan oluşan bir solvent karışımında 80°C'de 4 saat geri akış koşullarında PEBA çözeltisi (ağırlıkça %3) hazırlanmıştır. Polimerinin ağırlıkça %0.1, 0.2 ve 0.3'ü kadar tartımı alınmış GO/rGO nano kristalleri, 1 saat ultra sonikasyon ile PEBA çözeltisinde kullanıldığı gibi etanol/su karışımı (etanol:su = 70:30, 1 mg/mL) içinde dağıtılmıştır. PEBA çözeltisine GO/rGO dispersiyonu eklenerek elde edilen membran çözeltileri birkaç saat manyetik ve ultrasonik olarak karıştırılarak 11 cm çapında temiz Petri kaplarına dökülmüş, çözücü buharlaşmasını kontrol etmek için bir cam plaka üzerine kapatılmıştır ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca bekletilmesinin ardından 24 saat 35 ºC, 24 saat 50 ºC ve düşük basınç altında 3 saat 70 ºC vakumlu etüve yerleştirilmiştir. Kalınlıkları 50 ile 60 μm arasında değişen membranlar elde edilmiştir.



Şekil 6.7 PEBA/GO ve PEBA/rGO membranlarının hazırlanması

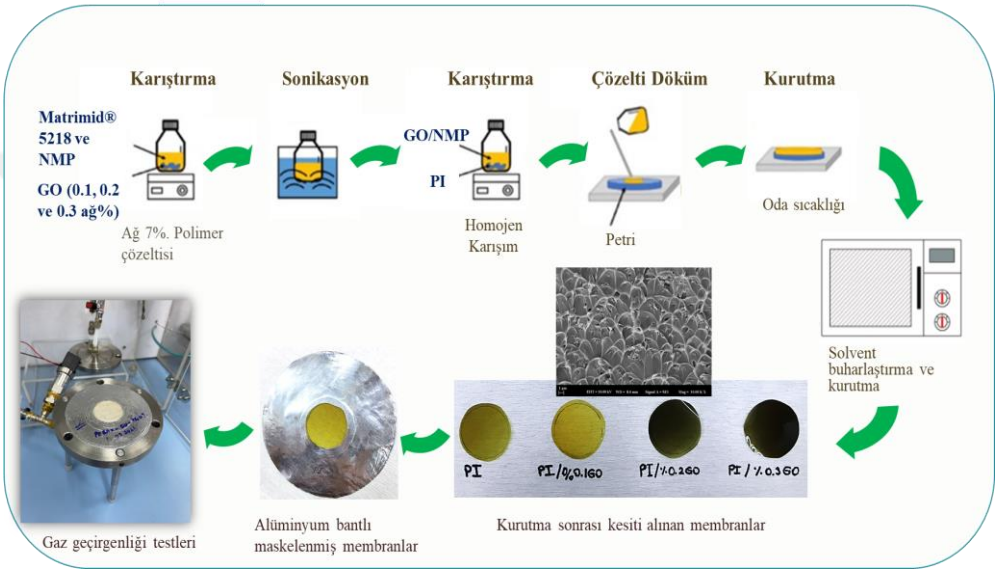


Şekil 6.8 PEBA/rGO karışık matrisli membranları

- **PI/GO ve PI/rGO Membranlarının Hazırlanması**

PI/GO ve PI/rGO membranları, çözelti döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Membran çözeltileri hazırlanmadan önce PI polimeri etüvde 120ºC'de 24 saat kurutulmuş çözücü olarak NMP kullanılmak üzere PI polimeri (ağırlıkça %7) tartılmıştır. Polimerinin ağırlıkça %0.1,0.2 ve 0.3'ü kadar tartımı alınmış GO/ rGO nano kristalleri birkaç saat boyunca oda sıcaklığında ultra sonikasyon ile karıştırılarak NMP'de dağıtılmıştır. Elde edilen GO/rGO dispersiyonlarına PI polimeri 4 kademeli olarak

eklenerek, 4 saat sonikasyona tabi tutulmuş ve 24 saat manyetik olarak karıştırılmıştır. Kalınlıkları 60 ile 70 µm arasında değişen Grafen oksit esaslı PI esaslı membranlar, 11 cm çapında temiz Petri kaplarına dökülmüş, çözücü buharlaşmasını kontrol etmek için bir cam plaka üzerine kapatılmıştır. Daha sonra kapağı kaldırılarak petri kapları düşük basınç altında vakumlu etüvde 70 °C'de 24 saat, 90 °C'de vakum altında 24 saat, 120 °C'de 24 saat ve 190 °C'de 24 saat kurutulmuştur. PI/GO-rGO membranlarının hazırlanma adımları şematik olarak Şekil 6.9' da gösterilmektedir.

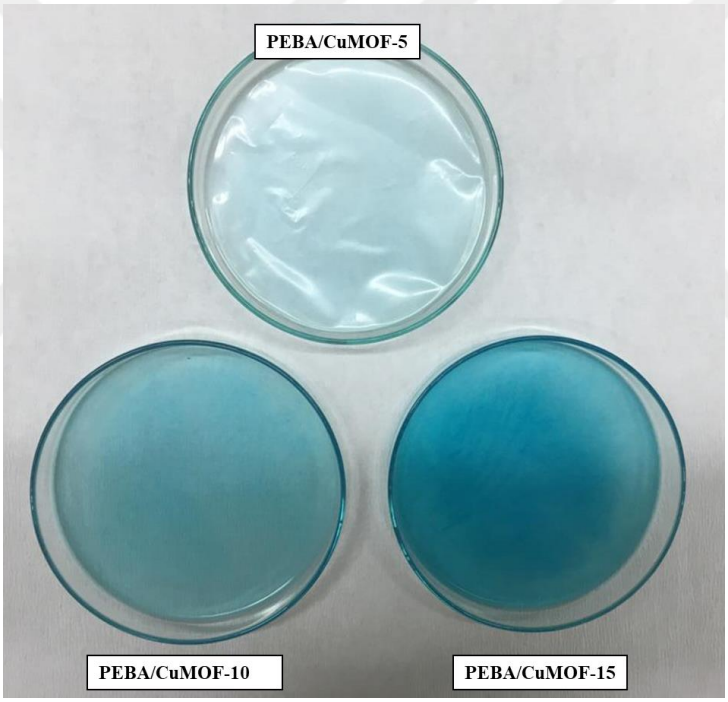


Şekil 6.9 PI/GO ve PI/rGO membranlarının hazırlanması

- **PEBA/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO Membranlarının Hazırlanması**

PEBA/CuMOF karışık matris membranlar hazırlanırken öncelikle ağırlıkça %3'lük PEBA çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltide çözücü olarak hacimce 70:30 oranında EtOH/ H_2O kullanılmıştır. Çözelti hazırlandıktan sonra öncelikle 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır, ardından 4 saat boyunca riflaks altında 80 °C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından CuMOF parçacıklarının santrifüj ile ayrıldıktan sonra, polimer miktarının ağırlıkça 5, 10 ve %15'u olacak şekilde tartımı yapılmıştır. CuMOF parçacıkları 3 ml 70/30 EtOH çözücüsüne eklenmiştir ve 24 saat manyetik karıştırıcıda, sonrasında 1 saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra CuMOF dispersiyonları, PEBA çözeltisine eklenmiştir ve 24 saat manyetik karıştırıcıda, sonrasında 1 saat

ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanılan PEBA/CuMOF çözeltileri çözelti-döküm yöntemi ile petri kaplarına dökülmüştür ve petri kaplarının kapağı kapatılmıştır. Petri kabına dökülen PEBA/CuMOF çözeltileri oda sıcaklığında petri kabı kapağı ile kapalı olacak şekilde 24 saat, kapaksız olarak 35 ℃'de etüvde 24 saat, 50 ℃'de vakum altında 24 saat, 70 ℃'de vakum altında 3 saat kurutulmuştur. Ardından etüvün soğuması beklenmiştir ve petri kapları etüvden çıkarılmıştır. Membranlar petri kabından bir spatül yardımıyla esnetmeden ayırılmıştır ve Al bant ile maskelenmiştir. Aynı işlemler CuMOF@GO ve CuMOF@rGO için de tekrarlanmıştır. Hazırlanılan tüm karışık matrisli PEBA/CuMOF membranların kalınlıkları 50-60 μ aralığındadır. PEBA/CuMOF membranların petri kabına döküldüğü görüntüsü Şekil 6.10'da gösterilmiştir.



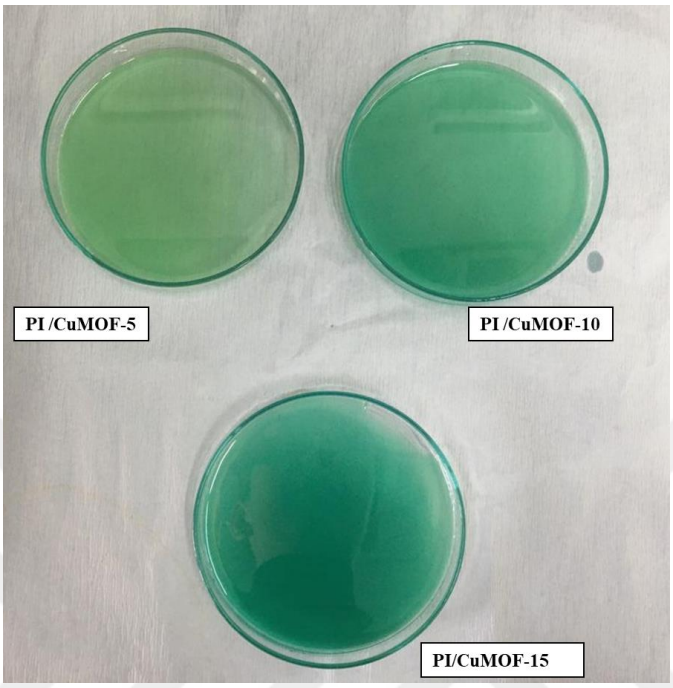
Şekil 6.10 PEBA/CuMOF karışık matrisli membranları

- **PI/CuMOF, PI/CuMOF@GO ve PI/CuMOF@rGO Membranlarının Hazırlanması**

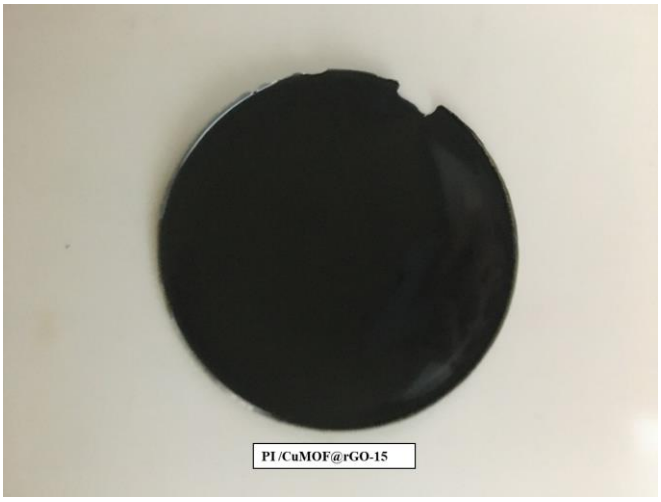
PI/GO ve PI/rGO membranları çözeldi döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. Membran çözeltileri hazırlanmadan önce PI polimeri etüvde 120ºC'de 24 saat kurutulmuş çözücü olarak NMP kullanılmak üzere PI polimeri (ağırlıkça %7) tartılmıştır. Polimerinin ağırlıkça %0.1, 0,2 ve 0.3'ü kadar tartımı alınmış GO/ rGO nano kristalleri birkaç saat boyunca oda sıcaklığında ultrasonikasyon ile karıştırılarak NMP'de dağıtılmıştır. Elde edilen GO/rGO dispersiyonlarına PI polimeri kademeli olarak eklenerek, 4 saat sonikasyona tabi tutulmuş ve 24 saat manyetik olarak karıştırılmıştır. Kalınlıkları 70 ile 80 μm arasında değişen Grafen oksit esaslı PI esaslı membranlar, 11 cm çapında temiz Petri kaplarına dökülmüş, çözücü buharlaşmasını kontrol etmek için bir cam plaka üzerine kapatılmıştır. Petri kapları 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra vakumlu etüve yerleştirilmiş ve 120ºC'de 24 saat düşük basınç altında kurutulmuştur.

Karışık matrisli PI/CuMOF membranlar hazırlanırken öncelikle PI polimeri 120ºC'de etüvde nemi alınması amacıyla etüvde kurutulmuştur. Öncelikle CuMOF santrifüj ile ayrılan CuMOF parçacıkları, polimer miktarının ağırlıkça %5, 10 ve 15'u olacak şekilde tartımı yapılmıştır. CuMOF parçacıkları NMP çözücüsü içerisinde ve 24 saat manyetik karıştırıcıda, sonrasında 1 saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra CuMOF dispersiyonlarına, GO/rGO parçacıkları eklenmiş ve 24 saat manyetik karıştırıcıda, sonrasında 1 saat ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından PI polimeri, homojen olarak dağılmış dispersiyona kademeli olarak eklenmiştir ve ultrasonikasyon ile karıştırılmıştır. Hazırlanılan PI/CuMOF çözeltileri çözelti-döküm yöntemi ile petri kaplarına dökülmüştür ve petri kaplarının kapağı kapatılmıştır. Petri kabına dökülen PI/CuMOF çözeltileri oda sıcaklığında petri kabı kapağı ile kapalı olacak şekilde 24 saat, kapaksız olarak düşük vakum altında 70 ℃'de 24 saat, 90 ℃'de vakum altında 24 saat, 120 ℃'de 24 saat ve 190 ℃'de 24 saat kurutulmuştur. Ardından etüvün soğuması beklenmiştir ve petri kapları etüvden çıkarılmıştır. Membranlar petri kabından bir spatül yardımıyla kırılmadan ayırılmıştır ve Al bant ile maskelenmiştir. Aynı işlemler CuMOF@GO ve CuMOF@rGO için de tekrarlanmıştır. Hazırlanılan tüm karışık matrisli PI/CuMOF membranların kalınlıkları 60-70 μ aralığındadır. PI/CuMOF membranların petri kaplarına

döküldükten sonraki görüntüsü Şekil 6.11'de ve ısıl işlemleri de tamamlandıktan sonraki görüntüsü Şekil 6.12'de gösterilmektedir.



Şekil 6.11 PI/CuMOF karışık matrisli membranları



Şekil 6.12 PI/CuMOF@rGO-15 karışık matrisli membranın ısıl işlem sonrası görüntüsü

6.2.3 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sistemi

Çalışmada yapılan BÖLÜM-4'te açıklanan gaz taşınım mekanizmalarına göre sabit basınç-değişken hacim gaz geçirgenlik ölçüm yöntemi prensibine dayanmaktadır. Şekil 6.13'te kullanılan gaz geçirgenlik deney düzeneği ve membran hücresinin yakından görüntüsü gösterilmektedir.



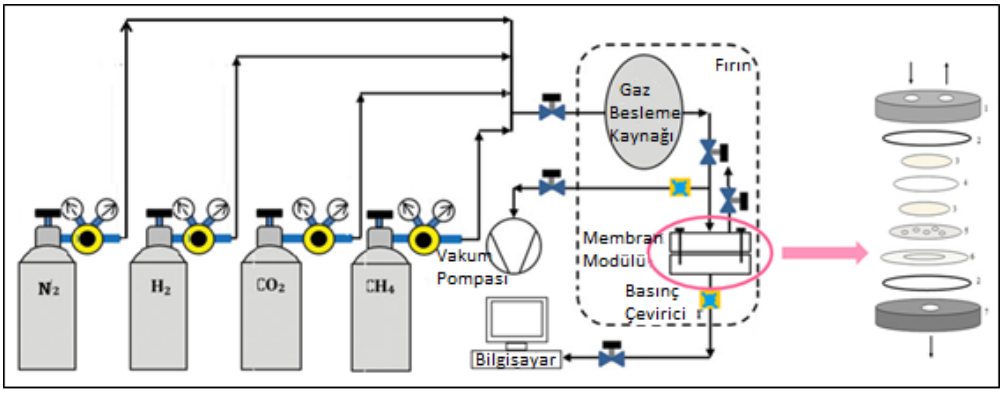
Şekil 6.13 Gaz geçirgenliği ölçüm sistemi deney düzeneği



Şekil 6.14 Gaz geçirgenliği ölçümleri için membran hücresi

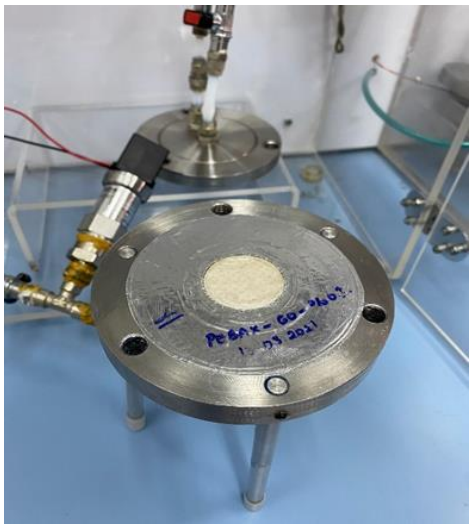
Gaz geçirgenlik deneyleri, gaz geçirgenlik deney düzeneğinde 35 °C sabit sıcaklıkta ve 3 bar sabit basınçta gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında sistemlere beslenen besleme gazları membrandan geçirilirken bir gaz basınç değişimi oluşur. Bu basınç değişiminin takip edilmesi amacı ile sistemde basınç göstergeleri bulunmaktadır. Bu basınç göstergelerinden okunan değerler bir dönüştürücü yardımı ile bilgisayar ortamına aktarılır ve düzenli aralıklarla kaydedilir. Sonrasında kaydedilen veriler ile gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları hesaplanır.

Şekil 6.15'te kullanılan gaz geçirgenlik deney düzeneği sistemi gösterilmiştir.



Şekil 6.15 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi şematik gösterimi

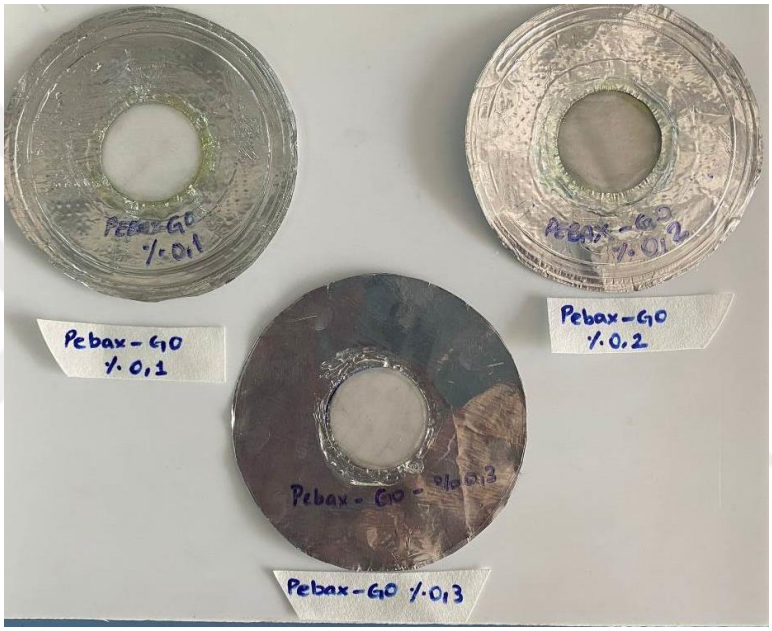
Hazırlanan membranların azot, hidrojen, metan ve karbondioksite karşı gösterdiği seçicilik ve geçirgenlik değerlerinin belirlenmesi için sıcaklığı 35 °C'de sabit tutulan kabinlerde gaz geçirgenliği ölçümleri yapılmıştır. Deneyler sabit hacim-değişken basınç yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemlere takılmış olan membranlarda meydana gelebilecek gaz kaçaklarını önlemek amacıyla membrana destek verecek çeşitli malzemeler kullanılır. Bunlar süzgeç kâğıdı, o-ring halkası, vakum bölümünü desteklemek amacıyla alüminyum disk ve gözenekli alüminyum diskin altında bulunan silikon halkadır. Şekil 6.16'da membran hücresi ve maskelenmiş membran yerleşimi gösterilmiştir.



Şekil 6.16 Membran hücresi ve maskelenmiş membran yerleşimi

Sentezlenmiş ve petri kabından çıkarılan membranlar sisteme yerleşmeden önce sisteme uygun çapta kesilerek daire şekline getirilir, ardından yapışkanlı

alüminyum bant ile maskelenir. Mümkünse en pürüzsüz ve aralık kalmayacak şekilde maskelenmesi uygun olandır ki, ölçüm sırasında sorunların önüne geçilsin. Aksi takdirde ölçüm sırasında kaçak olması gibi sorunlarla karşılaşılabilir. Maskeleme aşamasında, membranın ve alüminyum folyonun birleşeceği noktalar, oluşabilecek kaçakların engellenmesi için en uygun yapıştırıcı malzeme (epoksi) kullanılarak yapıştırılır. Yapıştırıcı membran hücresindeki oluşabilme ihtimali olan kaçakların önlenebilmesi için büyük önem taşır ve mümkün olduğunda ince ve homojen şekilde uygulanmalıdır.



Şekil 6.17 Maskeleme işlemi yapılan membran örnekleri

Maskenin diskin üst yüzeyine yerleştirilmesi sırasında membranın tüm taraflarına eşit kuvvet uygulamak ve açıklık kalmaması önemlidir. Membranlar sisteme yerleştirildikten sonra, her açıdan eşit bir uygulama için cıvatalar 120° üst açı ile sıkıştırılmış ve sistem kapatılmıştır. Böylece membranın her tarafına eşit kuvvet uygulanması sağlanır ve membranın herhangi bir zarar görmesi veya çatlaması önlenmiş olur. Her deneyi öncesi, sistemde kaçağın olup olmadığına ve kaçak olması durumunda nerede kaçak olduğuna dair bir kaçak testi gerçekleştirilir ve kaçak olmadığından emin olunması durumunda gaz geçirgenlik deneyine hazır olunur. Membran hücresinin alt tarafına vakum pompasının takılarak oluşturulacak vakum sayesinde ortaya çıkacak alt ve üst basınç farkını kullanarak sabit hacimde kaçak testi başlatılır. Dakikada 1 data olacak şekilde 1000 dakika (yaklaşık 17 saat) boyunca kaçak testi sürdürülür ve elde edilen 1000 adet data ile molar kaçak hızı

hesaplanır. Molar kaçak hızı sayesinde geçirgenlik hızı hesaplanır. Kaçak testi sonucunda kaçak yapmadığından emin olunan sistemlerde deney başlatılır.

Besleme gazlarının basınçları regülatörler yardımıyla 3 bara ayarlanmasını ve sabit basıncın ayarlanması ile deneyin başlatılması gerekir. 35 °C'de bir sıcaklık seviyesinin korunabilmesi için sistem kapaklarının deney boyunca her zaman kapalı olmasına dikkat edilmelidir. Vanası açılıp gazların sisteme aktarılmasıyla başlanan ölçüm, 14000 saniye (yaklaşık 4 saat) süresince saniyede bir veri alınana kadar devam eder. Membran hücresinin üst tarafında iki hat bulunmaktadır. Bu hatlardan bir tanesi besleme hattı diğeri ise gaz tahliye hattıdır. Deney bitişinde besleme vanası kapatılır. Besleme vanası kapatılan sistemlerde membrandan geçemeyen gaz için tahliye vanası kullanılarak gaz tahliye edilir. Deney sonucu elde edilen veriler, her bir gazın geçirgenliğini ortaya koyacak şekilde hesaplanır ve time-lag hesabı kullanılarak difüzyon ve çözünürlük katsayılarının hesaplanması işlemleri gerçekleştirilir.

7
DENEYSEL SONUÇLAR

7.1 Membran Karakterizasyonu

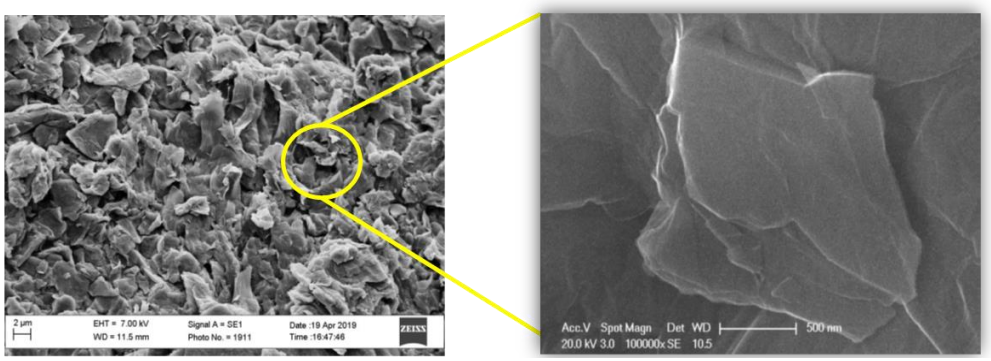
Membran karakterizasyonunu yorumlayabilmek amacıyla nanoparçacıkların ve saf membranların ve karışık matrisli membranların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X Işını Kırınımı (XRD) Analizi, Yüzey Alanı Ölçümü (BET) analizleri yapılmıştır.

7.1.1 GO ve rGO Nano kristallerinin Karakterizasyonu

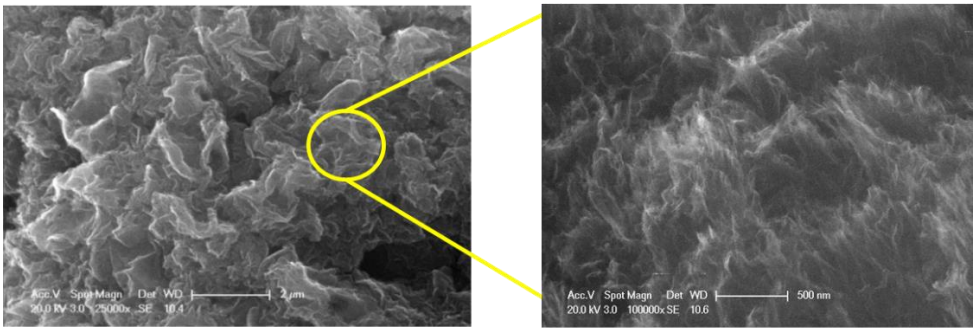
GO ve rGO nano kristallerinin morfolojisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), fonksiyonel gruplarını ve bağ yapılarını incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), atomik yapısını görüntülemek için X Işını Kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

Şekil 7.1'de GO nano kristallerinin SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM analiz görüntüleri incelendiğinde, GO'nun kimyasal indirgenme reaksiyonu sonucunda daha küçük ve daha saydam olan rGO'ya dönüştüğü görülmektedir. Şekil 7.2'de rGO nanoparçacıklarının SEM görüntüleri gösterilmektedir. GO yapılarının birkaç katman ile biraz da dağınık halde üst üste binmiş GO yapıları olduğu ve rGO yapılarının daha az katmanlı, birbirini andıran, rasgele dağılmış ince katmanlar gösterilmektedir. [78].



Şekil 7.1 GO nano kristalleri SEM görüntüleri



Şekil 7.2 rGO nano kristalleri SEM görüntüleri

rGO görüntülerinden GO'ya göre daha saydam olarak görülen bölgelerde, GO yapısının, parçalanıp ayrılmasıyla daha küçük ve daha saydam yapıda görülen rGO'ya dönüştüğü görülmektedir.

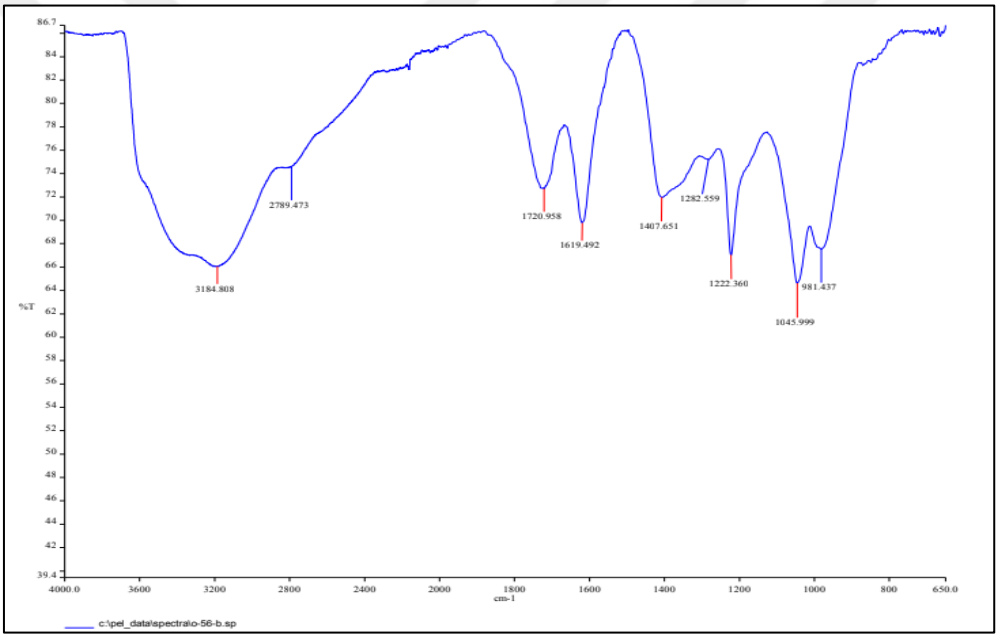
SEM-EDX cihazı ile gerçekleştirilen elemental analiz sonuçları, karbon, oksijen oranları; GO ve rGO yapısında mevcut olan karbon (C) miktarları sırasıyla %80-90 ve %60-75 şeklindedir. Oksijen (O) miktarı oranı ise sırasıyla %25-35 ve %2-10 şeklinde gözlenmiştir. GO yapısında mevcut O içeren fonsiyonel gruplardan (COOH, CO, OH, O) gerçekleşen indirgenme işlemi ile (-O), (-OH) bağ yapılarının bozulduğu ve uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Öte yandan rGO yapısında bulunan C miktarının arttığı, ancak O miktarında ise azalma gerçekleştiği gözlenmiştir.

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

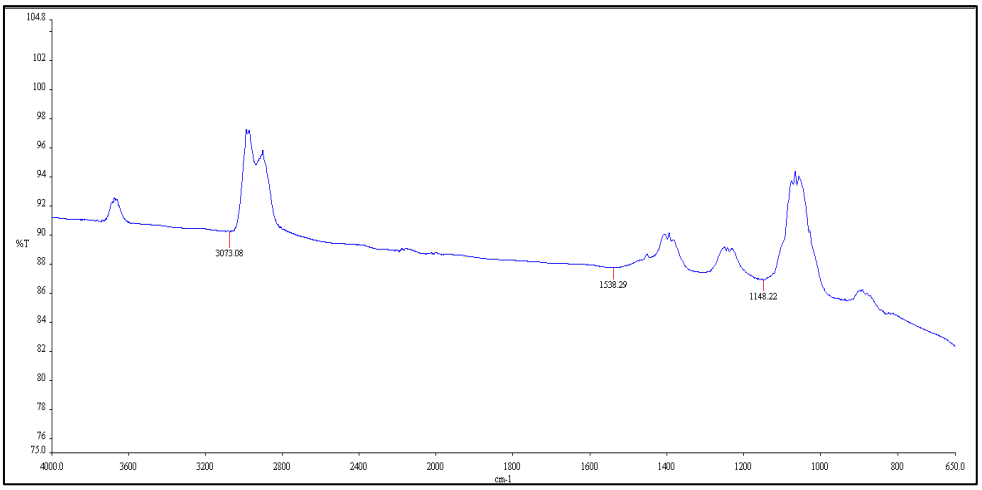
Şekil 7.3'te GO nano kristallerinin FTIR analizi gösterilmektedir ve epoksi ve hidroksil gibi oksijen içerikli grupların oluşturduğu etki, farklı noktalarda pik oluşumları şeklinde gözlemlenmektedir. GO'nun FTIR analiz spektrumunda 3184 cm^{-1}'de gözlemlenen pik -OH gerilmesi, 1720 cm^{-1}'de karboksilik asit gruplarının gerilmesi (C=O), 1619 cm^{-1}'deki keskin pik oksidasyon sonrası henüz oksitlenmemiş grafitin (C=C) titreşimleri, 1407 cm^{-1}'de grafitik karbon üçüncül C-OH grupları, 1282 cm^{-1}'de epoksi (C-O-C) simetrik halka deformasyonu, 1222 cm^{-1}'de alkol gruplarının C-OH gerilmesi, 1045 cm^{-1}'de alkoksi gruplarının C-O-C'nin C-O germe titreşimleri ve son olarak diğer düşük yoğunluklu pikler gözlemlenmektedir. Öte yandan GO örneğinin FTIR analiz sonucunda ise grafit oksidasyonunun verimli bir şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Şekil 7.4'te rGO nano kristallerinin FTIR analizi gösterilmektedir. Kimyasal olarak indirgenen GO örneğinde 3073 cm^{-1}'de gözlemlenen pik -OH grubuna bağlı olarak

ortaya çıkan gerilmeler sebebiyle oluşmaktadır. Ayrıca 1720 cm^{-1}'de gözlemlenen pik (karboksil grubunu karakterizasyon piki) yoğunluğunun sıcaklığa maruz bırakıldığı takdirde miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Böylelikle GO spektrumu açısından ciddi bir zayıflama gözlemlenmiştir. Bu durumun temel sebebi yapısında mevcut karboksil gruplarının, işlevini yitireceği bir bozunmaya maruz kaldığını ifade etmektedir. 1538 cm^{-1}'de görülen sık pik aralığı sp^2 karbon ağlarının (C=C) restorasyonunu, 1048 cm^{-1}'de C-O gruplarının gerilmesi açısından karakterizasyon sağlayan pik oksijen fonksiyonel gruplarının mevcut olduğu ifadesini doğrular niteliktedir. FTIR analiz sonuçları literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında benzer şekilde sonuçlanmıştır ve literatür ile uyumludur [82].



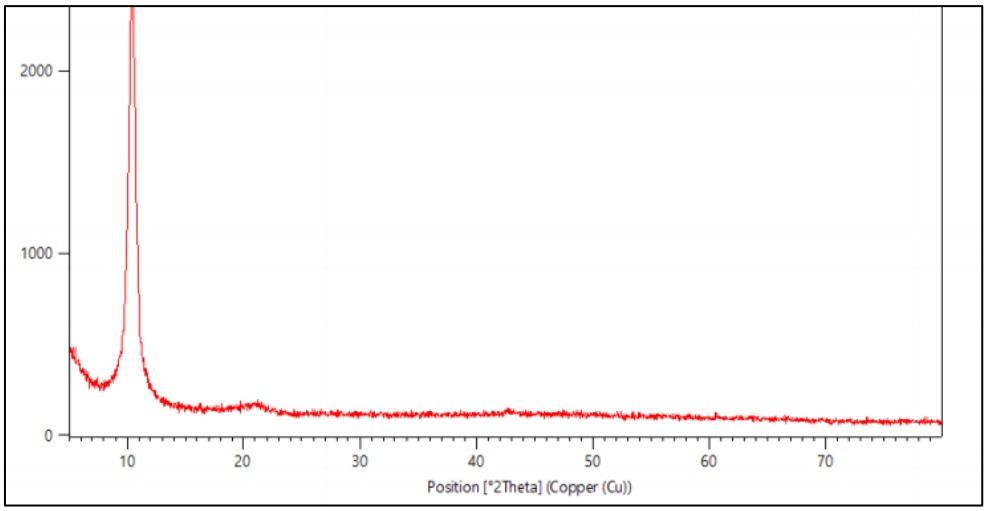
Şekil 7.3 GO nano kristalleri FTIR analizi



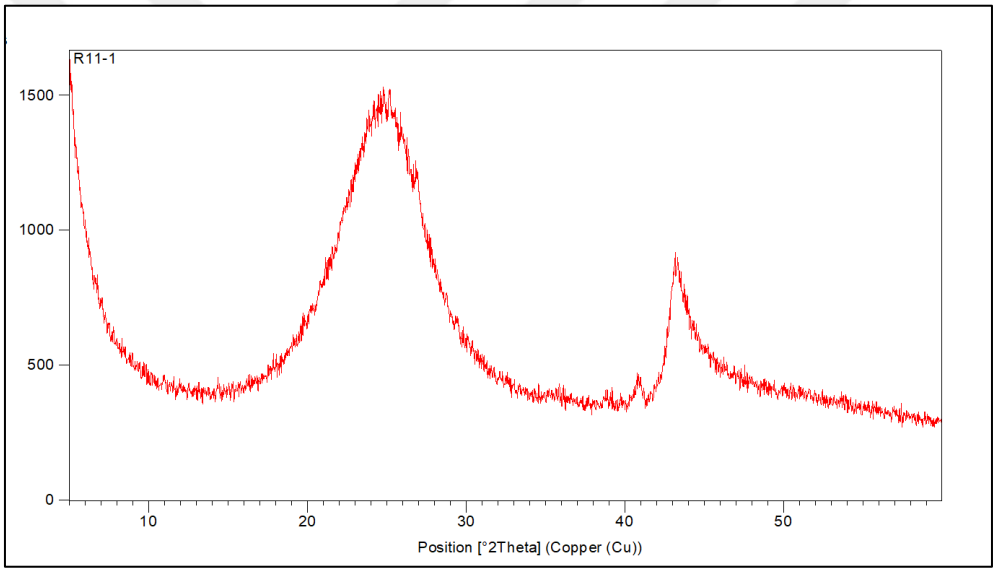
Şekil 7.4 rGO nano kristalleri FTIR analizi

- **X Işını Kırınımı (XRD) Analizi**

Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da GO ve rGO nano kristallerine ait XRD analizi gösterilmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde, GO numunesinde 2θ = 10,55°'de keskin bir pik gözlemlenmiştir. Görülen pik, grafen oksidin temel yapısı olan altıgen kristalli düzleminden kaynaklandığı ifade edilebilir. Bu pikin temel sebebi mevcut grafitin yükseltgenme reaksiyonu geçirdiği ve böylelikle grafen oksit elde edildiğini ifade etmektedir. GO'nun indirgenmesi sonucu rGO'nun XRD analizinde de 2θ = 26° ve 2θ = 43° seviyesinde bir pik gözlemlenmiştir. Bu durum grafen oksidin türbostratik açıdan bozukluk gösterdiğini ifade etmektedir. rGO XRD analizi incelendiğinde, GO'nun kimyasal indirgenmesi sonrasında herhangi bir pik gözlemlenmemiştir. Bu durumun temel sebebi rGO yapısında henüz indirgenmemiş GO tabakalarının mevcudiyetini ifade etmektedir. Analiz sonuçları literatürdeki benzer çalışmalardaki sonuçlar ile uyumludur [83].



Şekil 7.5 GO nano kristalleri XRD analizi



Şekil 7.6 rGO nano kristalleri XRD analizi

- **Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Analizi**

Tablo 7.1'de GO ve rGO nano kristallerine ait BET analizi gösterilmektedir. GO ve rGO'ya ait yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı sonuçları incelendiğinde değerlerin literatür değerleri ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır [84].

Tablo 7.1 GO ve rGO parçacıklarının BET analizleri

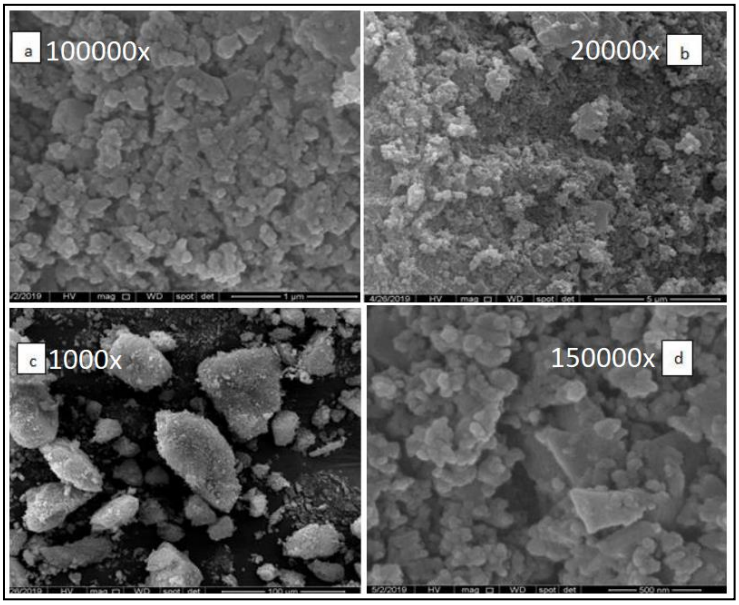
MOF Tipi	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
GO	23,27	0,0166	15,37
rGO	315,1	-	-

7.1.2 CuMOF Nano kristali Karakterizasyonu

CuMOF nano kristallerinin fonksiyonel gruplarını ve bağ yapılarını incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), morfolojisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), atomik yapısını görüntülemek için X Işını Kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

Şekil 7.7'de CuMOF nano kristaline ait SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM analiz görüntüleri incelendiğinde CuMOF nanoparçacıklarında aglomerasyon oluştuğu gösterilmektedir.

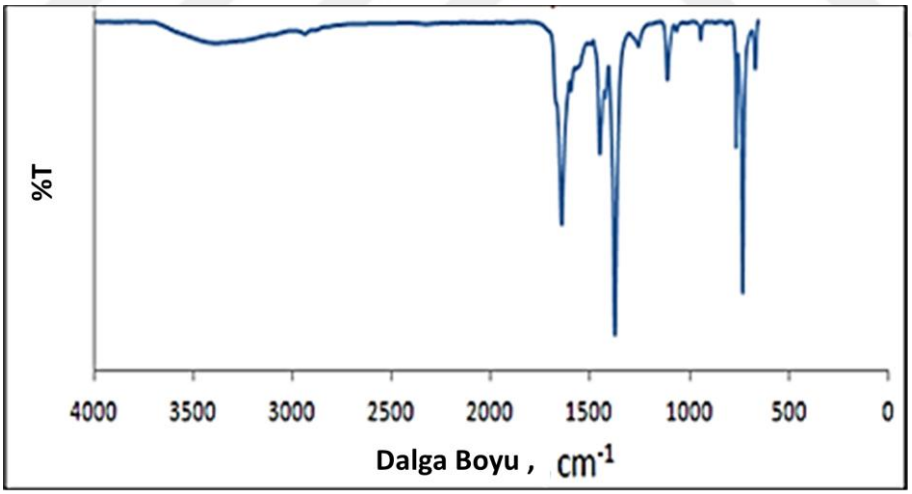


Şekil 7.7 CuMOF nano kristallerine ait SEM görüntüleri

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

Şekil 7.8'de CuMOF parçacıklarına ait FTIR analiz sonuçları görüntülenmektedir. 1,3,5-trikarboksilik asit (BTC) ayrıca 1300 cm^{-1} in altında kalan bölge MOF-199 bağlayıcısı olma özelliğini taşımaktadır. Analiz sonuçları incelendiğinde 1,3,5-trikarboksilik asit (BTC) titreşimlerine atanabilecek bant aralıkları oluşmakta olduğu gözlenmiştir. Öte yandan 1300-1700 cm^{-1} aralığında bulunan bölge ise bakır alanlarına ve karboksilat gruplarına yerleşmiş bulunan BTC bağlayıcısının mevcudiyetini ifade etmektedir. Ayrıca 750 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen dalgalanmaların bakır gruplarının mevcudiyetini ifade ettiği, 1100-1110 cm^{-1} aralığındaki bölgede gözlemlenen piklerin temel sebebinin ise C-O-Cu'ya bağlı gerilmelerden kaynaklandığı ifade edilmiştir [85].

Nikel metalinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 500 cm^{-1}'in altında kalan bölgede pikler gözlemlendiği ifade edilmiştir. Öte yandan 455 cm^{-1} değerinde gözlemlenen pikler ise Ni-O bağının mevcudiyetini göstermektedir. Bu sebeple FTIR analizi ile nikel metalinin yapıdaki mevcudiyeti saptanamamıştır [86,87].



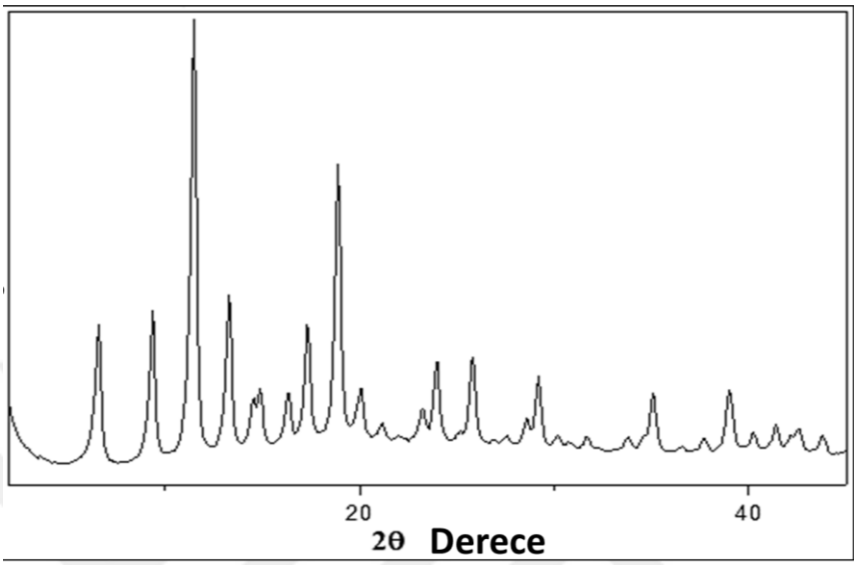
Şekil 7.8 CuMOF nano kristallerine ait FTIR analizi

- **X Işını Kırınımı (XRD) Analizi**

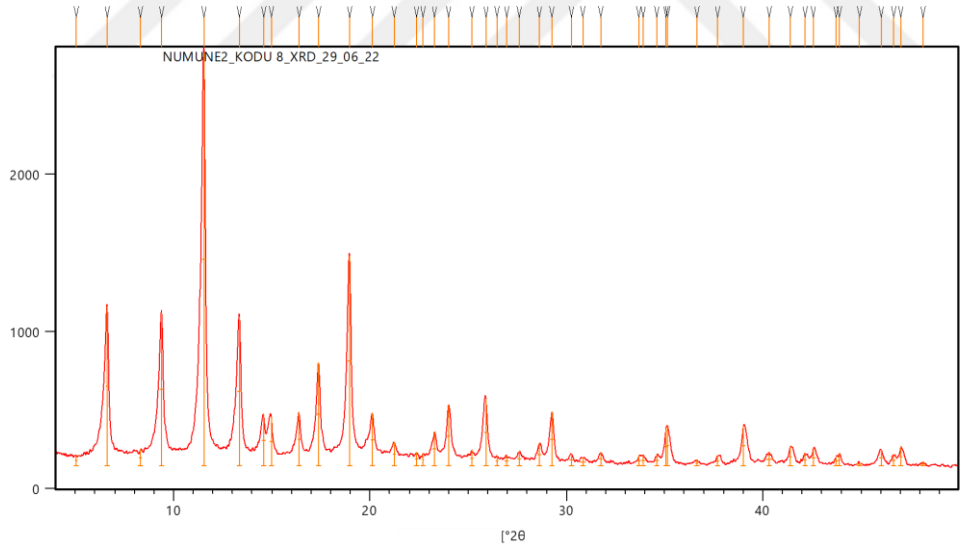
Şekil 7.9'da CuMOF, Şekil 7.10'da CuMOF@GO ve Şekil 7.11'da CuMOF@rGO hibrit nano kristallerinin XRD analizi gösterilmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde belirgin tepe noktalarına göre yorum yapılırsa XRD analizleri

CuMOF sentezleri sırasında bilinmeyen bir fazın oluşmadığını doğrular ve literatürdeki benzer çalışmalardaki sonuçlar ile uyumludur [88,89].

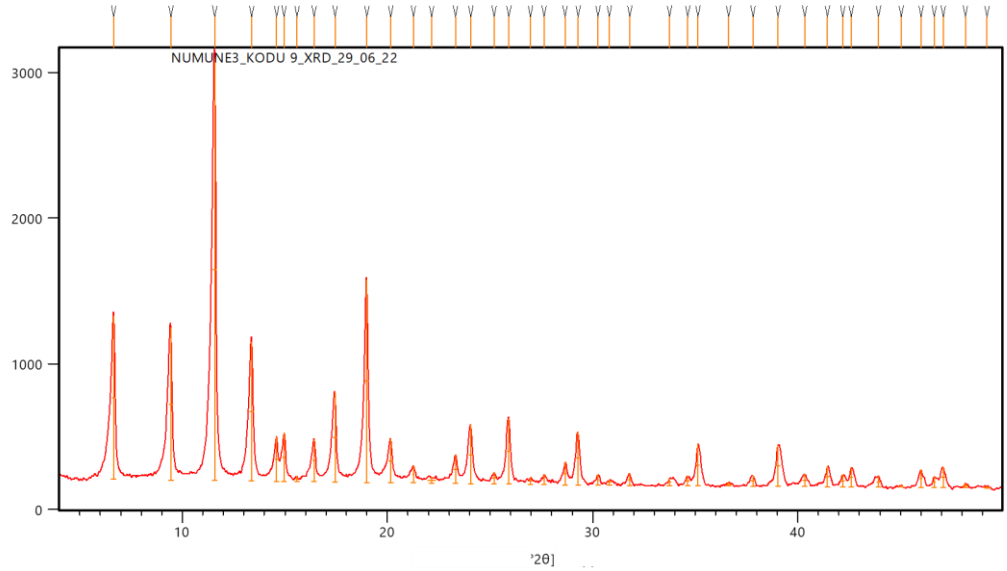
Aynı zamanda pik genişlikleri oldukça dar olduğundan herhangi bir kristal bozunması veya yapısal bir bozunma olmadığı sonucu çıkarılabilir.



Şekil 7.9 CuMOF nano kristalleri XRD analizi



Şekil 7.10 CuMOF@GO hibrit nano kristalleri XRD analizi



Şekil 7.11 CuMOF@rGO hibrit nano kristalleri XRD analizi

- **Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Analizi**

Tablo 7.2'de CuMOF, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO nano kristallerinin BET analizi gösterilmektedir. BET analizi sonucunda belirlenen BET yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı sonuçları incelendiğinde değerlerin literatür değerleri ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır [90].

Tablo 7.2 CuMOF, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO nano kristalleri BET analizleri

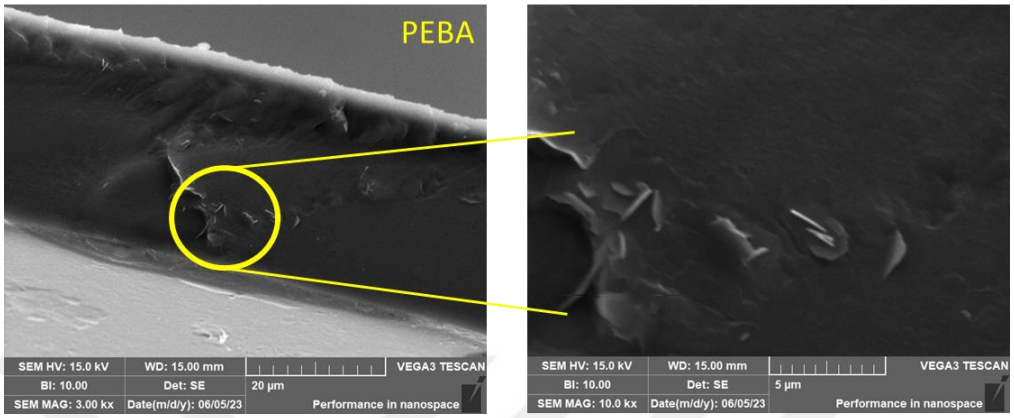
Dolgu Tipi	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
CuMOF	1322.9645	0.4176	3.1660
CuMOF@GO	376.1064	0.2639	0.2807
CuMOF@rGO	311.1275	0,2076	0.2669

7.1.3 Saf PEBA membranın karakterizasyonu

Saf PEBA membranının fonksiyonel gruplarını ve bağ yapılarını incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), morfolojisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) analizleri yapılmıştır.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

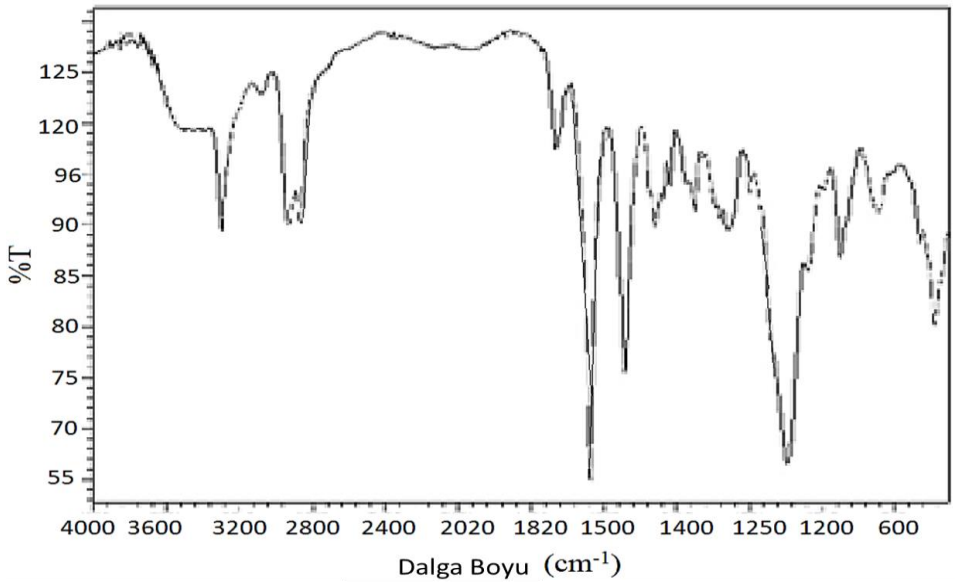
Şekil 7.12'de saf PEBA membranın SEM görüntüleri gösterilmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde polimerin homojen olarak dağılmadığı, membran yüzeyinin pürüzlü olduğu ve aglomerasyon oluştuğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7.12 Saf PEBA membranların SEM görüntüleri

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

Şekil 7.13'te saf PEBA membranın FTIR karakterizasyonu gösterilmektedir.



Şekil 7.13 Saf PEBA membranların FTIR analizi

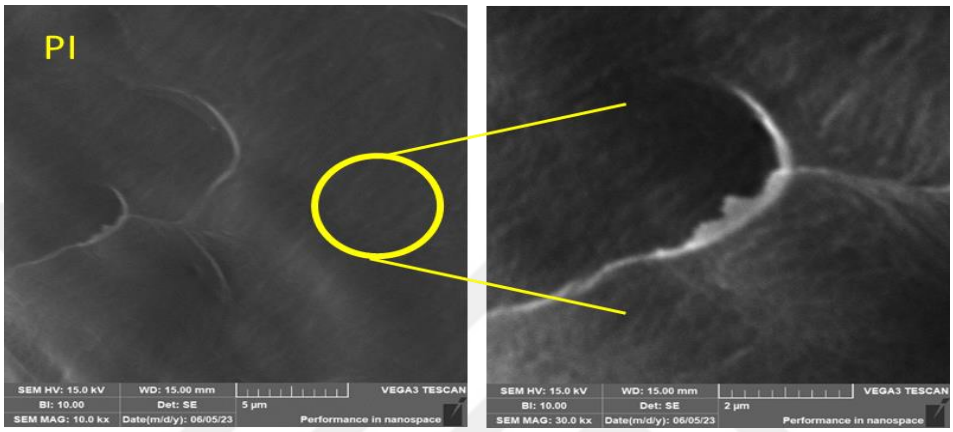
Saf PEBA membranın FTIR analizi incelendiğinde1100 cm^{-1}'deki piklerin C-O-C bağlarından, 1630 cm^{-1}'deki pikin O-C=O bağlarından, 1730 cm^{-1}'deki pikin H-N-C=O bağlarından kaynaklandığı söylenebilir. Saf PEBA membranın analiz sonuçları literatür ile uyumludur [91].

7.1.4 Saf PI membranın karakterizasyonu

Saf PI membranının fonksiyonel gruplarını ve bağ yapılarını incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), morfolojisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) analizleri yapılmıştır.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

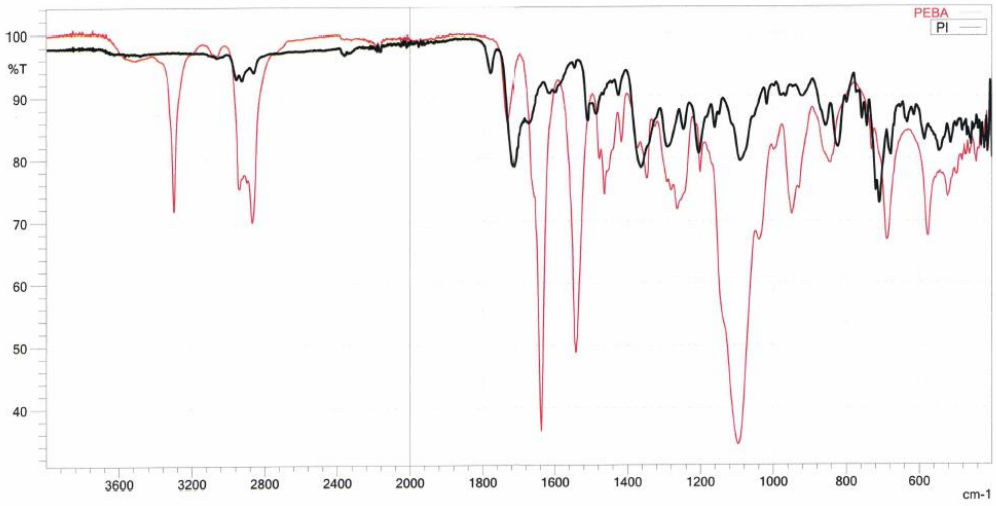
Şekil 7.14'te saf PI membranın SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 7.14 Saf PI membranların SEM görüntüleri

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

Şekil 7.15'te saf PEBA ve saf PI membranlarının FTIR karakterizasyonu gösterilmektedir.



Şekil 7.15 Saf PEBA ve saf PI membranlarının FTIR analizleri

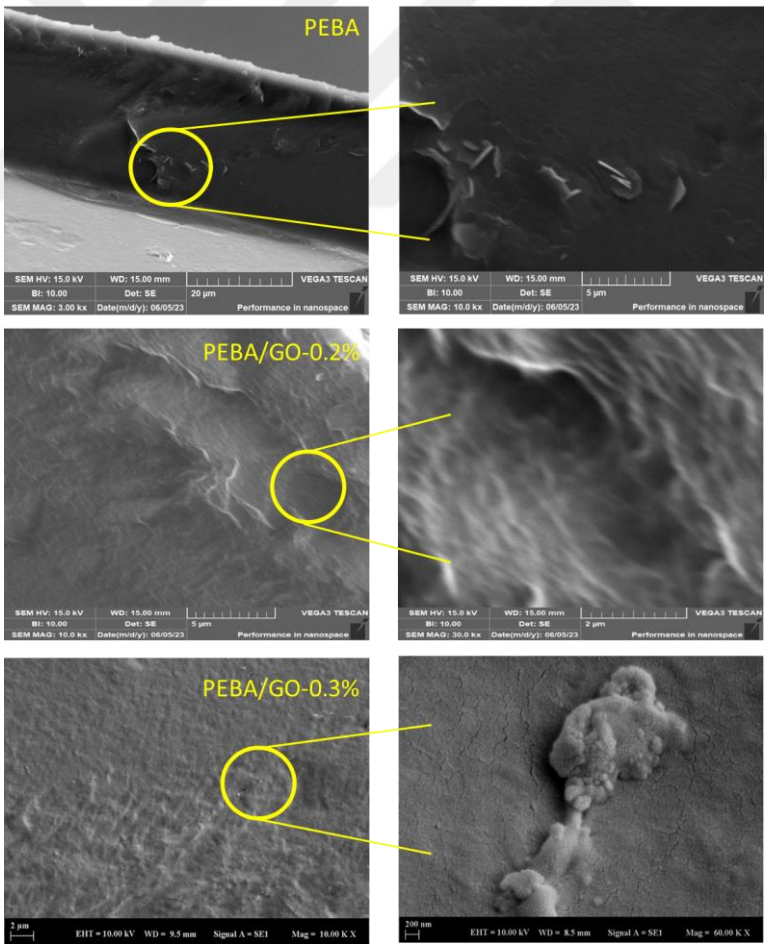
Saf PI'ya ait olan 2800 bandındaki pik metil grubundan gelen C-H gerilmesidir. 1700 cm^{-1} pikleri C=O gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmesinden kaynaklanır. Aromatiklerin C-C gerinimleri 1600-1440 cm^{-1}' dedir [21]. 1361 ve 1086 cm^{-1} pikleri bandı polimid halkasının gerilmesini gösterir [92].

7.1.5 PEBA/GO membranlarının karakterizasyonu

PEBA/GO membranının fonksiyonel gruplarını ve bağ yapılarını incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), morfolojisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) ve atomik yapısını görüntülemek için X Işını Kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

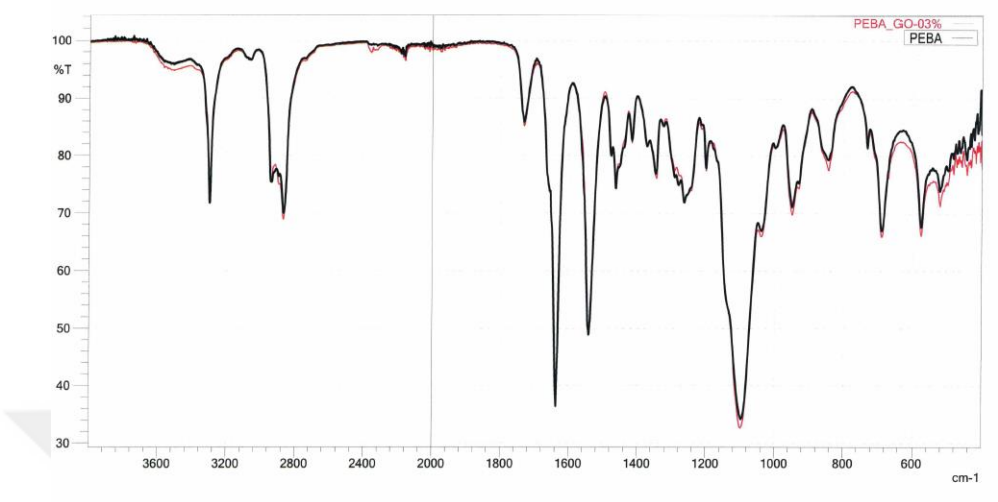
Şekil 7.16'da saf PEBA, PEBA/GO-0.2 ve PEBA/GO-0.3 GO membranlarına ait SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 7.16 PEBA/GO membranların SEM görüntüleri

- **Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

Şekil 7.17'de saf PEBA, %0.3 GO dolgulu PEBA membranlarının FTIR karakterizasyonu gösterilmektedir.

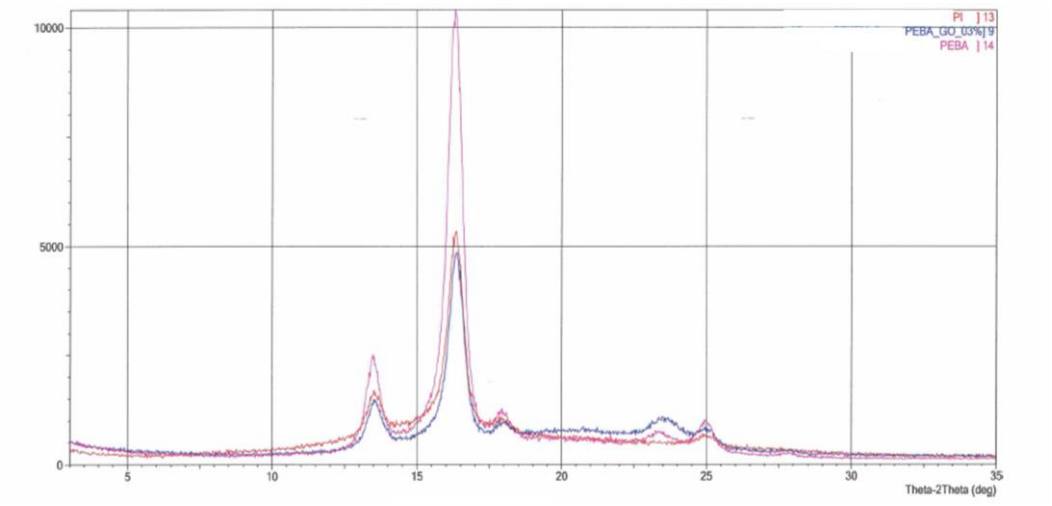


Şekil 7.17 Saf PEBA ve PEBA/GO-0.3 membranlarının FTIR analizi

Şekil 6.5'te saf PI, %0.3 GO dolgulu PEBA membranlarının FTIR karakterizasyonu gösterilmektedir.

- **X Işını Kırınımı (XRD) Analizi**

Şekil 7.18'de saf PEBA, saf PI ve PEBA/GO-0.3 membranlarının XRD analizi gösterilmektedir.



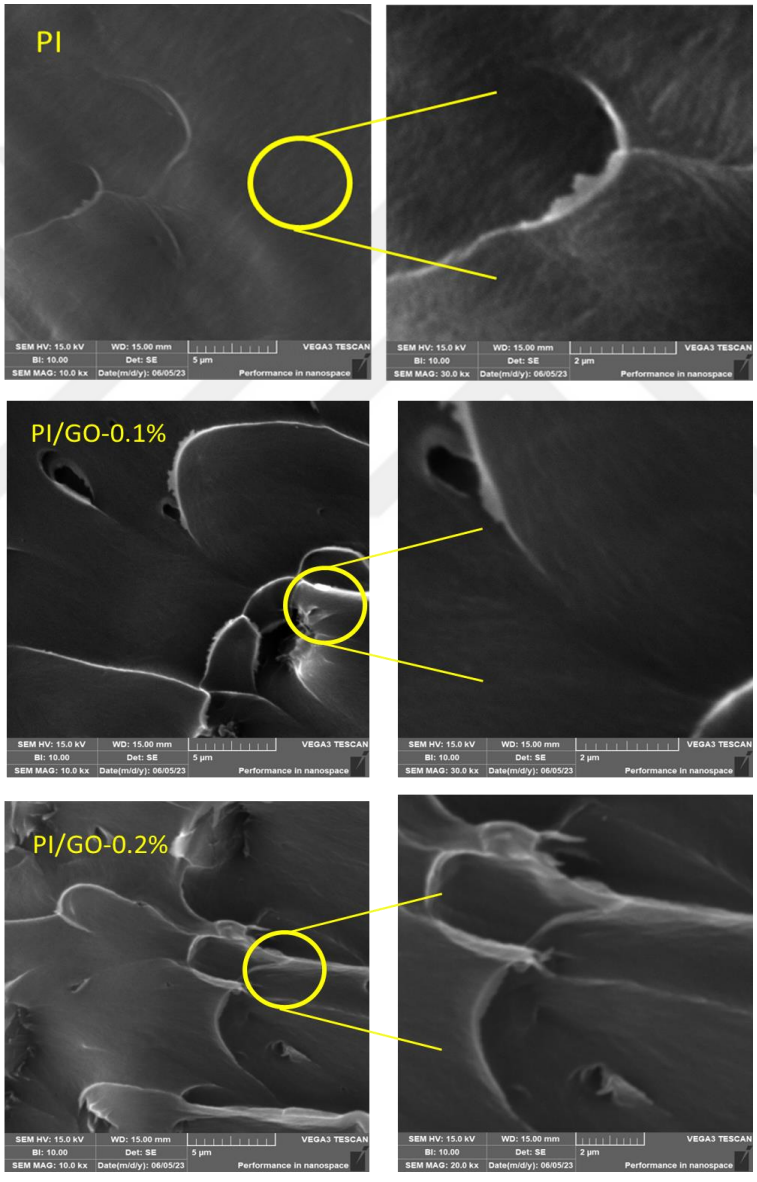
Şekil 7.18 Saf PEBA, saf PI ve PEBA/GO-0.3 membranlarının XRD analizi

7.1.6 PI/GO ve PI/rGO membranlarının karakterizasyonu

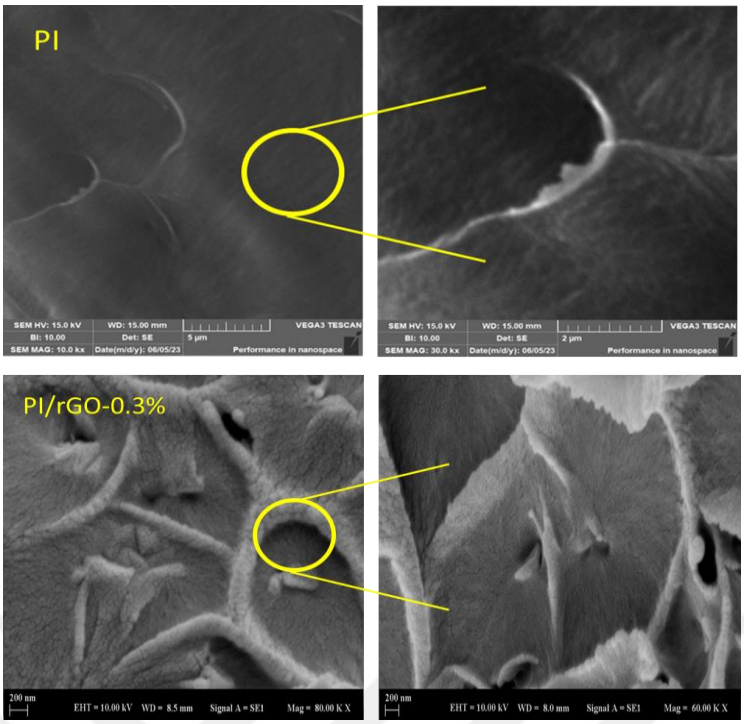
PI/GO ve PI/ rGO membranlarının morfolojisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) analizleri yapılmıştır.

- **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

  Şekil 7.19'da saf PI membranı, PI/GO-0.1 ve PI/GO-0.2 membranlarının SEM görüntüleri ve Şekil 7.20'de saf PI membranı ve PI/rGO-0.3 membranının SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 7.19 PI/GO membranların SEM görüntüleri



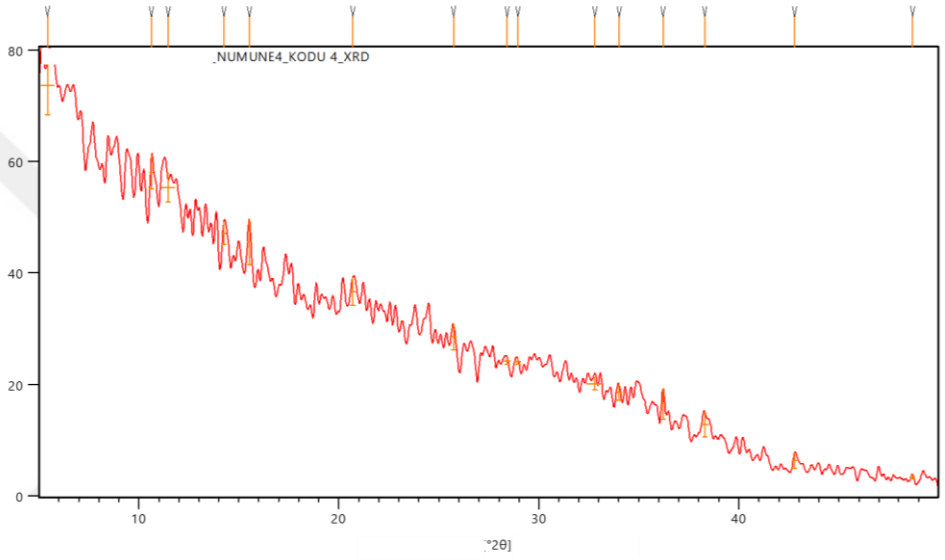
Şekil 7.20 PI/rGO membranların SEM görüntüleri

7.1.7 PEBA/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO membranlarının karakterizasyonu

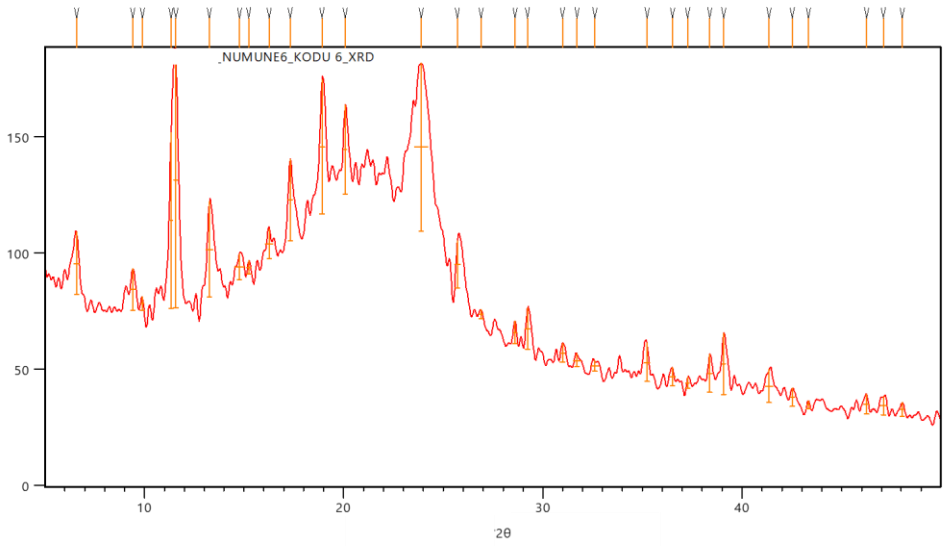
PEBA/CuMOF membranlarının kristal yapısını incelemek için X Işını Kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır.

- **X Işını Kırınımı (XRD) Analizi**

Şekil 7.21'de PEBA/CuMOF-5 ve Şekil 7.22'de PEBA/CuMOF@rGO-15 membranlarının XRD analizleri gösterilmektedir.



Şekil 7.21 PEBA/CuMOF-5 membranlarının XRD analizi



Şekil 7.22 PEBA/CuMOF@rGO-15 membranlarının XRD analizi

7.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

Tez çalışmasında hazırlanılan tüm membranların gaz geçirgenlik ölçümleri 3 bar sabit basınç, 35 °C sabit sıcaklıkta sırasıyla hidrojen, azot, metan ve karbondioksit gazları ile yapılmıştır. Tüm geçirgenlik değerleri Barrer cinsinden verilmiştir (1 Barrer $=10^{-10}$ cm^3 (STP)cm/cm^2s cmHg). Difüzyon ve çözünürlük katsayıları ise time-lag metodu ile hesaplanmıştır.

7.2.1 PEBA/GO ve PEBA/rGO karışık matrisli membranlar

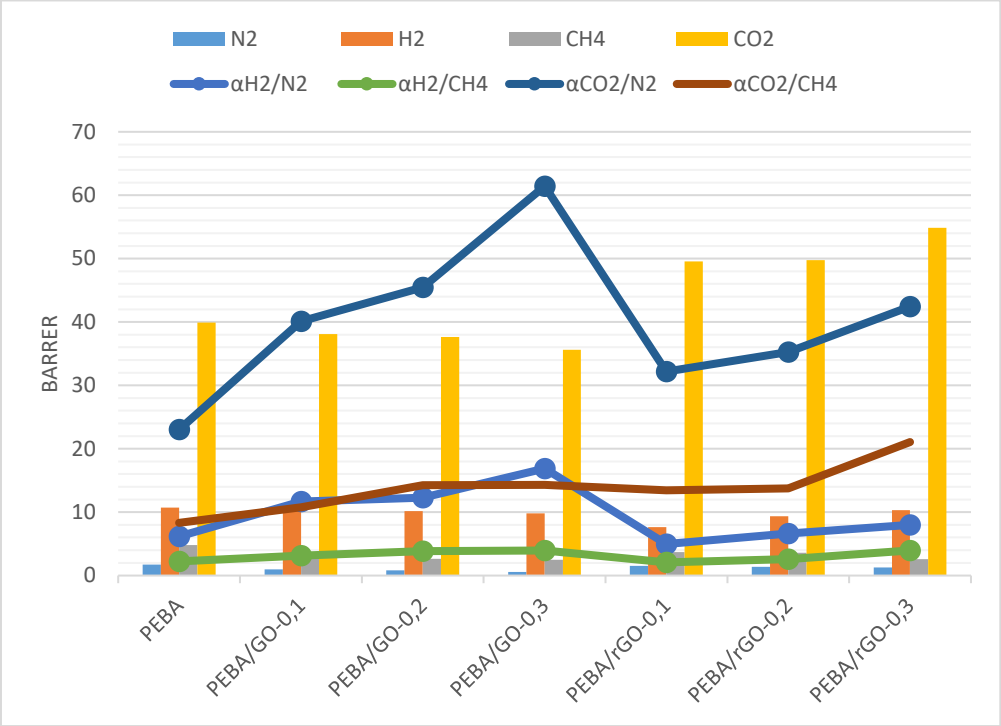
PEBA/GO ve PEBA/rGO membranlarının H_2, N_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik sonuçları Tablo 7.3'te verilmiştir. Membran kalınlıkları ortalama 50-60 μm'dir.

Tablo 7.3 PEBA/GO ve PEBA/rGO membranlarının N_2, H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve ideal seçicilik değerleri

Membran	**Geçirgenlik (Barrer)**				**Seçicilik , α**			
	N_2	**H_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**
PEBA	1,73	10,74	4,80	39,92	6,19	2,24	23,02	8,32
PEBA/GO-0.1	0,95	11,09	3,54	38,08	11,68	3,13	40,11	10,76
PEBA/GO-0.2	0,83	10,17	2,64	37,62	12,28	3,86	45,44	14,27
PEBA/GO-0.3	0,58	9,79	2,49	35,62	16,88	3,93	61,43	14,30
PEBA/rGO-0.1	1,54	7,65	3,68	49,54	4,98	2,08	32,21	13,46
PEBA/rGO-0.2	1,41	9,34	3,62	49,75	6,62	2,58	35,24	13,73
PEBA/rGO-0.3	1,29	10,32	2,61	54.88	7,98	3,96	42,43	21,06

Yapılan ölçümler incelendiğinde saf PEBA polimer matrisine eklenen %0.1'lik GO nano kristallerinin H_2 geçirgenliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Gazların seçicilik hesaplama sonuçları incelendiğinde %0.3'lik GO katkılı membranların Saf PEBA polimeri ile karşılaştırıldığında H_2/N_2 ile CO_2/N_2 gaz çiftleri seçiciliğinin yaklaşık %63 ve H_2/ CH_4 ile CO_2/CH_4 gaz çiftleri seçiciliğinin yaklaşık % 43 arttırmıştır.

Saf PEBA polimer matrisine eklenen rGO nano kristallerinin CO_2 gazı geçirgenliğini N_2, H_2 ve CH_4'e göre daha fazla olduğu görülmüştür. CO_2 gazının diğer gazlara göre kinetik enerjisi daha yüksek ve dolayısıyla daha hızlı bir gaz olması, bu sonucun oluşmasına önemli bir katkı sağlamıştır. Saf PEBA polimeri ile karşılaştırıldığında CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri seçiciliği saf PEBA polimerine göre sırasıyla yaklaşık %46 ve %61 arttırmıştır.



Şekil 7.23 PEBA/GO ve PEBA/rGO karışık matrisli membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde GO ve rGO katkısının CO_2 geçirgenliğini ve $\alpha CO_2/N_2$ ve $\alpha CO_2/CH_4$ seçiciliğini arttırdığı bilinmektedir. Bu durum GO ve rGO yapıların membran matrisi içerisinde homojen dağıldığını ve gaz moleküllerinin difüzyon yolunu açtığını göstermektedir.

Saf PEBA, PEBA/GO ve PEBA/rGO karışık matrisli membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri Tablo 7.4'te, çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri Tablo 7.5'te gösterilmektedir.

Tablo 7.4 PEBA/GO ve PEBA/rGO karışık matrisli membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri

Membran	Difüzyon Katsayısı (D) ($x10^{-9}$ cm^2/s)				Seçicilik, αD			
	N_2	H_2	CH_4	CO_2	H_2/N_2	H_2/CH_4	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
PEBA	0,10	1,46	1,34	1,75	14,60	1,09	17,50	1,31
PEBA/GO-0.1	0,58	2,42	2,74	1,88	4,17	0,88	3,24	0,69
PEBA/GO-0.2	0,51	1,53	3,84	5,58	3,00	0,40	10,94	1,45
PEBA/GO-0.3	0,23	0,97	0,50	13,70	4,22	1,94	59,57	27,40
PEBA/rGO-0.1	0,53	0,74	1,00	1,70	0,28	0,74	0,65	1,70
PEBA/rGO-0.2	1,08	1,50	1,50	2,70	0,21	1,00	0,38	1,80
PEBA/rGO-0.3	0,80	1,98	3,52	12,70	2,48	0,56	15,88	3,61

Tablo 7.4 ’te hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde özellikle saf polimer matrisine eklenen GO partiküllerinin miktarı arttıkça CO_2 gazında önemli bir artış olduğu gözlemlenmektedir. H_2 ve CH_4 gazları miktarlarında azalışa rastlanırken, N_2 gazı miktarında ise büyük bir değişim olmadığı gösterilmektedir. Difüzyon katsayısı seçiciliklerine bakarsak PEBA matrisine eklenen GO partiküllerinin ağırlığı arttıkça özellikle CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 seçiciliklerinin çok büyük oralarda arttığı gösterilmektedir.

rGO partiküllerinin miktarı arttıkça H_2, CH_4 ve CO_2 gazında önemli bir artış olduğu gözlemlenmektedir. N_2 gazı miktarında ise %0.1 ve 0.2 GO konsantrasyonlarında azalışa rastlanırken %0.3 GO konsantrasyonunda saf PEBA membranına yakın bir sonuç gösterilmektedir. Difüzyon katsayısı seçiciliklerine bakarsak PEBA matrisine eklenen rGO partiküllerinin ağırlığı arttıkça genellikle seçiciliklerde azalış gösterilmektedir.

Tablo 7.5 PEBA/GO ve PEBA/rGO karışık matrisli membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Çözünürlük Katsayısı (S) ($x10^9 m^3(STP)/cm^3atm$)**				**Seçicilik, αS**			
	N_2	**H_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**
PEBA	10,02	7,74	18,59	222,57	0,77	0,42	22,21	11,97
PEBA/GO-0.1	1,55	4,63	1,27	2,14	2,99	3,65	1,38	1,69
PEBA/GO-0.2	1,43	6,77	0,67	7,46	4,73	10,10	5,22	11,13
PEBA/GO-0.3	2,54	10,10	4,94	2,60	3,98	2,04	1,02	0,53
PEBA/rGO-0.1	2,41	10,00	3,70	26,76	14,29	2,70	38,23	7,23
PEBA/rGO-0.2	1,29	6,40	2,70	16,90	3,20	2,37	8,45	6,26
PEBA/rGO-0.3	1,61	4,15	0,74	5,12	2,58	5,61	3,18	6,92

Tablo 7.5'te hesaplanan çözünürlük katsayısı değerleri incelendiğinde PEBA matrisine GO nanopartiküllerinin eklenmesi sonucu, H_2 ve CH_4 gazları çözünürlük katsayısını az ancak CO_2 gazının çözünürlük katsayısını önemli ölçüde düşürdüğü, N_2 gazının ise arttırdığı söylenebilir. Seçicilik değerlerinde ise GO ağırlığı arttıkça H_2/N_2 ile H_2/CH_4 seçiciliklerinin artarken, CO_2/N_2 ile CO_2/CH_4 seçiciliklerinin azaldığı gösterilmektedir.

7.2.2 PI/GO ve PI/rGO karışık matrisli membranlar

PI/GO ve PI/rGO membranlarının H_2, N_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik sonuçları Tablo 7.6'da verilmiştir. Membran kalınlıkları ortalama kalınlık 60-70 μm'dir.

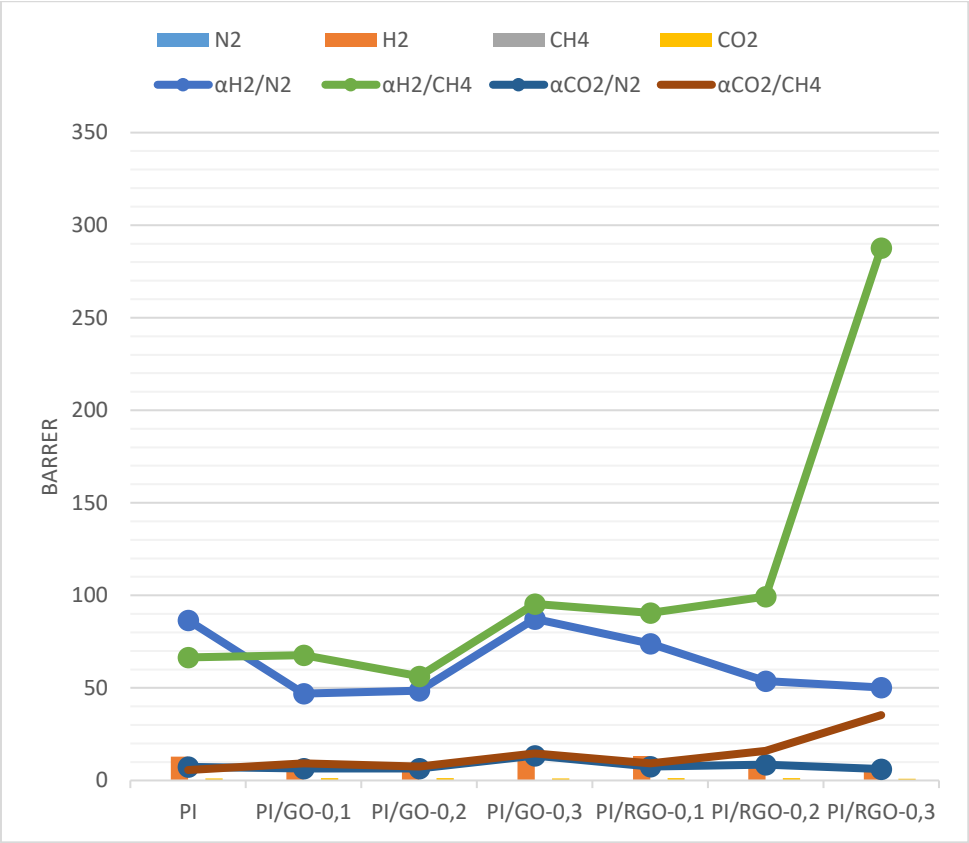
Tablo 7.6 PI/GO ve PI/rGO membranların N_2, H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve seçicilik değerleri

Membran	**Geçirgenlik (Barrer)**				**Seçicilik , α**			
	N_2	**H_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**
PI	0,15	12,90	0,19	1,10	86,47	66,45	7,34	5,64
PI/GO-0.	0,19	9,00	0,13	1,23	46,94	67,75	6,40	9,24
PI/GO-0.2	0,19	9,28	0,16	1,23	48,44	56,31	6,42	7,46
PI/GO-0.3	0,12	10,72	0,11	1,06	87,31	95,42	13,43	14,67
PI/rGO-0.1	0,18	13,25	0,15	1,36	73,88	90,54	7,60	9,31
PI/rGO-0.2	0,16	8,38	0,08	1,34	53,67	99,42	8,60	15,92
PI/rGO-0.3	0,15	7,35	0,03	0,90	50,26	287,67	6,17	35,31

Yapılan ölçümler incelendiğinde saf PI polimer matrisine eklenen GO nano kristallerinin H_2 geçirgenliğini önce düşürdüğü ağırlıkça yüzdesi arttıkça H_2 geçirgenlik değerinin arttığı ve N_2, CH_4, ve CO_2 geçirgenliğinde ise etki göstermediği gözlemlenmiştir. Gaz çiftlerinin seçicilik hesaplama sonuçları incelendiğinde %0.3'lik GO katkılı membranların Saf PI polimerine göre H_2/CH_4 ve seçiciliğinin yaklaşık% 30, CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri seçiciliğini sırasıyla yaklaşık %45 ve %62 arttırmıştır.

Saf PI polimer matrisine eklenen %0.1'lik rGO nano kristallerinin H_2 geçirgenliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Genel geçirgenlik sonuçları incelendiğinde rGO katkısının da GO nano kristallerine benzer olarak N_2 ve CO_2 gazları geçirgenliklerinde önemli değişimler göstermediği görülmüştür. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde bu durumun uyumlu olduğu görülür ve bu çalışmada küçük konsantrasyonlar ile bunu sağlamanın mümkün olduğu ortaya konulmuştur. rGO nano kristalinin katkı oranı arttıkça CH_4 geçirgenliğinin azaldığı ve $\alpha CO_2/N_2$

ideal seçiciliği artmıştır. Bu nedenle ağırlıkça %0.3 oranında rGO katkılı membranın seçicilik için en başarılı sonuçları sergilediği görülmüştür. CO_2/CH_4 gaz seçiciliği saf PI membran matrisine göre %84 arttırmıştır. İkinci sırada ise H_2/CH_4 seçiciliği %77 artmıştır. Saf PI, PI/GO ve PI/rGO karışık matrisli membranların geçirgenlik ve seçicilikleri Şekil 7.24'te grafik olarak sunulmuştur.



Şekil 7.24 PI, PI/GO ve PI/rGO karışık matrisli membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri

Tablo 7.7 PI/GO ve PI/rGO karışık matrisli membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri

Membran	Difüzyon Katsayısı (D) ($x10^{-9}$ cm^2/s)				Seçicilik, αD			
	N_2	H_2	CH_4	CO_2	H_2/N_2	H_2/CH_4	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
PI	0,31	1,18	0,16	0,34	3,81	7,38	1,10	2,13
PI/GO-0.1	1,33	3,92	0,32	0,28	2,95	12,25	0,21	0,88
PI/GO-0.2	1,43	1,76	0,33	0,38	1,23	5,33	0,27	1,15
PI/GO-0.3	0,21	12,30	0,14	0,40	58,57	87,86	1,90	2,86
PI/rGO-0.1	0,24	1,82	0,03	0,34	7,58	60,67	1,42	11,33
PI/rGO-0.2	0,84	1,16	0,18	1,11	1,38	6,44	1,32	6,17
PI/rGO-0.3	0,65	1,37	0,26	0,22	2,11	5,27	0,34	0,85

Tablo 7.7 ’de hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde özellikle saf polimer matrisine eklenen GO partiküllerinin miktarı arttıkça N_2 gazında önemli bir artış olduğu gözlemlenmektedir. H_2 ile CH_4 gazları miktarında %0.1 ve 0.2 GO konsantrasyonlarında artış gözlenirken %0.3 GO konsantrasyonlarında saf polimere yakın sonuçlar elde edilmiştir. CO_2 gazı miktarında ise büyük bir değişim olmadığı gösterilmektedir. Difüzyon katsayısı seçiciliklerine bakarsak PI matrisine eklenen GO partiküllerinin ağırlığı arttıkça özellikle H_2/N_2 ile H_2/CH_4 seçiciliklerinin çok büyük oralarda arttığı gösterilmektedir.

Saf PI polimerine eklenen rGO partikülleri %0.1 konsantrasyonunda eklendiğinde, H_2 ve CH_4 gazları miktarlarında azalma görülürken, N_2 ile CO_2 gazı miktarını önemli ölçüde bir değişim olmamıştır. rGO konsantrasyonu %0.3’e çıktığında ise gaz miktarlarında genel bir artışa rastlanmaktadır. Difüzyon katsayısı seçiciliklerine bakıldığında ise PI matrisine eklenen rGO partiküllerinin %0.1 konstrasyonunda en iyi H_2/CH_4 ideal seçiciliği verdiği gösterilmektedir.

Tablo 7.8 PI/GO ve PI/rGO karışık matrisli membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Çözünürlük Katsayısı (S) ($x10^9$ m^3(STP)/cm^3atm)**				**Seçicilik, α*S***			
	N_2	**H_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**
PI	0,43	11,30	0,92	3,04	26,28	12,28	7,07	3,30
PI/GO-0.1	0,44	2,15	0,59	3,60	4,89	3,64	8,18	6,10
PI/GO-0.2	0,13	5,28	0,50	3,20	40,62	10,56	24,62	6,40
PI/GO-0.3	0,59	0,75	0,28	4,12	1,27	2,68	6,98	14,71
PI/rGO-0.1	3,64	7,38	4,89	3,66	2,03	1,51	1,01	0,75
PI/rGO-0.2	0,18	7,00	0,60	1,14	38,89	11,67	6,33	1,90
PI/rGO-0.3	0,23	5,18	0,11	4,10	22,52	47,09	17,83	37,27

Tablo 7.8 ’de hesaplanan çözünürlük katsayısı değerleri incelendiğinde PEBA matrisine GO nano kristallerin eklenmesi sonucu, ideal seçicilik değerlerinde ise rGO ağırlığı arttıkça H_2/CH_4 , CO_2/N_2 ile CO_2/CH_4 seçiciliklerinin arttığı gösterilmektedir.

7.2.3 GO ve rGO katkılı PEBA/CuMOF karışık matrisli membranlar

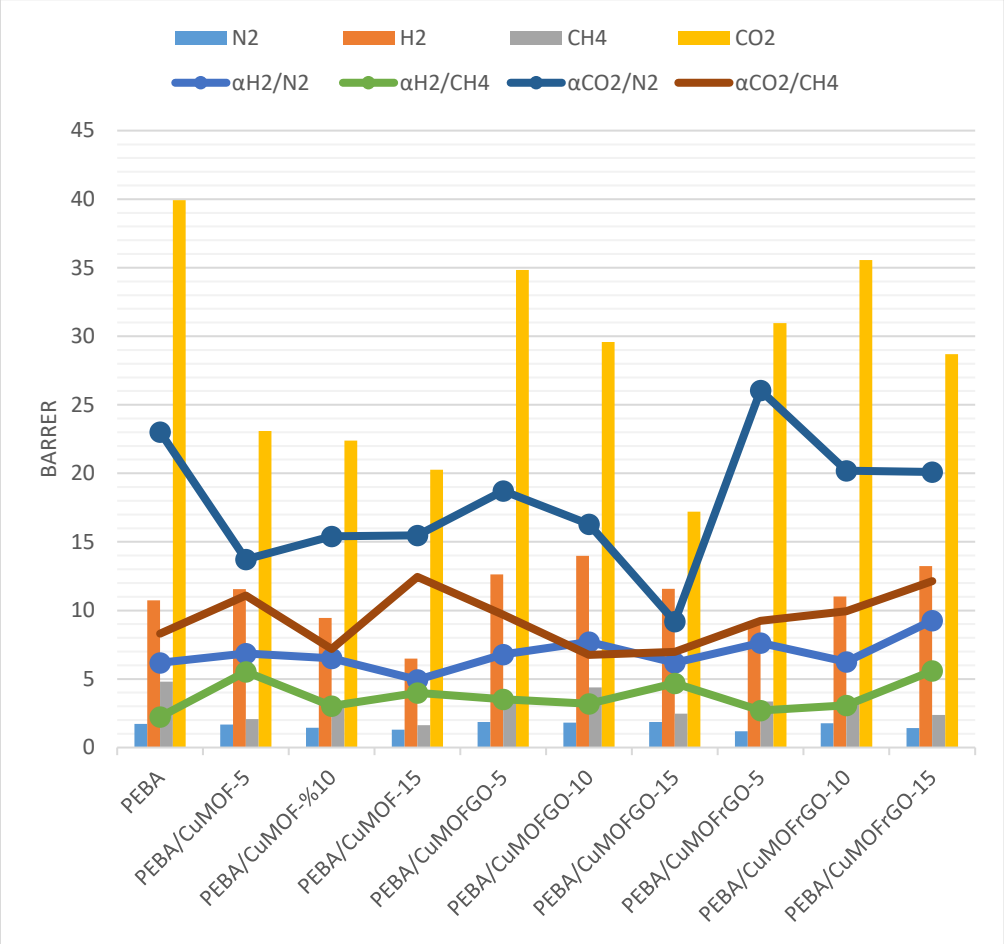
PEBA/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO membranlarının geçirgenlik katsayıları ve seçicilikleri Tablo 7.9'da verilmiştir.

Tablo 7.9 PEBA/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO membranların N_2, H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve seçicilik değerleri

Membran	Geçirgenlik (Barrer)				Seçicilik , α			
	N_2	H_2	CH_4	CO_2	H_2/N_2	H_2/CH_4	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
PEBA	1,73	10,74	4,80	39,92	6,19	2,24	23,02	8,32
PEBA/CuMOF-5	1,68	11,55	2,09	23,10	6,86	5,54	13,72	11,08
PEBA/CuMOF-10	1,45	9,46	3,12	22,39	6,51	3,03	15,41	7,18
PEBA/CuMOF-15	1,31	6,48	1,63	20,27	4,94	3,98	15,47	12,45
PEBA/CuMOF@GO-5	1,86	12,62	3,59	34,83	6,79	3,51	18,73	9,70
PEBA/CuMOF@GO-10	1,82	13,98	4,38	29,58	7,70	3,19	16,29	6,76
PEBA/CuMOF@GO-15	1,87	11,58	2,47	17,21	6,18	4,69	9,19	6,97
PEBA/CuMOF@rGO-5	1,19	9,07	3,35	30,96	7,63	2,71	26,05	9,25
PEBA/CuMOF@rGO-10	1,76	11,01	3,58	35,56	6,26	3,08	20,20	9,95
PEBA/CuMOF@rGO-15	1,43	13,23	2,37	28,69	9,26	5,59	20,10	12,13

Yapılan ölçümler incelendiğinde saf PEBA polimer matrisine eklenen CuMOF nano kristallerinin genel olarak geçirgenliği azalttığı görülürken, H_2/CH_4 ideal seçiciliği %43.7 ve CO_2/CH_4 ideal seçiciliği %33 artmıştır. CuMOF@GO nano kristallerinin polimer matrisine ilave edilmesi ile H_2 geçirgenliğini arttırırken CH_4 ve CO_2 geçirgenliğinde azalış gösterilmektedir. N_2 gaz geçirgenliğinde önemli bir değişim göstermemiştir. CuMOF@GO nano kristallerinin polimer matrisine ilave edilmesi ile ideal seçicilik değerleri genel olarak azalış sergilemiştir. CuMOF@rGO nano kristallerinin polimer matrisine ilave edilmesi ile CuMOF@GO nano kristaline benzer şekilde ile H_2 geçirgenliğini arttırırmış, CH_4 ve CO_2 geçirgenliğinde azalış görülürken N_2 gaz geçirgenliğinde önemli bir

değişim olmadığı görüşmüştür. PEBA/CuMOF@rGO-15 membranının saf polimere göre H_2 geçirgenliği %19 artmıştır. CuMOF@rGO-15 membranın saf polimer ile ideal seçicilikleri karşılaştırıldığı nano kristallerinin yüzdesi artışı ile H_2/N_2 gaz seçiciliği %33, H_2/CH_4 gaz seçiciliği %60 ve CO_2/CH_4 gaz seçiciliği %31 artmıştır. CO_2/N_2 gaz seçiciliği ise azalmıştır.



Şekil 7.25 PEBA, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri

Tablo 7.10 PEBA/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri

Membran	Difüzyon Katsayısı (D) ($x10^{-9}$ cm^2/s)				Seçicilik , αD			
	N_2	H_2	CH_4	CO_2	H_2/N_2	H_2/CH_4	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
PEBA	0,10	1,46	1,34	1,75	14,60	1,09	17,50	1,31
PEBA/CuMOF-5	0,66	1,69	0,71	1,59	2,56	2,40	2,41	2,26
PEBA/CuMOF-10	0,33	1,59	0,53	2,34	4,90	3,01	7,19	4,42
PEBA/CuMOF-15	1,13	1,46	0,80	1,24	1,29	1,82	1,09	1,55
PEBA/CuMOF@GO-5	0,38	4,69	0,52	1,38	12,25	8,96	3,61	2,64
PEBA/CuMOF@GO-10	0,61	4,40	1,40	3,96	7,16	3,13	6,44	2,82
PEBA/CuMOF@GO-15	0,74	0,89	0,90	2,30	1,21	0,99	3,11	2,55
PEBA/CuMOF@rGO-5	0,19	2,96	0,54	5,62	15,97	5,43	30,36	10,33
PEBA/CuMOF@rGO-10	3,91	1,01	0,25	0,08	0,26	4,10	0,02	0,34
PEBA/CuMOF@rGO-15	2,41	11,89	0,25	1,55	4,93	46,79	0,64	6,09

Tablo 7.10 ’da hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde özellikle saf polimer matrisine eklenen CuMOF-10 nano kristallerinin miktarı arttıkça H_2, N_2 ve CO_2 gazları miktarı artarken CH_4 miktarında azalış göstermektedir. Difüzyon katsayısı seçiciliklerine bakarsak PEBA matrisine eklenen CuMOF-10 partiküllerinin ağırlığı arttıkça özellikle H_2/N_2 ideal seçiciliği azalmış ve H_2/CH_4 seçiciliği ise %64 artmıştır. CO_2 gazı için benzer şekilde CO_2/N_2 ideal seçiciliği azalmış ve CO_2/CH_4 seçiciliği ise %70 artmıştır. PEBA matrisine eklenen CuMOF@GO partiküllerinin genel olarak gaz miktarlarını azalttığı gösterilmektedir. İdeal seçicilik değerlerine bakıldığında yine saf polimer matrisine göre azalış gösterilmektedir. Saf polimer matrisine eklenen CuMOF@rGO nano kristallerinin miktarı arttıkça H_2 ve N_2 gazları miktarı önemli ölçüde artmıştır. İdeal seçicilik değerleri incelendiğinde %5 nanopartikül miktarında saf polimere göre

H_2/CH_4 seçiciliği %80 ve CO_2/CH_4 seçiciliği %87 artmıştır. %15 nano kristallerinin miktarında saf polimere göre H_2/CH_4 seçiciliği %97 ve CO_2/CH_4 seçiciliği %79 artmıştır.

Tablo 7.11 PEBA/CuMOF, PEBA/CuMOF@GO ve PEBA/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Çözünürlük Katsayısı (S) ($x10^9$ m^3(STP)/cm^3atm)**				**Seçicilik , αS**			
	N_2	**H_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**
PEBA	10,02	7,74	18,59	222,57	0,77	0,42	22,21	11,97
PEBA/CuMOF-5	2,48	7,28	3,22	14,25	2,94	2,26	5,75	4,42
PEBA/CuMOF-10	4,14	5,66	5,25	13,10	1,37	1,08	3,16	2,50
PEBA/CuMOF-15	1,21	0,94	2,21	16,40	0,78	0,42	13,59	7,41
PEBA/CuMOF@GO-5	4,85	2,63	6,85	25,13	0,54	0,38	5,18	3,67
PEBA/CuMOF@GO-10	2,96	3,60	3,47	7,75	1,22	1,04	2,62	2,23
PEBA/CuMOF@GO-15	2,24	11,30	2,76	7,49	5,04	4,10	3,34	2,72
PEBA/CuMOF@rGO-5	6,10	3,07	5,01	5,51	0,50	0,61	0,90	1,10
PEBA/CuMOF@rGO-10	0,33	10,09	15,48	275,8	31,1	0,65	848,6	17,82
PEBA/CuMOF@rGO-15	0,50	1,26	7,94	18,6	2,50	0,16	36,88	2,34

Tablo 7.11'de hesaplanan çözünürlük katsayısı değerleri incelendiğinde PEBA matrisine özellikle özelikle %10 ağırlığında CuMOF@rGO nanopartiküllerinin eklenmesi sonucu, CO_2 gazının çözünürlük katsayısını önemli ölçüde artığı söylenebilir. %10 ağırlığında CuMOF@rGO için ideal seçiciliğe bakıldığında CO_2/N_2 değerinin saf polimere göre %97 arttığı gösterilmektedir.

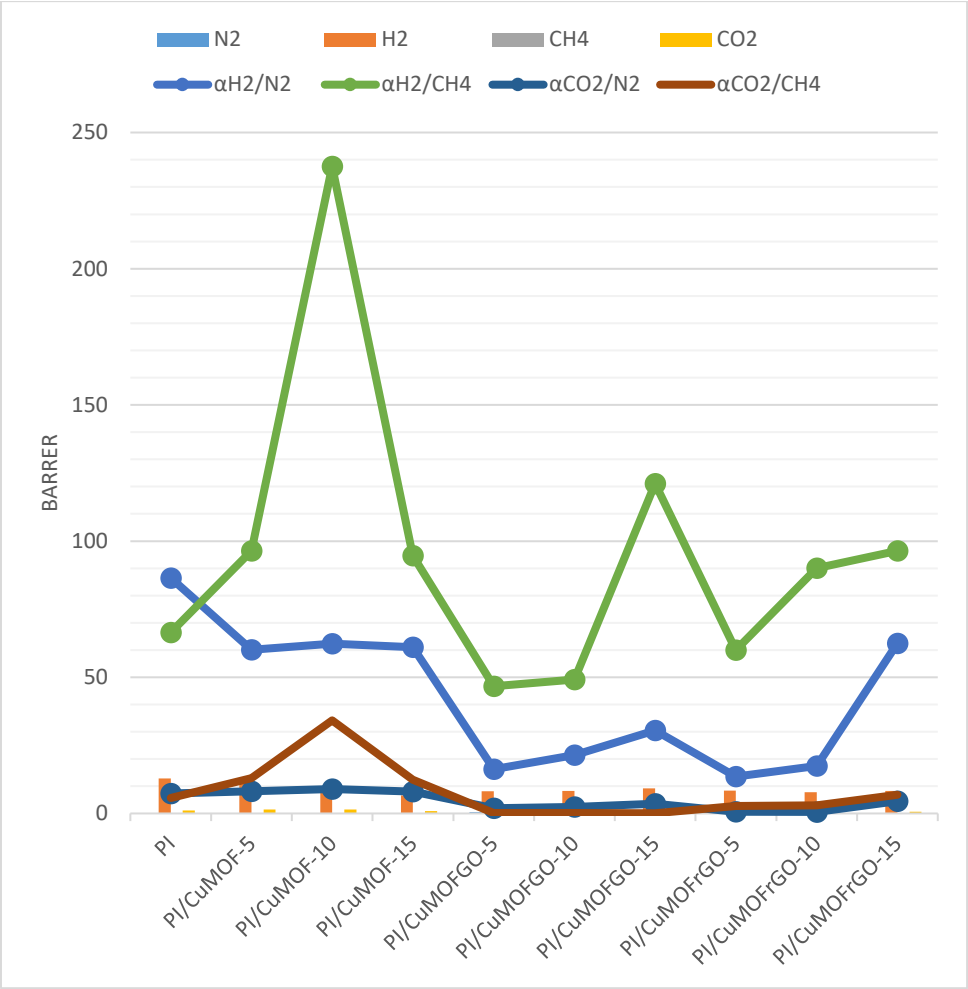
7.2.4 GO ve rGO katkılı PI/CuMOF karışık matrisli membranlar

PI membranlarına eklenen CuMOF, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO nonokristalleri ile H_2, N_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik sonuçları Tablo 7.12'de verilmiştir.

Tablo 7.12 PI/CuMOF, PI/CuMOF@GO ve PI/CuMOF@rGO membranların N_2, H_2, CH_4 ve CO_2 gazları için geçirgenlik katsayıları ve seçicilik değerleri

Membran	**Geçirgenlik (Barrer)**				**Seçicilik , α**			
	N_2	**H_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**
PI	0,15	12,90	0,19	1,10	86,47	66,45	7,34	5,64
PI/CuMOF-5	0,18	10,93	0,11	1,47	60,14	96,37	8,09	12,97
PI/CuMOF-10	0,16	10,02	0,04	1,44	62,28	237,54	8,96	34,17
PI/CuMOF-15	0,11	6,64	0,07	0,87	61,00	94,66	8,01	12,42
PI/CuMOF@GO-5	0,50	8,17	0,17	0,94	16,26	46,71	1,88	0,19
PI/CuMOF@GO-10	0,38	8,23	0,17	0,91	21,44	49,16	2,38	0,18
PI/CuMOF@GO-15	0,30	9,26	0,08	1,10	30,54	121,07	3,62	0,07
PI/CuMOF@rGO-5	0,62	8,33	0,14	0,38	13,54	60,03	0,61	2,70
PI/CuMOF@rGO-10	0,45	7,76	0,09	0,25	17,40	90,10	0,57	2,95
PI/CuMOF@rGO-15	0,13	8,29	0,09	0,59	62,43	96,41	4,47	6,91

Yapılan ölçümler incelendiğinde saf PI polimer matrisine eklenen CuMOF nano kristallerinin genel olarak geçirgenliği azalttığı görülürken, %10 dolgu maddesi miktarında H_2/CH_4 ideal seçiciliği %72 ve CO_2/CH_4 ideal seçiciliği %83 artmıştır. CuMOF@GO nano kristallerinin polimer matrisine ilave edilmesi ile H_2 ve CH_4 geçirgenliği azalış gösterilmektedir. %15 dolgu maddesi miktarında H_2/CH_4 ideal seçiciliği %45 artarken incelenen diğer seçicilik değerlerinin azaldığı görülmüştür. CuMOF@rGO nano kristallerinin polimer matrisine ilave edilmesi ile geçirgenlik değerleri genel olarak azalış sergilemiştir. CuMOF@rGO-15 membranın saf polimer ile ideal seçicilikleri karşılaştırıldığı H_2/N_2 gaz seçiciliği %31 artmıştır.



Şekil 7.26 PI, PI/CuMOF@GO ve PI/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların seçicilik ve geçirgenlik değerleri

Tablo 7.13 PI, PI/CuMOF, PI/CuMOF@GO ve PI/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri

Membran	Difüzyon Katsayısı (D) ($x10^{-9}$ cm^2/s)				Seçicilik , αD			
	N_2	H_2	CH_4	CO_2	H_2/N_2	H_2/CH_4	CO_2/N_2	CO_2/CH_4
PI	0,31	1,18	0,16	0,34	3,81	7,38	1,10	2,13
PI/CuMOF-5	1,07	1,14	1,64	0,60	1,06	0,69	0,57	0,37
PI/CuMOF-10	0,23	3,24	0,01	0,74	14,02	404,75	3,20	92,50
PI/CuMOF-15	1,05	2,02	0,19	0,45	1,92	10,91	0,43	2,42
PI/CuMOF@GO-5	5,29	0,64	1,25	0,57	0,12	0,52	0,11	0,46
PI/CuMOF@GO-10	2,14	2,45	2,30	0,67	1,14	1,06	0,31	0,29
PI/CuMOF@GO-15	1,98	2,10	4,66	0,27	1,06	0,45	0,14	0,06
PI/CuMOF@rGO-5	0,46	1,87	0,30	0,18	4,10	6,17	0,40	0,60
PI/CuMOF@rGO-10	0,79	1,24	0,82	0,10	1,57	1,52	0,13	0,12
PI/CuMOF@rGO-15	0,22	1,48	0,06	0,03	6,74	24,60	0,14	0,52

Tablo 7.13 ’te hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri incelendiğinde özellikle saf polimer matrisine eklenen CuMOF nano kristallerinin miktarı arttıkça H_2, N_2 ve CO_2 gazları miktarlarında önemli bir değişim görülmemiştir. Difüzyon katsayısı seçiciliklerine bakarsak PI matrisine eklenen CuMOF-10% partiküllerinin ağırlığı arttıkça özellikle H_2/CH_4 ve H_2/CO_2 seçicilikleri yaklaşık 98% artmıştır. Saf polimer matrisine eklenen CuMOF@GO nano kristallerinin miktarı arttıkça H_2 ve N_2 gazları miktarı artmıştır ancak ideal seçiciliklerinde önemli bir değişim görülmemiştir. Saf polimer matrisine eklenen CuMOF@rGO nano kristallerinin miktarı arttıkça membranların difüzyon katsayılarında genel olarak azalma görülür. İdeal seçicilik değerleri incelendiğinde ise %15 nano kristallerinin miktarında saf polimere göre H_2/CH_4 seçiciliği %70 artmıştır.

Tablo 7.14 PI/CuMOF, PI/CuMOF@GO ve PI/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Çözünürlük Katsayısı (S) ($x10^9 m^3$(STP)/cm3atm)**				**Seçicilik , *αS***			
	N_2	**H_2**	**CH_4**	**CO_2**	**H_2/N_2**	**H_2/CH_4**	**CO_2/N_2**	**CO_2/CH_4**
PI	0,43	11,30	0,92	3,04	26,28	12,28	7,07	3,30
PI/CuMOF-5	1,06	9,44	0,11	2,62	8,87	83,50	2,46	23,17
PI/CuMOF-10	0,94	2,05	5,51	2,14	2,18	0,37	2,28	0,39
PI/CuMOF-15	0,11	3,29	0,38	1,94	29,12	8,68	17,14	5,11
PI/CuMOF@GO-5	0,09	13,51	0,13	1,93	158,96	105,56	22,65	15,04
PI/CuMOF@GO-10	0,15	3,63	0,09	5,48	24,34	40,29	36,78	60,89
PI/CuMOF@GO-15	0,78	0,44	0,02	3,79	0,55	27,19	4,83	236,56
PI/CuMOF@rGO-5	1,35	4,77	0,46	1,99	3,54	10,43	1,47	4,35
PI/CuMOF@rGO-10	0,33	5,79	0,19	5,73	17,54	30,46	17,37	30,17
PI/CuMOF@rGO-15	1,19	6,03	1,42	19,28	5,06	4,24	16,19	13,57

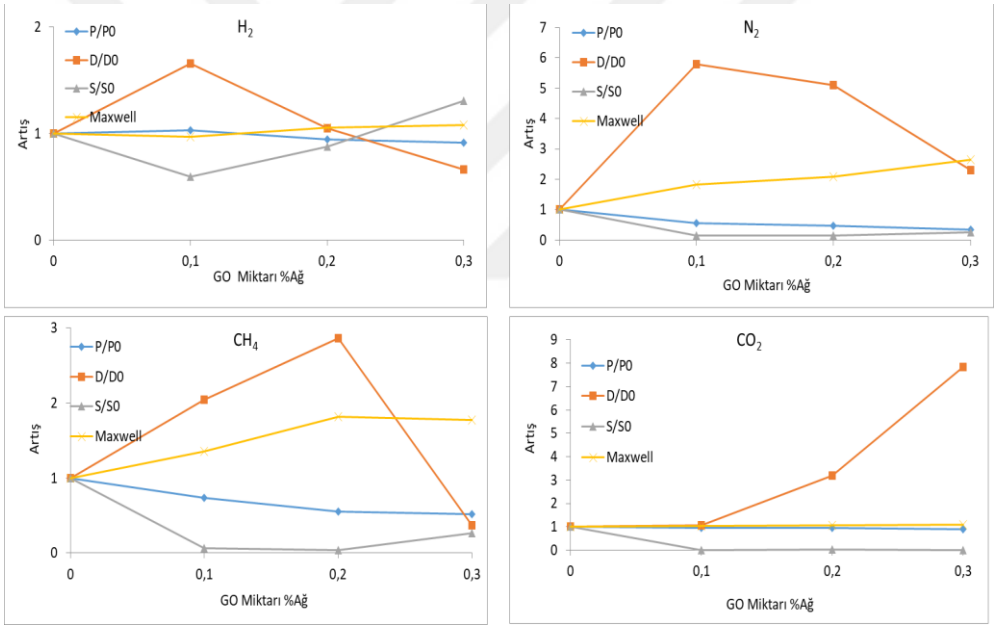
Tablo 7.14'te hesaplanan çözünürlük katsayısı değerleri incelendiğinde PEBA matrisine CuMOF nanopartiküllerinin eklenmesi sonucu genel olarak değerlerin azaldığı görülmüştür. %5 ağırlığında CuMOF nano kristale sahip membran için ideal seçiciliğe bakıldığında H_2/CH_4 ideal seçiciliği %85 ve CO_2/CH_4 ideal seçiciliği ise %86 artmıştır. %15 ağırlığında CuMOF nano kristale sahip membran için ideal seçiciliğe bakıldığında CO_2/N_2 ideal seçiciliği %59 artmıştır. PEBA matrisine %5 ağırlığında CuMOF@GO nano kristali eklenmesi ile H_2 çözünürlük katsayısı artmıştır. Membranın ideal seçiciliği saf polimer ile karşılaştırıldığında H_2/N_2 ideal seçiciliği %83, H_2/CH_4 ideal seçiciliği %88 ve CO_2/N_2 ideal seçiciliği %69 artmıştır. En iyi CO_2/CH_4 ideal seçiciliği PI/CuMOF@GO-15 membranına aittir ve saf polimere göre kıyaslandığında ideal çözünürlük katsayısı seçiciliği yaklaşık %99 arttırmıştır.

7.3 Karışık Matrisli Membranların Gaz geçirgenlik Özelliklerinin Maxwell Modeline Uygunluğunun İncelenmesi

PEBA ve PI karışık matrisli membranlarının rölatif geçirgenliklerinin, difüzyon katsayılarının ve çözünürlük katsayılarının membran artan GO, rGO, CuMOF, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO miktarlarına göre değişimleri Maxwell modeline göre hesaplanmıştır.

7.3.1 PEBA/GO membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/GO karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan GO miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.27'de gösterilmektedir.

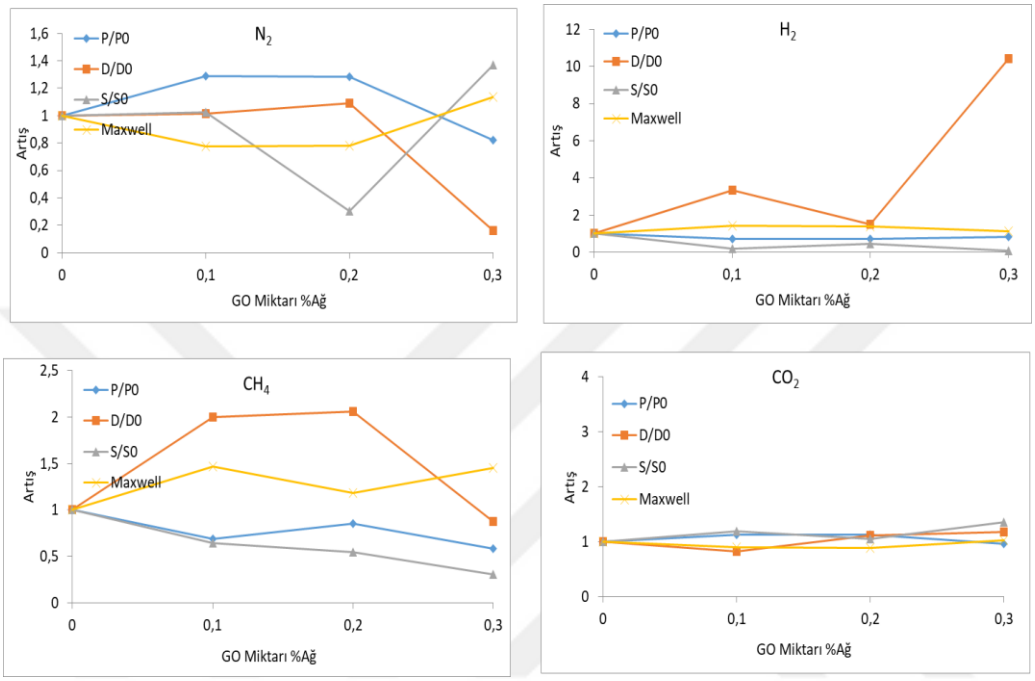


Şekil 7.27 PEBA/GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan hidrojen, azot ve metan gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, çözünürlük katsayısı ve difüzyon katsayısı doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu olmadığı görülürken karbondioksit gazı için çözünürlük katsayısı doğrusu Maxwell doğrusu ile uyumlu olduğu görülmektedir.

7.3.2 PI/GO membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/GO karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan GO miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.28'de gösterilmektedir.

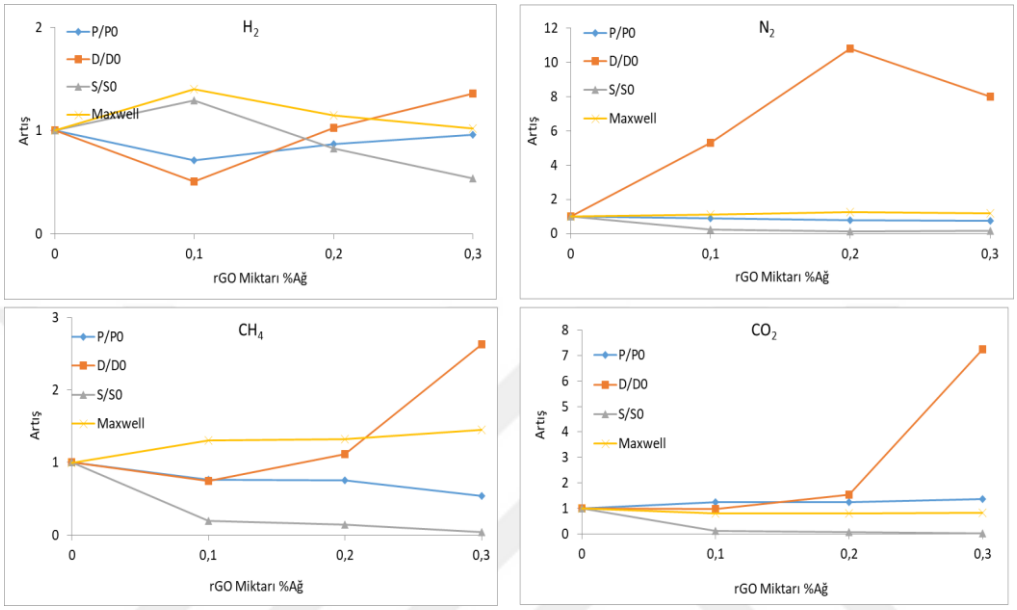


Şekil 7.28 PI/GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan azot ve metan gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile uyumlu değildir. Hidrojen gazı için geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayıları doğruları Maxwell doğrusu ile uyumludur, difüzyon katsayısı doğrusu ise sadece %0.2 katkı ağırlığında Maxwell doğrusu ile uyumlanmaktadır. Karbondioksit gazı için elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayıları Maxwell doğrusu ile uyumlu olduğu görülmektedir.

7.3.3 PEBA/rGO membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/rGO karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan rGO miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.29'da gösterilmektedir.

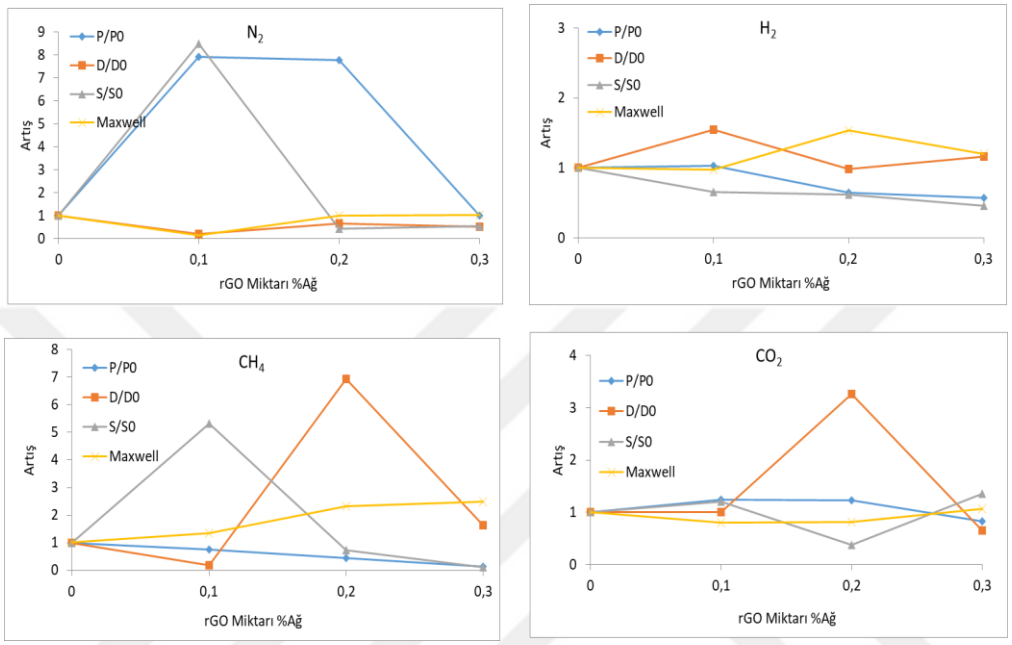


Şekil 7.29 PEBA/rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan hidrojen ve azot gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile uyumlu değildir. Hidrojen gazı için geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayıları doğruları Maxwell doğrusu ile uyumludur, difüzyon katsayısı doğrusu ise sapma göstermektedir. Karbondioksit gazı için elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayıları Maxwell doğrusu ile uyumlu iken, difüzyon katsayısı doğrusunun Maxwell doğrusu ile uyumlu olmadığı görülmektedir.

7.3.4 PI/rGO membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/rGO karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan rGO miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.30'da gösterilmektedir.

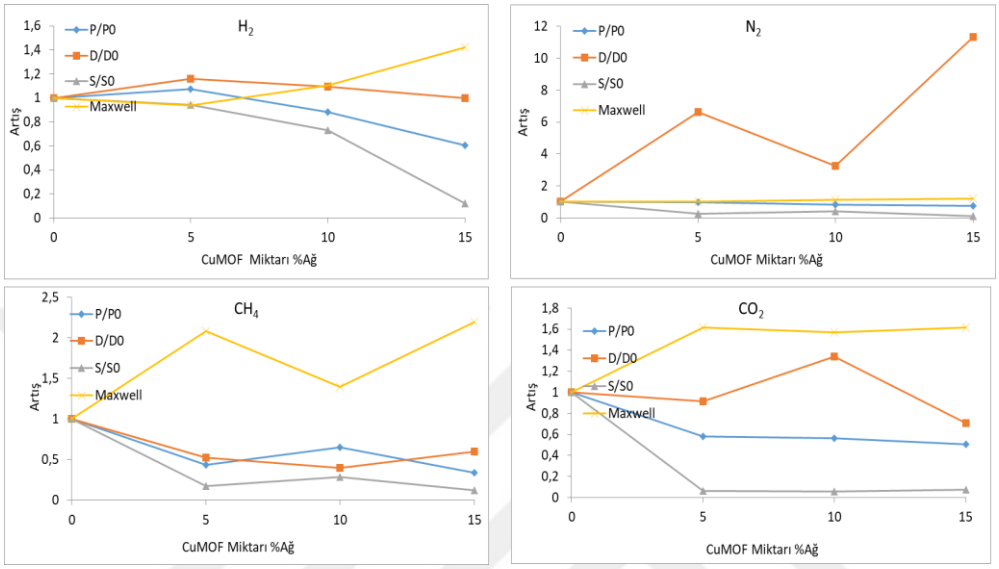


Şekil 7.30 PI/rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan hidrojen, metan ve karbondioksit gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayıları doğrularının Maxwell doğrusu ile uyumlu olmadığı görülür. Membranlardan azot gazı geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayıları doğrularının Maxwell doğrusu ile uyumludur, çözünürlük katsayıları ile uyumu ise %0.2 ve 0.3 dolgu aralığında görülmektedir.

7.3.5 PEBA/CuMOF membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/CuMOF karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.31'de gösterilmektedir.

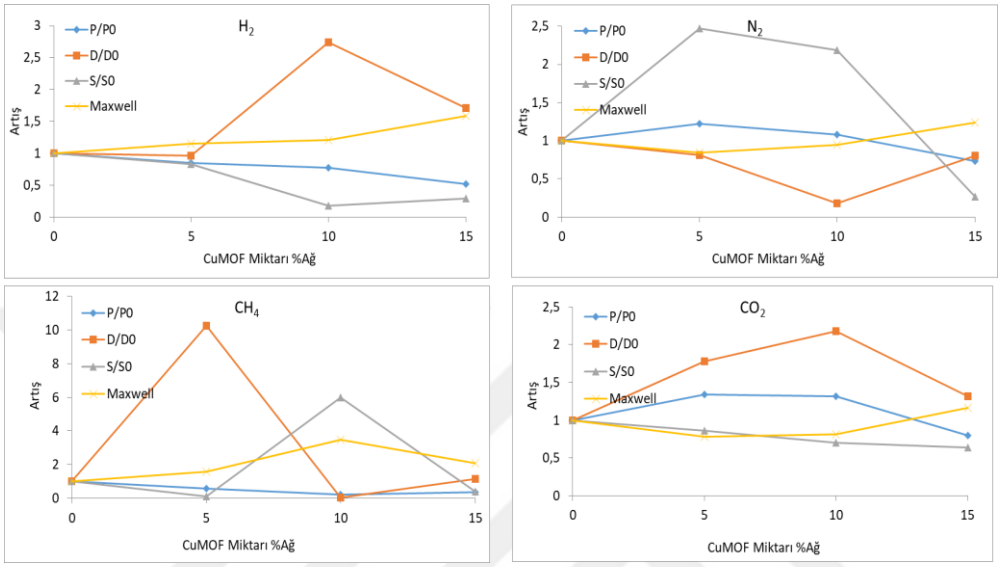


Şekil 7.31 PEBA/CuMOF membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan metan ve karbondioksit gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayıları doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu olmadığı görülmektedir. Azot gazı için geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayısı doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu iken difüzyon katsayısı doğrusu Maxwell doğrusu ile uyumlu değildir. Hidrojen gazı için, ağırlıkça %5 CuMOF katkılı membranlarda çözünürlük katsayısı doğrusu Maxwell doğrusu ile uyumlu iken ağırlıkça %10 CuMOF katkılı membranlarda difüzyon katsayısı doğrusu Maxwell doğrusu ile uyumludur.

7.3.6 PI/CuMOF membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/CuMOF karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.32'de gösterilmektedir.

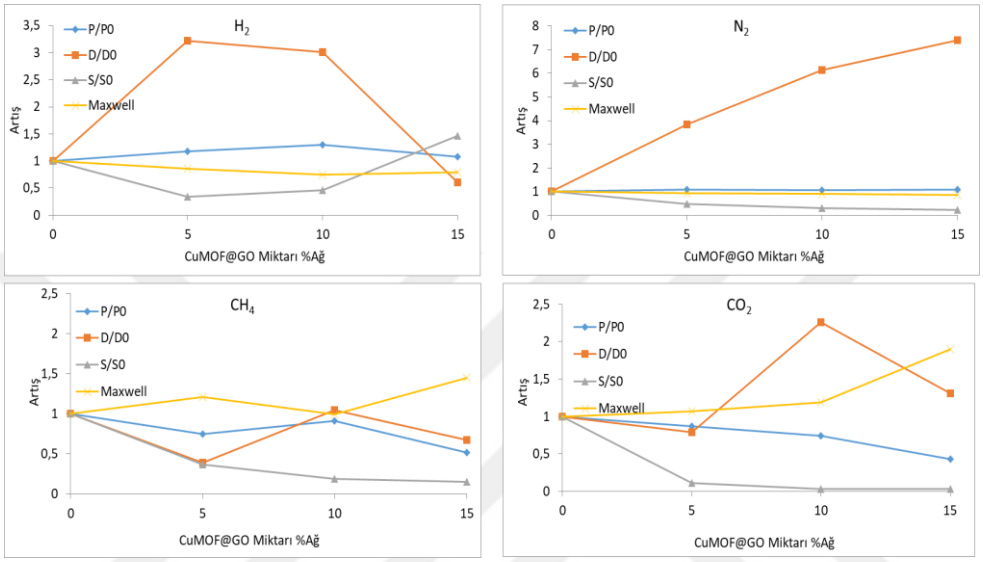


Şekil 7.32 PI/CuMOF membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan hidrojen, azot, metan ve karbondioksit gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayıları doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu olmadığı görülmektedir.

7.3.7 PEBA/CuMOF@GO membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/CuMOF@GO karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF@GO miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.33'te gösterilmektedir.

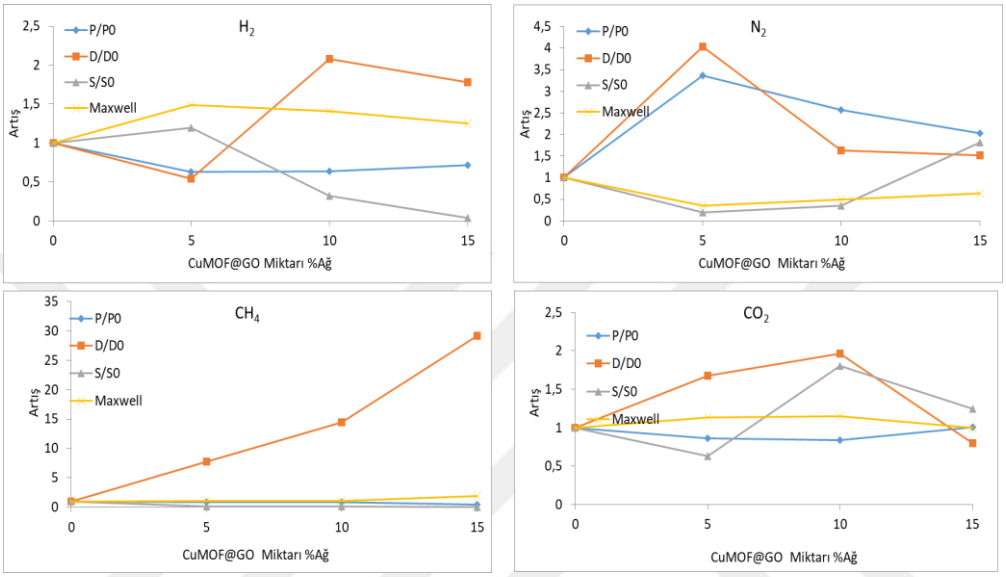


Şekil 7.33 PEBA/CuMOF@GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan hidrojen, metan ve karbondioksit gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayıları doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu olmadığı görülmektedir. Azot gazı için geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayısı doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu iken difüzyon katsayısı doğrusu Maxwell doğrusu ile uyumlu değildir.

7.3.8 PI/CuMOF@GO membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/CuMOF@GO karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF@GO miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.34'te gösterilmektedir.

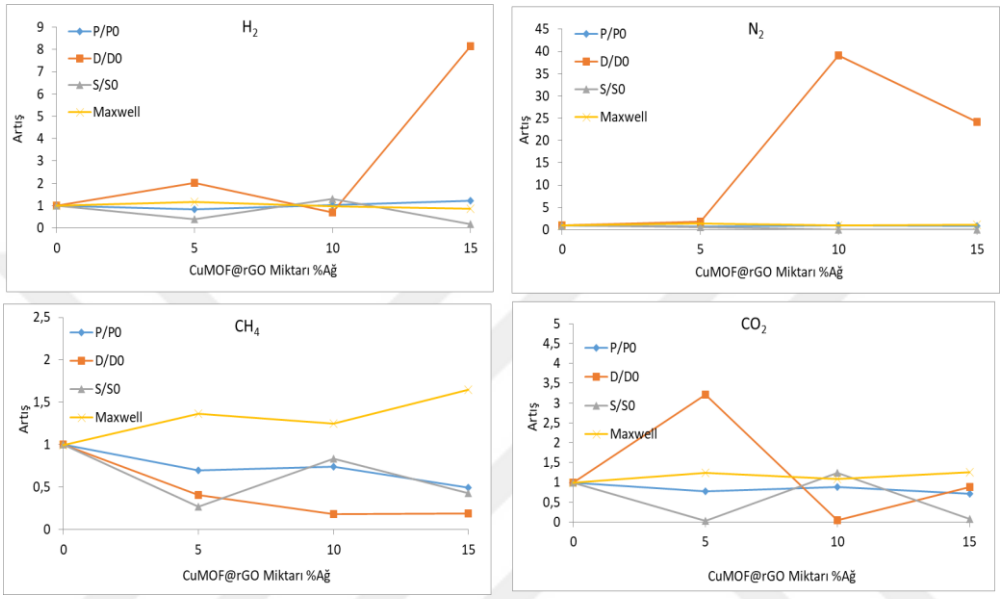


Şekil 7.34 PI/CuMOF@GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan hidrojen, azot ve karbondioksit gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayıları doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu olmadığı görülmektedir. Metan gazı için geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayısı doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu iken difüzyon katsayısı doğrusu Maxwell doğrusu ile uyumlu değildir.

7.3.9 PEBA/CuMOF@rGO membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF@rGO miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.35'te gösterilmektedir.

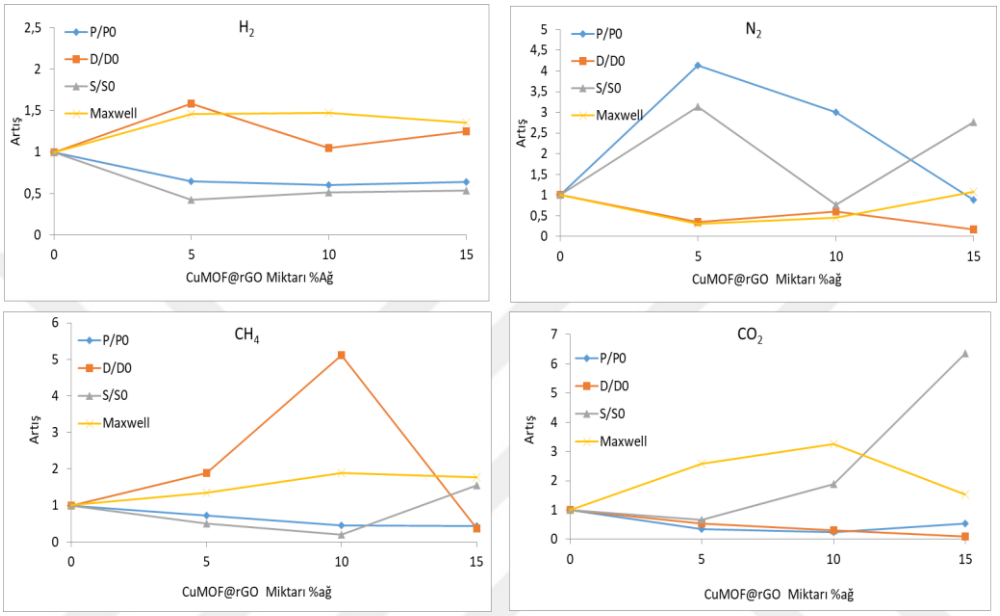


Şekil 7.35 PEBA/CuMOF@rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan hidrojen ve azot gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayısı doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu iken difüzyon katsayısı doğrusu Maxwell doğrusu ile uyumlu değildir. Metan ve karbondioksit gazları için değerlerin Maxwell doğrusu ile uyumlu olmadığı görülmektedir.

7.3.10 PI/CuMOF@rGO membranların Maxwell modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF@rGO miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.36'da gösterilmektedir.



Şekil 7.36 PI/CuMOF@rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

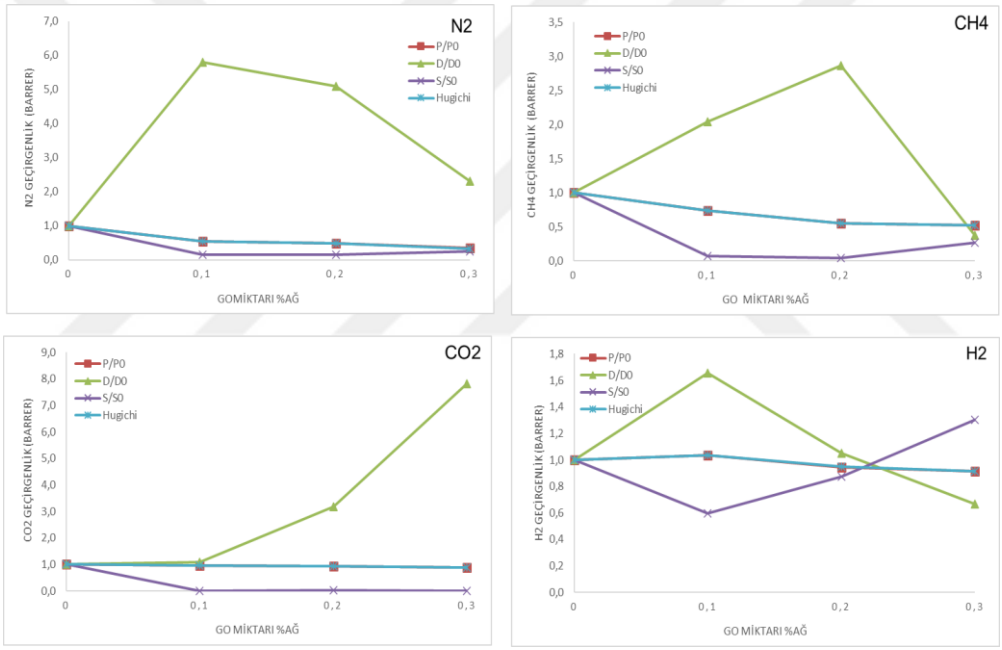
Membranlardan hidrojen, azot, metan ve karbondioksit gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayıları doğruları Maxwell doğrusu ile uyumlu olmadığı görülmektedir.

7.4 Karışık Matrisli Membranların Gaz geçirgenlik Özelliklerinin Higuchi Modeline Uygunluğunun İncelenmesi

PEBA ve PI karışık matrisli membranlarının geçirgenliklerinin, difüzyon katsayılarının ve çözünürlük katsayılarının membran artan GO, rGO ve CuMOF miktarlarına göre değişimleri Higuchi modeline göre hesaplanmıştır.

7.4.1 PEBA/GO membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/GO karışık matrisli membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan GO miktarına göre değişiminin Higuchi model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.37'de gösterilmektedir.

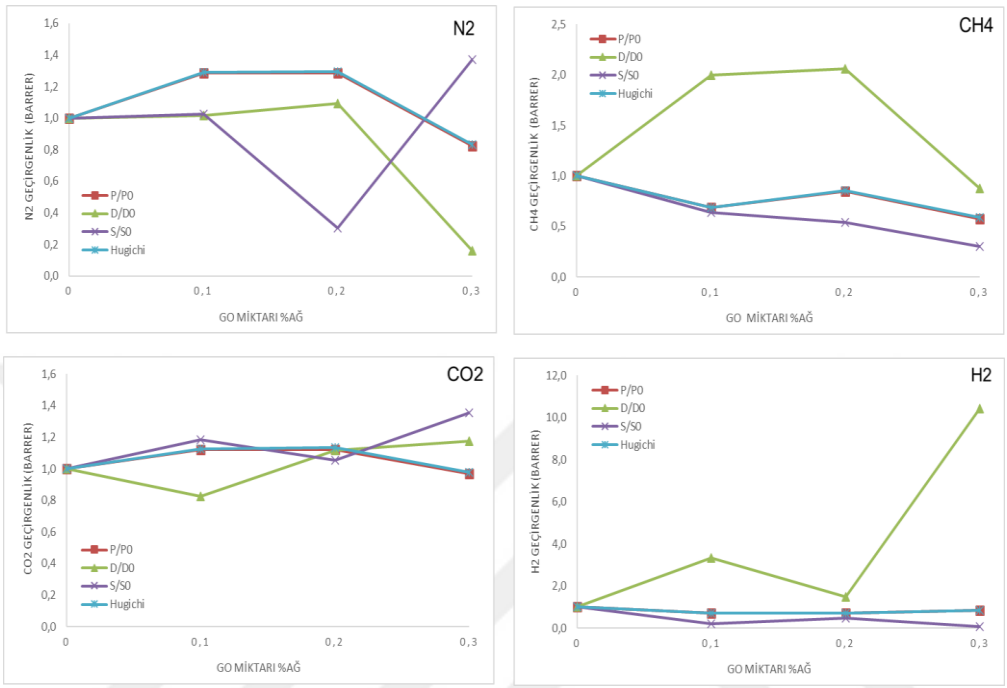


Şekil 7.37 PEBA/GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan azot, metan, karbondioksit ve hidrojen gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

7.4.2 PI/GO membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/GO karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan GO miktarına göre değişiminin Higuchi model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.38'de gösterilmektedir.

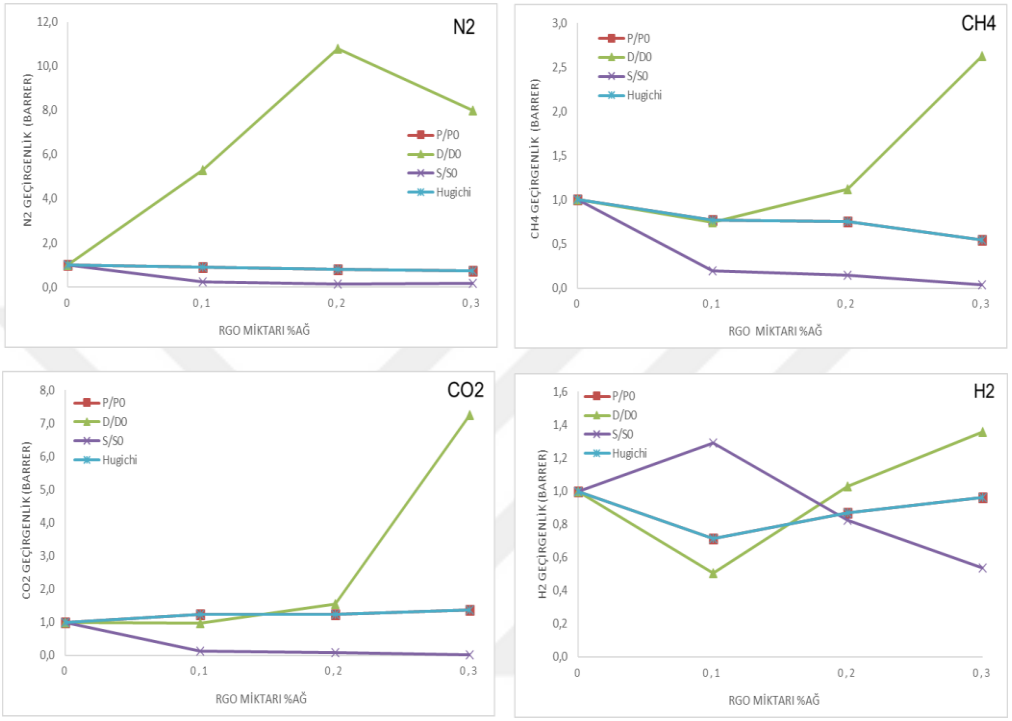


Şekil 7.38 PI/GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan azot, metan, karbondioksit ve hidrojen gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

7.4.3 PEBA/rGO membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/rGO karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan rGO miktarına göre değişiminin Higuchi model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.39'da gösterilmektedir.

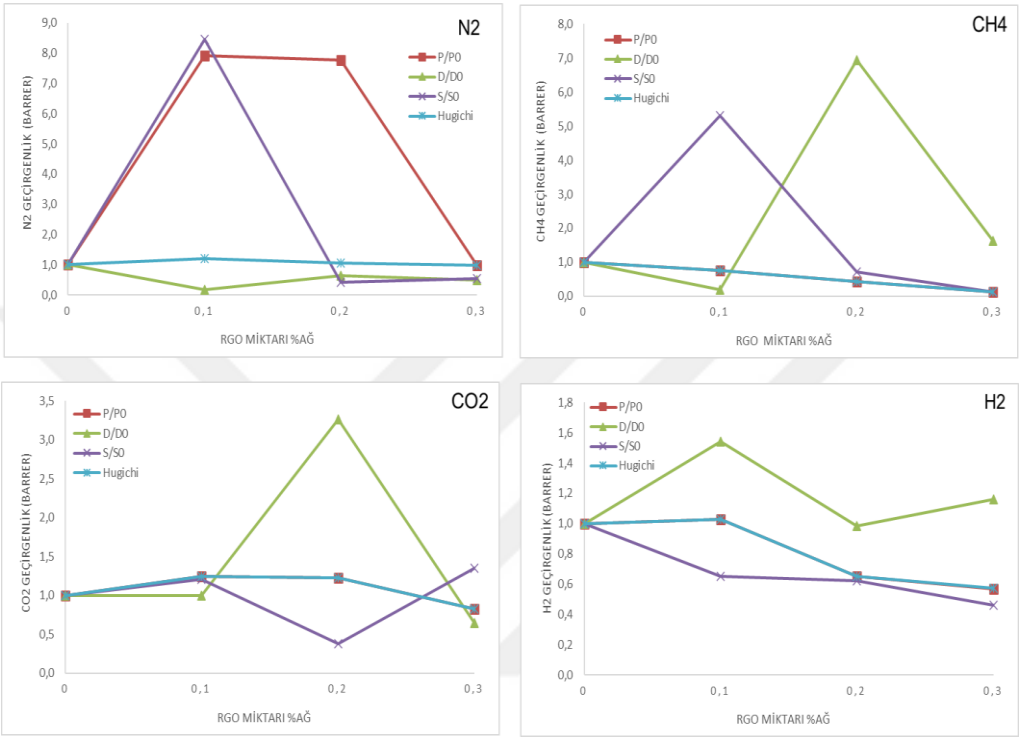


Şekil 7.39 PEBA/rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan azot, metan, karbondioksit ve hidrojen gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

7.4.4 PI/rGO membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/rGO karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan rGO miktarına göre değişiminin Higuchi model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.40'ta gösterilmektedir.

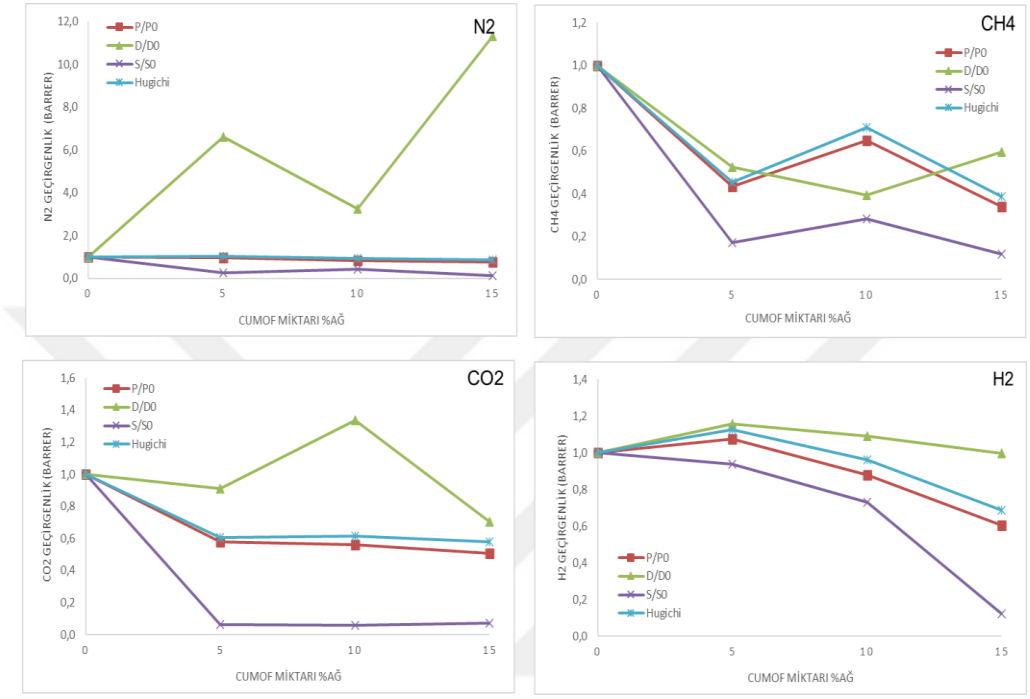


Şekil 7.40 PI/rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan metan, karbondioksit ve hidrojen gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir. Azot gazı için değerler, Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

7.4.5 PEBA/CuMOF membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/CuMOF karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF miktarına göre değişiminin Higuchi model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.41 'de gösterilmektedir.

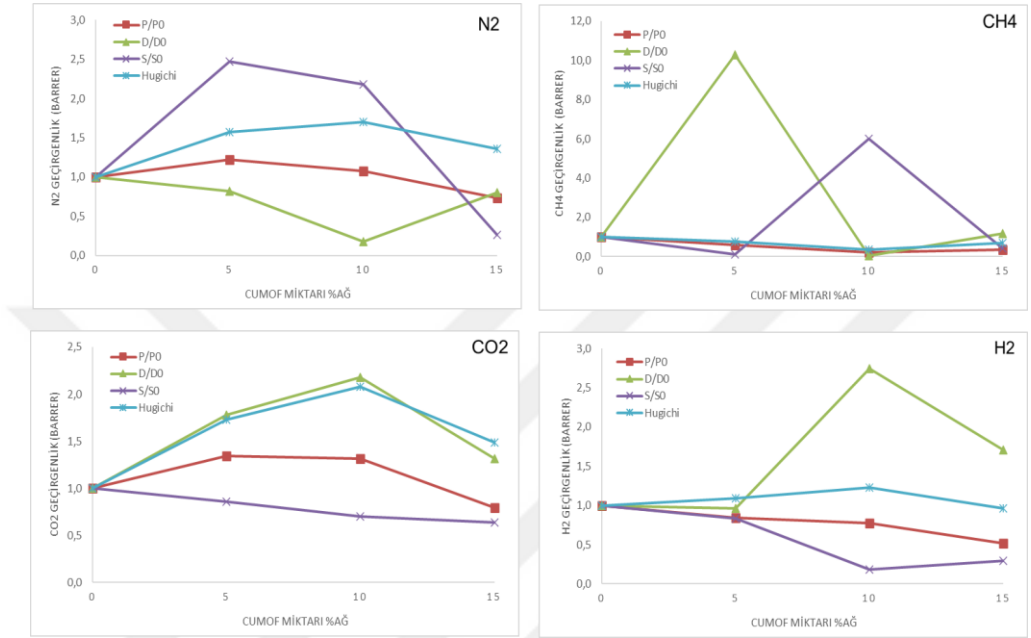


Şekil 7.41 PEBA/CuMOF membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan azot gazı geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir. Membranlardan metan, karbondioksit ve hidrojen gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon katsayısı doğrusu Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

7.4.6 PI/CuMOF membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/CuMOF karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF miktarına göre değişiminin Higuchi model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.42'de gösterilmektedir.

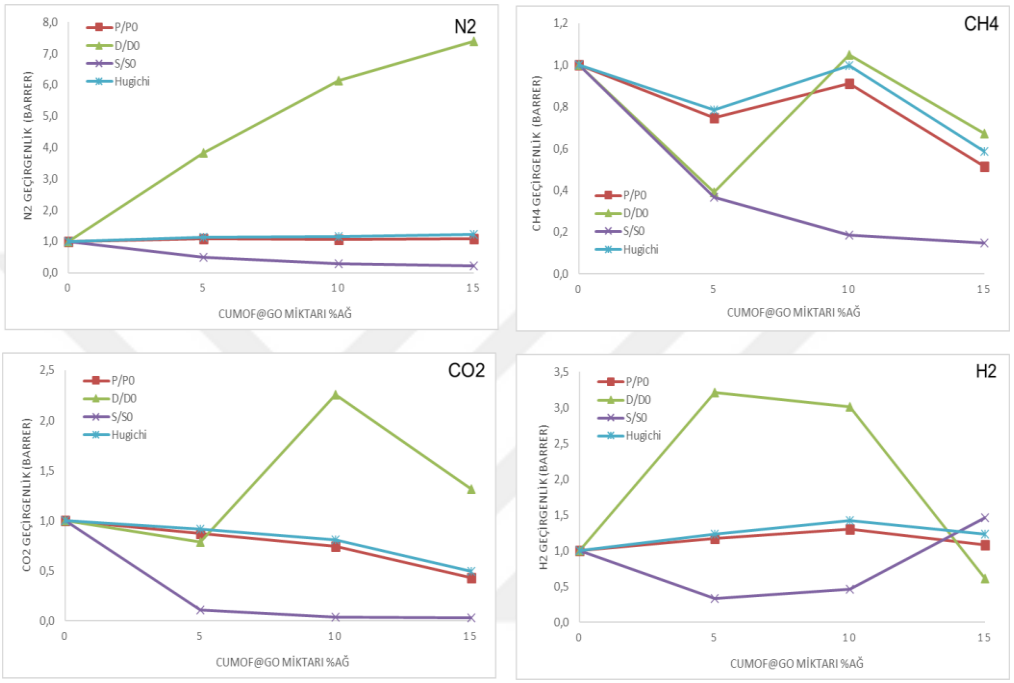


Şekil 7.42 PI/CuMOF membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan metan gazı geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir. Membranlardan karbondioksit gazı geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında difüzyon katsayısı Higuchi doğrusu ile uyumlu iken gerçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir. Membranlardan azot, karbondioksit ve hidrojen gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon katsayısı doğrusu Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

7.4.7 PEBA/CuMOF@GO membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/CuMOF@GO karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF@GO miktarına göre değişiminin Higuchi model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.43'te gösterilmektedir.

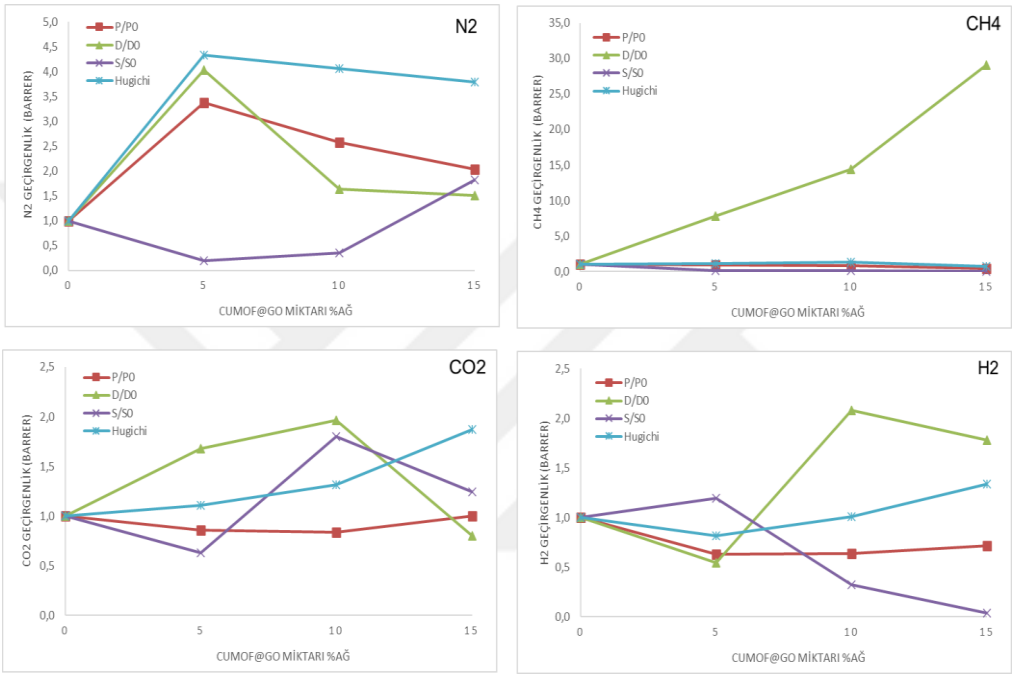


Şekil 7.43 PEBA/CuMOF@GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan azot, karbondioksit ve hidrojen gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir. Membranlardan metan ve karbondioksit gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

7.4.8 PI/CuMOF@GO membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/CuMOF@GO karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF@GO miktarına göre değişiminin Higuchi model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.44'te gösterilmektedir.

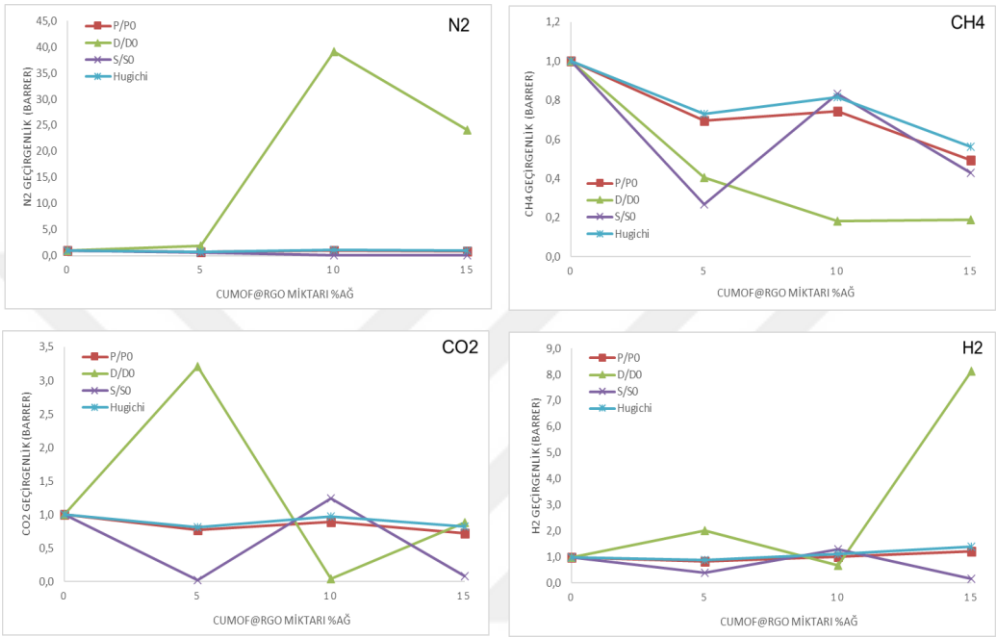


Şekil 7.44 PI/CuMOF@GO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan metan gazı geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir. Membranlardan azot, karbondioksit ve hidrojen gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

7.4.9 PEBA/CuMOF@rGO membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PEBA/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF@rGO miktarına göre değişiminin Higuchi model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.45'te gösterilmektedir.

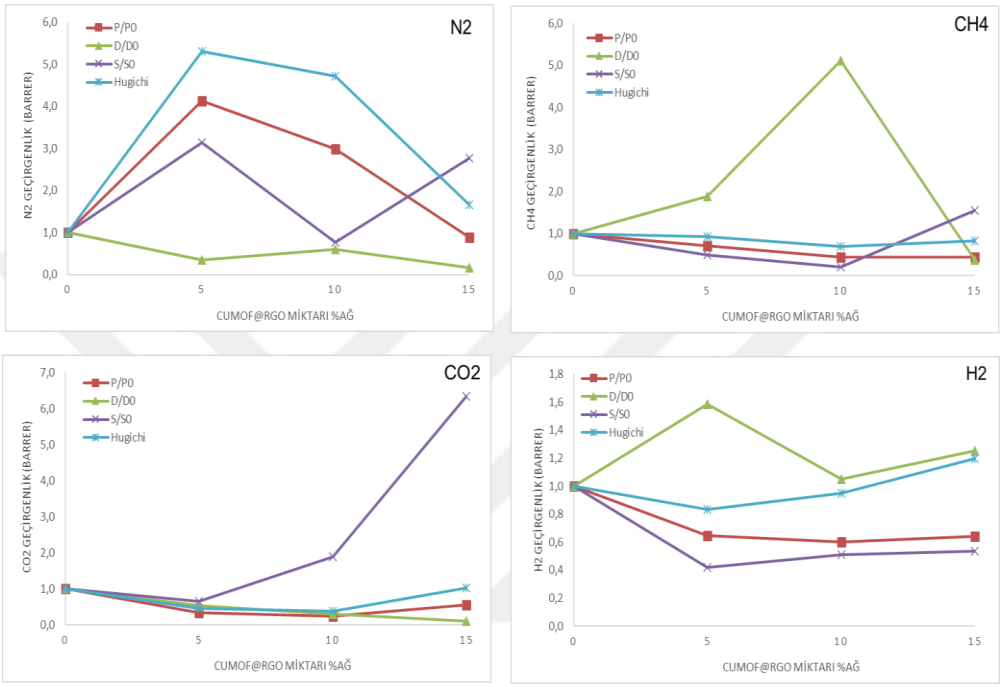


Şekil 7.45 PEBA/CuMOF@rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan azot gazı geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon katsayısı doğrusu Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir. Membranlardan karbondioksit ve hidrojen gazı geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Maxwell doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri Higuchi doğrusu ile uyumlu iken difüzyon ve çözünürlük katsayısı doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir. Membranlardan metan gazı geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayıları doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

7.4.10 PI/CuMOF@rGO membranların Higuchi modeline uygunluğunun incelenmesi

PI/CuMOF@rGO karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının artan CuMOF@rGO miktarına göre değişiminin Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 7.46'da gösterilmektedir.



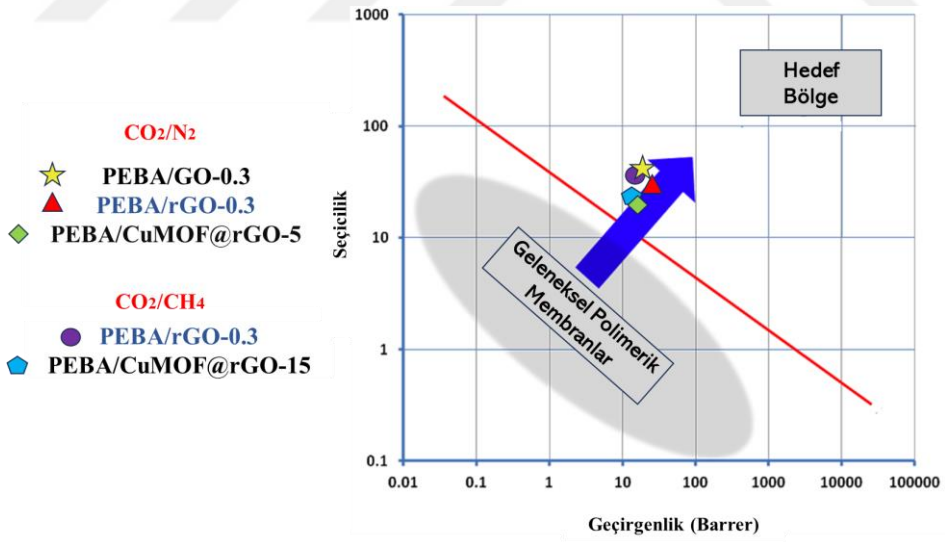
Şekil 7.46 PI/CuMOF@rGO membranların rölatif geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Higuchi modeli ile uyumunun incelenmesi

Membranlardan azot, metan, karbondioksit ve hidrojen gazları geçirildiğinde elde edilen ve hesaplanılan değerler Higuchi doğrusu ile kıyaslandığında geçirgenlik değerleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayıları doğruları Higuchi doğrusu ile uyumlu değildir.

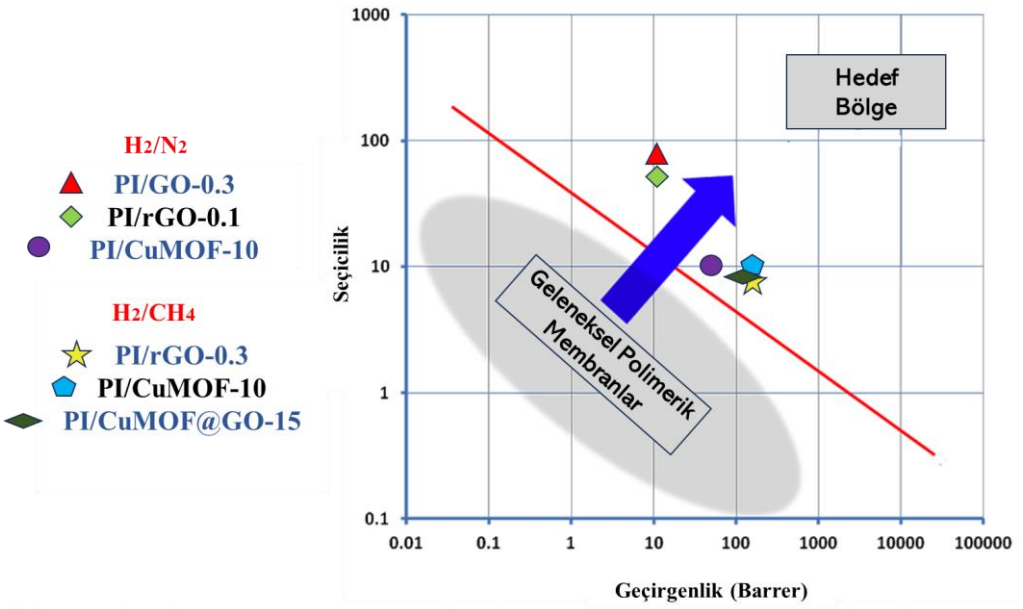
7.5 Membranların Robeson Üst Sınır Grafiğinde Konumlandırılması

Polimerik membranların araştırılması ve geliştirilmesinde ana hedef membranın geçirgenlik ve seçicilik değerlerine bağlı olarak Robeson üst sınırını aşmak ve membranları bu bölgede konumlandırabilmektir. Hedef bölgede konumlandırılabilen membranlar endüstriyel olarak geliştirilebilir veya kullanılabilir kabul edilebilirken, doğrusunun altında kalan membranlar endüstriyel olarak kullanılabilir değildir ve geliştirilmeye ihtiyaç duyarlar.

Bu çalışmada PEBA polimeri ile hazırlanan membranlardan PEBA/GO-0.3, PEBA/rGO-0.3, PEBA/CuMOF@rGO-5 ve PEBA/CuMOF@rGO-15 Robeson üst sınırı bölgesinde yer alırken PI polimeri ile hazırlanan membranlardan PI/GO-0.3, PI/rGO-0.1, PI/rGO-0.3, PI/CuMOF-10 ve PI/CuMOF@GO-15 Robeson üst sınırı bölgesinde yer aldığı görülmektedir. En iyi sonuçlara sahip membranlar Şekil 7.47 ve 7.48'de gösterilmektedir. Bu membranlar endüstriyel sistemlerde kullanılmak için umut verici görülmektedir.



Şekil 7.47 CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 seçicilikleri ile Robeson üst sınır doğrusu üzerinde kalan membranlar



Şekil 7.48 H_2/N_2 ve H_2/CH_4 seçicilikleri ile Robeson üst sınır doğrusu üzerinde kalan membranlar

8
SONUÇ

Membran ayırma, hidrojen ayırma için zorlayıcı bir teknolojidir ve membran matrisi anahtar parametredir. Bugüne kadar kullanılan farklı membran türleri arasında, karışık matris membranlar (MMM'ler), ayırma performanslarını artırmak ve polimerik membranlar için Robeson üst sınır performans çizgisinin üzerine çıkmak için en yaygın kullanılan yaklaşımlardan biridir. Bu tez çalışması, hidrojen gaz ayırma için iki farklı polimere ilave edilen çeşitli dolgu maddeleri ile hazırlanmış karışık matris membranların gaz ayırma performansını ölçmeye odaklanmıştır.

Tez çalışması kapsamında, PEBA ve PI polimer matrislerine GO ve rGO nanopartikülleri %0.1, 0.2 ve 0.3 oranlarında ilave ederek gaz geçirgenlik ölçümleri yapılmış ve seçicilikleri hesaplanarak performansları karşılaştırılmıştır. Sentezlenen CuMOF, CuMOF@GO ve CuMOF@rGO hibrit nano kristalleri polimer matrislerine %5, 10 ve 15 olacak şekilde eklenmiş ve elde edilen membranların gaz geçirgenlik ölçümleri yapılarak performansları karşılaştırılmıştır. Tüm gaz geçirgenlik ölçümleri 3 bar sabit besleme basıncı ve 35 °C sabit sıcaklıkta sürdürülmüştür. Gaz geçirgenlik deneylerinin tamamlanmasının ardından ideal seçicilikler, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayıları hesaplanmıştır. Hesaplama karışık matrisli membranların geçirgenlikleri, difüzyon katsayıları ve çözünürlük katsayılarının Maxwell ve Higuchi modellerine göre uygunluğu araştırılmıştır.

Yapılan ölçümler incelendiğinde saf PEBA polimer matrisine GO nano kristali H_2 geçirgenliğini arttırırken N_2 geçirgenliğini azalttığı ve rGO nano kristalinin CO_2 gazı geçirgenliğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Saf PEBA polimeri ile karşılaştırıldığında PEBA/GO katkılı membranların H_2/N_2 ve CO_2/N_2 gaz çiftleri için seçicilik değerlerinin yaklaşık %63, H_2/CH_4 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri seçiciliğinin yaklaşık %43 arttığı belirlenmiştir. Saf PEBA polimeri ile karşılaştırıldığında rGO katkılı membranların CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri seçiciliği sırasıyla yaklaşık %46 ve %61 artmıştır.

Gaz çiftleri için hesaplanan seçicilik değerleri incelendiğinde, %0.3 GO katkılı membranların saf PI polimerine göre H_2/CH_4 seçiciliğini yaklaşık %30, CO_2/N_2 ve CO_2/CH_4 gaz çiftleri seçiciliğini sırasıyla yaklaşık %45 ve %62 arttırmıştır. Ağırlıkça %0.3 rGO katkılı PI/rGO-0.3 membranın seçicilik için en başarılı sonuçları sergilediği görülmüştür. CO_2/CH_4 gaz seçiciliği saf PI membran matrisine göre %84 arttırmıştır. İkinci sırada ise H_2/CH_4 seçiciliği %77 artmıştır.

Saf PEBA polimer matrisine eklenen CuMOF nano kristallerinin genel olarak geçirgenliği azalttığı görülürken, H_2/CH_4 ideal seçiciliği %43.7 ve CO_2/CH_4 ideal seçiciliği %33 artmıştır. CuMOF@GO ve CuMOF@rGO nanodolgularının polimer matrisine ilave edilmesi ile H_2 geçirgenliğini artmıştır. PEBA/CuMOF@rGO-15 membranının saf polimere göre H_2 geçirgenliğini %19 arttırdığı görülmüştür ve ideal seçiciliklerine bakıldığında H_2/N_2 gaz seçiciliği %33, H_2/CH_4 gaz seçiciliği %60 ve CO_2/CH_4 gaz seçiciliği %31 artmıştır.

Saf PI polimer matrisine eklenen CuMOF nano kristallerinin genel olarak geçirgenliği azalttığı görülürken, %10 dolgu maddesi miktarında H_2/CH_4 ideal seçiciliği %72 ve CO_2/CH_4 ideal seçiciliği %83 artmıştır. CuMOF@GO nano kristallerinin polimer matrisine ilave edilmesi ile %15 dolgu maddesi miktarında hazırlanan PI/CuMOF@GO-15 membranın H_2/CH_4 ideal seçiciliği %45 artarken incelenen diğer seçicilik değerlerinin azaldığı görülmüştür. CuMOF@rGO nano kristallerinin PI matrise ilave edilmesi ile hazırlanan membranların geçirgenlik değerlerinde genel olarak azalma olduğu elde edilmiştir. CuMOF@rGO-15 membranın saf polimer ile ideal seçicilikleri karşılaştırıldığı H_2/N_2 seçiciliği %31 oranında artmıştır.

Ayrıca, Robeson üst sınırı doğrusu üzerinde konumlandırmaları ile hedef bölgede yer alan PEBA/GO-0.3, PEBA/rGO-0.3, PEBA/CuMOF@rGO-5, PEBA/CuMOF@rGO-15 membranları ile PI/GO-0.3, PI/rGO-0.1, PI/rGO-0.3, PI/CuMOF-10 ve PI/CuMOF@GO-15 membranlarının endüstriyel sistemlerde kullanılmak için umut verici olduğu anlaşılmıştır.

Çalışmanın devamında daha yüksek oranlarda GO ve rGO katkıları ile membranlar farklı yöntemlerle hazırlanabilir, farklı nanokristal sentezleri ile hazırlanan membranlarla çalışmalar gerçekleştirilebilir ve membranların gaz ayırma performansları araştırılabilir.

KAYNAKÇA

[1] Z. Farashi, N. Azizi, and R. Homayoon, 'Applying Pebax-1657/ZnO mixed matrix membranes for CO2/CH4 separation', *Petroleum Science and Technology*, vol. 37, no. 24, pp. 2412–2419, Dec. 2019

[2] G. Dong, J. Hou, J. Wang, Y. Zhang, V. Chen, and J. Liu, 'Enhanced CO2/N2 separation by porous reduced graphene oxide/Pebax mixed matrix membranes', *Journal of Membrane Science*, vol. 520, pp. 860–868, Dec. 2016

[3] P. Gorgojo, S. Uriel, C. Téllez, and J. Coronas, 'Development of mixed matrix membranes based on zeolite Nu-6(2) for gas separation', *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 115, no. 1–2, pp. 85–92, Oct. 2008

[4] L. Martínez-Izquierdo, M. Malankowska, J. Sánchez-Laínez, C. Téllez, and J. Coronas, 'Poly(ether-block-amide) copolymer membrane for CO2/N2 separation: the influence of the casting solution concentration on its morphology, thermal properties and gas separation performance', *R Soc Open Sci*, vol. 6, no. 9, p. 190866, Sep. 2019

[5] F. Pazani and A. Aroujalian, 'Enhanced CO2-selective behavior of Pebax-1657: A comparative study between the influence of graphene-based fillers', *Polymer Testing*, vol. 81, p. 106264, Jan. 2020

[6] S. A. Mohammed *et al.*, 'CO2/N2 selectivity enhancement of PEBAX MH 1657/Aminated partially reduced graphene oxide mixed matrix composite membrane', *Separation and Purification Technology*, vol. 223, pp. 142–153, Sep. 2019

[7] D. Zhao *et al.*, 'Effect of graphene oxide on the behavior of poly(amide-6-b-ethylene oxide)/graphene oxide mixed-matrix membranes in the permeation process', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 41, 2015

[8] N. Jamil *et al.*, 'Mixed matrix membranes incorporated with reduced graphene oxide (rGO) and zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) nanofillers for gas separation', *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 270, pp. 419–427, Feb. 2019

[9] J. Shen, G. Liu, K. Huang, W. Jin, K.-R. Lee, and N. Xu, 'Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO2 capture', *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 54, no. 2, pp. 578–582, Jan. 2015

[10] J. Hu *et al.*, 'Mixed-Matrix Membrane Hollow Fibers of Cu3(BTC)2 MOF and Polyimide for Gas Separation and Adsorption', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 24, pp. 12605–12612, Dec. 2010

[11] Ren Huiqing, Jin Jiaying, Hu Jun, and Liu Honglai, 'Affinity between Metal–Organic Frameworks and Polyimides in Asymmetric Mixed Matrix Membranes for Gas Separations', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 30, pp. 10156–10164, 2012

[12] D. Huang *et al.*, 'Synergistic effects of zeolite imidazole framework@graphene oxide composites in humidified mixed matrix membranes on CO2 separation', *RSC Adv*, vol. 8, no. 11, pp. 6099–6109

[13] A. Knebel *et al.*, 'Hierarchical Nanostructures of Metal-Organic Frameworks Applied in Gas Separating ZIF-8-on-ZIF-67 Membranes', *Chemistry*, vol. 24, no. 22, pp. 5728–5733, Apr. 2018

[14] X. Li *et al.*, 'Synergistic effect of combining carbon nanotubes and graphene oxide in mixed matrix membranes for efficient CO2 separation', *Journal of membrane science*, 2015, Accessed: May 15, 2023. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.014

[15] A. Melicchio and E. Favvas, 'Preparation and characterization of graphene oxide as a candidate filler material for the preparation of mixed matrix polyimide membranes', *Surface and Coatings Technology*, vol. 349, pp. 1058–1068, Sep. 2018

[16] F. Pazani and A. Aroujalian, 'High-performance gas separation using mixed-matrix composite membranes containing graphene nanoplatelets', *Polymer Bulletin*, Dec. 2021

[17] S. Yousef *et al.*, 'A New Industrial Technology for Mass Production of Graphene/PEBA Membranes for CO2/CH4 Selectivity with High Dispersion, Thermal and Mechanical Performance', *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 4, p. 831, Apr. 2020

[18] K. Yang *et al.*, 'Stretched ZIF-8@GO flake-like fillers via pre-Zn(II)-doping strategy to enhance CO2 permeation in mixed matrix membranes', *Journal of Membrane Science*, vol. 601, p. 117934, Feb. 2020

[19] D. li *et al.*, 'Experiment and simulation for separating CO2/N2 by dual-reflux pressure swing adsorption process', *Chemical Engineering Journal*, vol. 297, Mar. 2016

[20] D. Carter, F. Tezel, B. Kruczek, and H. Kalipçilar, 'Investigation and comparison of mixed matrix membranes composed of polyimide matrimid with ZIF-8, silicalite, and SAPO-34', *Journal of Membrane Science*, vol. 544, 2017

[21] M. J. C. Ordoñez, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, and I. H. Musselman, 'Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes', *Journal of Membrane Science*, vol. 1–2, no. 361, pp. 28–37, 2010

[22] A. Yumru, M. Boroglu, and I. Boz, 'ZIF-11/Matrimid® mixed matrix membranes for efficient CO 2 , CH 4 , and H 2 separations: Original Research Article: ZIF-11/Matrimid® mixed matrix membranes for efficient CO 2 , CH 4 , and H 2 separations', *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 8, Jan. 2018

[23] Y. Li, X. Pei, B. Shen, W. Zhai, L. Zhang, and W. Zheng, 'Polyimide/graphene composite foam sheets with ultrahigh thermostability for electromagnetic interference shielding', *RSC Adv.*, vol. 5, no. 31, pp. 24342–24351, Mar. 2015

[24] B.-S. Ge, T. Wang, H.-X. Sun, W. Gao, and H.-R. Zhao, 'Preparation of mixed matrix membranes based on polyimide and aminated graphene oxide for CO2 separation', *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 29, no. 4, pp. 1334–1343, 2018

[25] J. Du and H.-M. Cheng, 'The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites', *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 213, no. 10–11, pp. 1060–1077, 2012

[26] A. Azizi, E. Feijani, Z. Ghorbani, and A. Tavasoli, ‘Fabrication and characterization of highly efficient three component CuBTC/graphene oxide/PSF membrane for gas separation application’, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, Oct. 2020

[27] T. Khosravi, M. Omidkhah, S. Kaliaguine, and D. Rodrigue, ‘Amine-Functionalized CuBTC/poly(ether-b-amide-6) (Pebax® MH 1657) Mixed Matrix Membranes for CO 2 /CH 4 Separation’, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 95, Apr. 2017

[28] C. Duan, X. Jie, D. Liu, Y. Cao, and Q. Yuan, ‘Post-treatment effect on gas separation property of mixed matrix membranes containing metal organic frameworks’, *Journal of Membrane Science*, vol. 466, pp. 92–102, Sep. 2014

[29] S. Zhang, G. Liu, W. Qiao, J. Wang, and L. Ling, ‘Oxygen vacancies enhance the lithium ion intercalation pseudocapacitive properties of orthorhombic niobium pentoxide’, *J Colloid Interface Sci*, vol. 562, pp. 193–203, Mar. 2020

[30] E. A. Mason, ‘From pig bladders and cracked jars to polysulfones: An historical perspective on membrane transport’, *Journal of Membrane Science*, vol. 60, no. 2, pp. 125–145, Jan. 1991

[31] R. D. Noble and S. A. Stern, Eds., *Membrane separations technology: principles and applications*. in Membrane science and technology series, no. 2. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1995.

[32] D. De Meis, *Liquid filtration through ceramic membranes*. 2017

[33] M. K. Purkait, M. K. Sinha, P. Mondal, and R. Singh, ‘Introduction to Membranes’, in *Interface Science and Technology*, M. K. Purkait, M. K. Sinha, P. Mondal, and R. Singh, Eds., in Stimuli Responsive Polymeric Membranes, vol. 25. Elsevier, 2018, pp. 1–37

[34] R. Shindo and K. Nagai, ‘Gas Separation Membranes’, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, S. Kobayashi and K. Müllen, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer, 2021, pp. 1–8

[35] A. K. Zulhairun, A. F. Ismail, T. Matsuura, M. S. Abdullah, and A. Mustafa, ‘Asymmetric mixed matrix membrane incorporating organically modified clay particle for gas separation’, *Chemical Engineering Journal*, vol. 241, pp. 495–503, Apr. 2014

[36] F. Demirciyeva, ‘Membran yöntemi kullanarak metan-karbondioksit gaz karışımından metanın ayrıştırılması’, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006

[37] M. Aslan, *Membrane Technologies*. Turkey Environment and Urban Ministry, 2016

[38] A. Idris and I. Ahmed, ‘Viscosity behavior of microwave-heated and conventionally heated poly(ether sulfone)/dimethylformamide/lithium bromide polymer solutions’, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, no. 1, pp. 302–307, 2008

[39] Y. Bohbot-Raviv and Z.-G. Wang, ‘Discovering New Ordered Phases of Block Copolymers’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 16, pp. 3428–3431, Oct. 2000

[40] R. S. Murali, S. Sridhar, T. Sankarshana, and Y. V. L. Ravikumar, 'Gas Permeation Behavior of Pebax-1657 Nanocomposite Membrane Incorporated with Multiwalled Carbon Nanotubes', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 14, pp. 6530–6538, Jul. 2010

[41] A. Selomon, L. Martínez-Izquierdo, M. Malankowska, C. Téllez, and J. Coronas, 'Poly(ether- block -amide) Copolymer Membranes in CO 2 Separation Applications', *Energy & Fuels*, vol. XXXX, Jul. 2021

[42] P. Fernández-Castro, A. Ortiz, and D. Gorri, 'Exploring the Potential Application of Matrimid® and ZIFs-Based Membranes for Hydrogen Recovery: A Review', *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 8, p. 1292, Apr. 2021

[43] A. R. Kamble, C. M. Patel, and Z. V. P. Murthy, 'A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 145, no. C, 2021

[44] Richard W. Baker, *Membrane Technology and Applications, 3rd Edition | Wiley*. 2012. Accessed: May 21, 2023. [Online]. Available: https://www.wiley.com/en-us/Membrane+Technology+and+Applications%2C+3rd+Edition-p-9780470743720

[45] G. Liu *et al.*, 'Zeolite-like MOF nanocrystals incorporated 6FDA-polyimide mixed-matrix membranes for CO2/CH4 separation', *Journal of Membrane Science*, vol. 565, pp. 186–193, Nov. 2018

[46] N. Stock and S. Biswas, 'Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites', *Chem Rev*, vol. 112, no. 2, pp. 933–969, Feb. 2012

[47] Z. C. Kampouraki, D. A. Giannakoudakis, V. Nair, A. Hosseini-Bandegharaei, J. C. Colmenares, and E. A. Deliyanni, 'Metal Organic Frameworks as Desulfurization Adsorbents of DBT and 4,6-DMDBT from Fuels', *Molecules*, vol. 24, no. 24, p. 4525, Dec. 2019

[48] H. B. T. Jeazet, C. Staudt, and C. Janiak, 'Metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation', *Dalton Trans.*, vol. 41, no. 46, pp. 14003–14027, Nov. 2012

[49] J. D. Perry, K. Nagai, and W. J. Koros, 'Polymer Membranes for Hydrogen Separations', *MRS Bulletin*, vol. 31, no. 10, pp. 745–749, Oct. 2006, doi: 10.1557/mrs2006.187.

[50] B. D. Freeman and Y. Yampolskii, 'Membrane Gas Separation', *Wiley*, p. 392, Jun. 2011.

[51] G. Maier, 'Gas Separation with Polymer Membranes', *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 37, no. 21, pp. 2960–2974, Nov. 1998

[52] E. Ahmadpour, M. V. Sarfaraz, R. M. Behbahani, A. A. Shamsabadi, and M. Aghajani, 'Fabrication of mixed matrix membranes containing TiO2 nanoparticles in Pebax 1657 as a copolymer on an ultra-porous PVC support', *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 35, pp. 33–41, Jan. 2016

[53] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K.-V. Peinemann, 'PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO2 separation', *Journal of Membrane Science*, vol. 307, pp. 88–95, Jan. 2008

[54] A. K. Pabby, S. Rizvi, and A. Requena, *Handbook of Membrane Separations: chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. Section II*. 2008

[55] X. Bi, Y. Zhang, F. Zhang, S. Zhang, Z. Wang, and J. Jin, 'MOF Nanosheet-Based Mixed Matrix Membranes with Metal-Organic Coordination Interfacial Interaction for Gas Separation', *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 43, pp. 49101–49110, Oct. 2020

[56] S. S. Dhingra, 'Mixed Gas Transport Study Through Polymeric Membranes: A Novel Technique', Jun. 1997, Accessed: May 21, 2023. [Online]. Available: https://vtechworks.lib.vt.edu/handle/10919/30577

[57] J. H. Petropoulos, 'A comparative study of approaches applied to the permeability of binary composite polymeric materials', *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 23, no. 7, pp. 1309–1324, 1985

[58] J. C. Maxwell and J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism: Volume 1*. in Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford, New York: Oxford University Press, 1998

[59] D. Vu, W. Koros, and S. Miller, 'Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: II. Modeling permeation behavior', *Journal of Membrane Science*, vol. 211, pp. 335–348, Jan. 2003

[60] T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, and S. Kulprathipanja, 'Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation', *Scopus*, Apr. 2007.

[61] G. Bánhegyi, 'Comparison of electrical mixture rules for composites', *Colloid & Polymer Sci*, vol. 264, no. 12, pp. 1030–1050, Dec. 1986

[62] T. Higuchi, 'Mechanism of Sustained Action Medication. Theoretical Analysis of Rate of Release of Solid Drugs Dispersed In Solid Matrices', *J Pharm Sci*, vol. 52, pp. 1145–1149, Dec. 1963

[63] A. Idris, Z. B. Man, A. Maulud, and I. Rajboot, 'Modified Higuchi Model Applied to Permeation Prediction of Nanocomposite Membranes', *Procedia Engineering*, vol. 148, pp. 208–214, 2016

[64] S. Singla, N. P. Shetti, S. Basu, K. Mondal, and T. M. Aminabhavi, 'Hydrogen production technologies - Membrane based separation, storage and challenges', *J Environ Manage*, vol. 302, no. Pt A, p. 113963, Jan. 2022

[65] R. Yukesh Kannah *et al.*, 'Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review', *Bioresource Technology*, vol. 319, p. 124175, Jan. 2021

[66] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, 'A comparative overview of hydrogen production processes', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 597–611, Jan. 2017

[67] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, 'An overview of hydrogen production technologies', *Catalysis Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, Jan. 2009

[68] C. Kalamaras and A. Efstathiou, 'Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments', *Conference Papers in Energy*, vol. 2013

[69] G. Liu, Y. Liu, J. Ni, H. Shi, and Y. Qian, 'Treatability of kraft spent liquor by microfiltration and ultrafiltration', *Desalination*, vol. 160, pp. 131–141, Jan. 2004

[70] P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme, 'Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 10, pp. 4638–4663, May 2009

[71] Y. Shirasaka, H. Murase, S. Okabe, and H. Okubo, 'Cross-sectional comparison of insulation degradation mechanisms and lifetime evaluation of power transmission equipment', *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 16, pp. 560–573, May 2009

[72] D.R. Paul, 'Polymeric Gas Separation Membranes', *Routledge & CRC Press*, 1994.

[73] S. Alexander Stern, 'Polymers for gas separations: the next decade', *Journal of Membrane Science*, vol. 94, no. 1, pp. 1–65, Sep. 1994

[74] B. Ernst, S. Haag, and M. Burgard, 'Permselectivity of a nickel/ceramic composite membrane at elevated temperatures: A new prospect in hydrogen separation?', *Journal of Membrane Science - J MEMBRANE SCI*, vol. 288, pp. 208–217, Feb. 2007

[75] H.-P. Li, X.-P. Shen, K. Han, G. Tang, and Z.-H. Zhang, 'Quantum chemistry study on the third-order nonlinear optical properties of spirobifluorene derivatives', *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1023, pp. 95–98, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.comptc.2013.09.016.

[76] L. M. Robeson, 'The upper bound revisited', *Journal of Membrane Science*, vol. 320, no. 1–2, pp. 390–400, Jul. 2008

[77] A. Jomekian, R. Behbahani, T. Mohammadi, and A. Kargari, 'CO2/CH4 separation by high performance co-casted ZIF-8/Pebax 1657/PES mixed matrix membrane', *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 31, Mar. 2016

[78] Md. M. Rahman *et al.*, 'PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO2 separation', *Journal of Membrane Science*, vol. 437, pp. 286–297, Jun. 2013

[79] E. Ahmadpour, R. Behbahani, M. Aghajani, and A. Kargari, 'Study of CO2 separation with PVC/Pebax composite membrane', *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 21, pp. 518–523, Nov. 2014

[80] N. Azizi, H. Mahdavi, M. Isanejad, and T. Mohammadi, 'Effects of low and high molecular mass PEG incorporation into different types of poly(ether-b-amide) copolymers on the permeation properties of CO2 and CH4', *Journal of Polymer Research*, vol. 24, Aug. 2017

[81] S. Hidayah *et al.*, 'Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization', vol. 1892, p. 150002, Oct. 2017

[82] İ. Tiyek *et al.*, 'Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu', *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi ISSN: 1301-4048 e-ISSN: 2147-835X*, vol. 20, pp. 349–357, Aug. 2016

[83] H. Ke *et al.*, 'Graphene oxide improved thermal and mechanical properties of electrospun methyl stearate/polyacrylonitrile form-stable phase change composite nanofibers', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 117, pp. 109–122, Jul. 2014

[84] M. Atrees, E. Ebrahiem, M. Ali, Y. Khawassek, M. Mahmoud, and M. AlMutairi, 'Synergetic effect of metal-doped GO and TiO 2 on enhancing visible-light-driven photocatalytic hydrogen production from water splitting', *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 43, pp. 1–11, Jun. 2019

[85] O. G. Nik, X. Y. Chen, and S. Kaliaguine, 'Functionalized metal organic framework-polyimide mixed matrix membranes for CO2/CH4 separation', *Journal of Membrane Science*, vol. 413–414, pp. 48–61, Sep. 2012

[86] F. N. Azad, M. Ghaedi, K. Dashtian, S. Hajati, and V. Pezeshkpour, 'Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon-HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: Taguchi optimization', *Ultrason Sonochem*, vol. 31, pp. 383–393, Jul. 2016

[87] A. Kalam, A. Al-sehemi, A. Al-Shihri, G. Du, and T. Ahmad, 'Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by thermal decomposition of nickel linoleate and their optical properties', *Materials Characterization*, vol. 68, Jun. 2012

[88] G. Majano and J. Pérez-Ramírez, 'Scalable Room-Temperature Conversion of Copper(II) Hydroxide into HKUST-1 (Cu3(btc)2)', *Advanced Materials*, vol. 25, no. 7, pp. 1052–1057, 2013

[89] A. Erfani and M. Asghari, 'Comparison of different MOF fillers on CO2 removal performance of supported PEBA mixed matrix membranes', *Greenhouse Gases: Science and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 128–143, 2021

[90] H. Sanaeepur, R. Ahmadi, A. Ebadi Amooghin, and D. Ghanbari, 'A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly(ether-block-amide) (Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO2 separation', *Journal of Membrane Science*, vol. 573, pp. 234–246

[91] A. Ghadimi, T. Mohammadi, and N. Kasiri, 'Gas permeation, sorption and diffusion through PEBA/SiO2 nanocomposite membranes (chemical surface modification of nanoparticles)', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 31, pp. 9723–9732, Aug. 2015

[92] A. Romero, M. Parentis, A. Habert, and E. Gonzo, 'Synthesis of polyetherimide/silica hybrid membranes by the sol-gel process: Influence of the reaction conditions on the membrane properties', *Journal of Materials Science*, vol. 46, pp. 4701–4709, Jul. 2011

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. S.Canca, S.Deniz, 'Gas Separation Properties Of Mixed Matrix Membranes Prepared With Graphene Oxide', 7th International Conference on New Trends in Chemistry, Sep. 2021 (Sözlü Sunum).

2. S.Canca, S.Deniz, "Gas Separation Properties Of Mixed Matrix Membranes Prepared With Graphene Oxide", WHEC2022, 23rd World Hydrogen Energy Conference, Jun. 2022 – Istanbul (Sözlü Sunum).