T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOPOLİMER ESASLI KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİ

Özlem YERCİ

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

BİYOPOLİMER ESASLI KARIŞIK MATRİS MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE GAZ GEÇİRGENLİK ÖZELLİKLERİ

Özlem YERCİ 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 "Biyopolimer Esaslı Karışık Matris Membranların Hazırlanması Ve Gaz Geçirgenlik 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.

Özlem YERCİ



Aileme

TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince, mesleki ve akademik bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, beni destekleyen ve yüreklendiren tez danışmanım Dr.Öğr.Üyesi Sennur DENİZ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca üzerimde emeği olan ve değerli bilgilerini paylaşan tüm öğretmenlerime teşekkürlerimi iletmek isterim.

Hayatım boyunca aldığım her kararda ve her zaman yanımda olan, benden desteğini esirgemeyen canım aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecinde destek ve yardımlarıyla yanımda olan arkadaşlarıma da ayrıca teşekkür ederim.

Özlem YERCİ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR iv
SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xvi
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 16
1.3 Hipotez 16
2 MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ 17
2.1 Membranların Sınıflandırılması 17
2.2 Membran Modülleri 18
2.3 Membran Prosesleri 22
3 MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA İŞLEMLERİ 29
3.1 Membran Gaz Ayırma Uygulamaları 31
3.2 Organik (Polimerik) Membranlar 37
3.3 Metal Organik Kafes Yapıları ve Özellikleri 37
3.4 Metal Organik Kafes Sentez Yöntemleri 38
4 MEMBRANDA GAZ TAŞINIMI 41
4.1 Membranda Gaz Taşınımı Prensibi 45
4.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Yöntemleri 47
5 MATERYAL VE METOTLAR 57
5.1 Materyaller 57
5.2 Metotlar 61
6 DENEYSEL SONUÇLAR 70
6.1 Membran Karakterizasyonu 70
6.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları 83
6.3 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçlarının Robeson Üst Sınır Grafiğinde Konumlandırılması 96
6.4 Karışık Matrisli Membranların Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin Maxwell Modeline Uygunluğunun İncelenmesi 96

7 SONUÇ **96**
KAYNAKÇA **98**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **105**

SİMGE LİSTESİ

^{o}C	Celcius
S	Çözünürlük katsayısı
D	Difüzyon katsayısı
ϕ_d	Dolgu maddesi hacimsel yüzdesi
R	Evrensel gaz sabiti
f	Fugasite
P	Geçirgenlik katsayısı
d	Gözenek çapı
C	Konsantrasyon
w	Kütle kesri
MPa	Megapascal
h	Membran kalınlığı
y,x	Mol kesri (fraksiyonu)
nm	Nanometre
J	Penetrant akısı
α	Seçicilik
T	Sıcaklık
ΔH_s	Sorpsiyon entalpisi ya da çözelti kısmi molar ısısı
θ	Yatışkın hale ulaşma zamanı
ρ	Yoğunluk

KISALTMA LİSTESİ

6FDA	Hekzafloroizopropiliden diftalik anhidrit
6FDA-ODA	Hekzafloroizopropiliden diftalik anhidrit- Oksidianilin
BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı Ölçümü
CH_4	Metan
CO_2	Karbondioksit
DCM	Diklorometan
DME	Dimetil eter
DMF	Dimetilformamid
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen oksit
H_2	Hidrojen
He	Helyum
KM	Kompozit membran
MEA	Metil etil akrilat
MF	Mikrofiltrasyon
MMMs	Karışık matriksli membranlar
MOFs	Metal organik kafes yapılar
MWCO	Moleküler ağırlık engelleme sınırı
N_2	Azot
NF	Nanofiltrasyon
O_2	Oksijen
ODPATMPDA	Oksifitalik anhidrit tetrametil-1,4-fenilendiamin
PA	Poliamid
PE	Polieter
PEI	Polieterimid
PEBA	Poli(eter-*b*-amid)
PEG	Polietilen glikol
PCL	Polikaprolakton
PI	Poliimid
PLA	Polilaktik asit
PSf	Polisülfon
POZ	Polioksazolin

PV	Pervaporasyon
PVAc	Polivinil asetat
RO	Ters osmoz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SP	Saf polimer
TEA	Trietilamin
TEOS	Tetraetoksisilan
UF	Ultrafiltrasyon
XRD	X-Işını Kırınımı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 a) Düz plaka, b) İçi boşluklu fiber, c) Tübüler, d) Çok delikli membranlar **19**

Şekil 2.2 İçi boş lif membran modülü **20**

Şekil 2.3 Plaka-çerçeve membran modülü **21**

Şekil 2.4 İçi boş lif membran modülü **21**

Şekil 2.5 Spiral-sargı membran modülü **22**

Şekil 2.6 Süzülen madde, gözenek çapı, membran prosesleri arasındaki ilişki **23**

Şekil 2.7 Mikrofiltrasyon **25**

Şekil 2.8 Ultrafiltrasyon **25**

Şekil 2.9 Nanofiltrasyon **26**

Şekil 2.10 Ters ozmoz işleminin gerçekleştirildiği spiral sargı modülü **27**

Şekil 2.11 Ters ozmos – ozmos filtrasyonları **27**

Şekil 2.12 Pervaporasyon **28**

Şekil 3.1 Membran gaz ayırma prosesinin şematik bir gösterimi **30**

Şekil 3.2 (a) Doğalgazdan CO_2 çıkarılması için tipik bir membran işlemi ve (b) Teksas gaz kuyusundan bir CO_2 ayırma sistemi **34**

Şekil 3.3 Biyogaz ayırma için membran sistemiHata! Yer işareti tanımlanmamış.

Şekil 3.4 CO_2/CH_4 ayrımı için üst sınır korelasyonu **35**

Şekil 3.5 Metal organik kafes yapıların hazırlanma basamakları **38**

Şekil 3.6 MOF sentezinde sentez yöntemlerine, olası reaksiyon sıcaklıklarına ve nihai reaksiyon ürünlerine genel bakış **39**

Şekil 3.7 Solvotermal Yöntemle MOF sentezlenmesi gösterimi **40**

Şekil 4.1 Bir membranla ayrılmış ikili faz sistemi **41**

Şekil 4.2 Polimerik membran boyunca gaz transferi **47**

Şekil 4.3 Knudsen difüzyonu, moleküler eleme ve çözelti difüzyonu **48**

Şekil 4.4 Çözelti-difüzyon mekanizması şematik gösterimi **48**

Şekil 4.5 Polimerlerin gaz transfer özellikleri için kullanılan bazı yöntemlerin gösterimi **49**

Şekil 4.6 McBain dengesi kullanılarak gösterilen gravimetrik yöntem şeması **52**

Şekil 4.7 Gaz sorpsiyon ölçümünde kullanılan ikili transdüser barometrik yöntemi **53**

Şekil 4.8 Sabit hacim geçirgenlik cihazının şematik gösterimi **54**
Şekil 4.9 Geçirgenlik ve time-lag eğrisi **55**
Şekil 5.1 PLA polimerinin kimyasal yapısı **58**
Şekil 5.2 PCL sentez şeması **59**
Şekil 5.3 CuMOF sentezi **62**
Şekil 5.4 Maskeleme işlemi yapılmış PLA membranları **64**
Şekil 5.5 PLA/PEG membranı **65**
Şekil 5.6 PLA karışık matrisli membranların hazırlanması **66**
Şekil 5.7 PLA/PCL membranları a)maskeleme yapılamayan membran,b)ölçümü yapılabilen membran **67**
Şekil 5.8 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi **67**
Şekil 5.9 Ölçüm sistemine hazır maskelenmiş membran örneği **68**
Şekil 5.10 Membran hücresi **69**
Şekil 6.1 CuMOF ve GO nanokristallerinin SEM görüntüleri (a-100000x; b-20000x; c-1000x; d-150000x; e-500x; f-25000x) **71**
Şekil 6.2 CuMOF nanokristalinin N_2 adsorpsiyon izotermi grafiği **72**
Şekil 6.3 a) GO b) CuMOF ve CuMOF@GO nanokristalinin XRD difraktogramı **73**
Şekil 6.4 a) CuMOF b) CuMOF@GO nanokristalinin FTIR spektrumu **74**
Şekil 6.5 PLA karışık matris membranların SEM görüntüleri a) PLA x1000 b) PLA x20000 c) PLA/CuMOF x1000 d) PLA/PEG x1000 e) PLA/PEG x2000 f) PLA/CuMOF x20000 g) PLA/PCL x1000 h) PLA/PCL x2000 ı) PLA/PCL x20000 ..... **75**
Şekil 6.6 PLA-D ve PLA-K membranların XRD difraktogramı **76**
Şekil 6.7 PLA/PEG membranların XRD difraktogramı **77**
Şekil 6.8 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların XRD difraktogramı **78**
Şekil 6.9 PLA/PCL membranların XRD difraktogramı **79**
Şekil 6.10 PLA membranların FTIR spektrumları a) PLA-D, b) PLA-K **80**
Şekil 6.11 PLA/PEG membranların FTIR spektrumu a) PLA/PEG(%1), b) PLA/PEG(%5) **81**
Şekil 6.12 a) PLA/CuMOF ve b) PLA/CuMOF@GO FTIR spektrumu **82**
Şekil 6.13 PLA/PCL membranların FTIR spektrumu **83**
Şekil 6.14 PLA-K ve PLA-D membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri **84**
Şekil 6.15 PLA/PEG membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri **87**
Şekil 6.16 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri **89**
Şekil 6.17 PLA/PCL membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri **91**

Şekil 6.18 PLA karışık matris membranların H_2,N_2,CH_4,CO_2 geçirgenlik değerleri **93**

Şekil 6.19 PLA karışık matris membranların $\alpha_{H2/CO2}$, $\alpha_{H2/CH4}$, $\alpha_{H2/N2}$ seçicilik değerleri **93**

Şekil 6.20 Robeson üst sınır doğrusu grafiği **94**

Şekil 6.21 PLA/PEG membranlarının rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlüklerinin PEG miktarı ile değişimini Maxwell model ile incelenmesi **95**

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 PLA esaslı karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri ..**8**

Tablo 1.2 Polimer/MOF karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri **12**

Tablo 2.1 Membranların sınıflandırılması **18**

Tablo 3.1 Membran esaslı gaz ayırma uygulamaları **31**

Tablo 3.2 Gaz ayırma uygulamaları ve kullanılan polimerler **32**

Tablo 3.3 CO_2/CH_4 ayrımı için mevcut ampirik üst sınıra yakın deneysel veri noktaları.....**36**

Tablo 4.1 Membran esaslı gaz ayırma uygulamaları **42**

Tablo 4.2 Geçirgenlik değerlerinin teorik olarak hesaplamasında kullanılan A ve B sabitleri, 35°C'de **50**

Tablo 5.1 PLA polimerinin özellikleri.....**58**

Tablo 5.2 PCL polimerinin özellikleri **59**

Tablo 5.3 Kullanılan kimyasal maddeler **60**

Tablo 5.4 CuMOF sentezi.....**61**

Tablo 6.1 CuMOF ve CuMOF@GO nanokristalinin BET analizi **71**

Tablo 6.2 PLA-K ve PLA-D membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları ve seçicilik değerleri.....**84**

Tablo 6.3 PLA-K ve PLA-D membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri **85**

Tablo 6.4 PLA-K ve PLA-D membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri.....**85**

Tablo 6.5 PLA/PEG membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları ve seçicilik değerleri.....**86**

Tablo 6.6 PLA/PEG membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri **87**

Tablo 6.7 PLA/PEG membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri.....**88**

Tablo 6.8 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları ve seçicilik değerleri **89**

Tablo 6.9 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri **90**

Tablo 6.10 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri **90**

Tablo 6.11 PLA/PCL membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları ve seçicilik değerleri.....**91**

Tablo 6.12 PLA/PCL membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikler.....**92**

Tablo 6.13 PLA/PCL membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri.....**92**

ÖZET

Biyopolimer Esaslı Karışık Matris Membranların Hazırlanması Ve Gaz Geçirgenlik Özellikleri

Özlem YERCİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ

Günümüzde, gaz karışımlarından H_2 ve CO_2'in ayrılmasında membran teknolojilerinin kullanımına olan ilgi ve çalışmalar hızla artmaktadır. Çalışmaların çoğunun amacı ayrılmak istenen gaza yüksek seçicilik ve geçirgenlik gösteren yeni ve özellikle biyobozunur polimer matrisli membran materyallerinin ve yapılarının geliştirilmesidir.

Bu tez çalışmasında, polimer matris olarak poli (laktik asit) (PLA) ve polikaprolakton (PCL) biyobozunur polimerleri tercih edilmiştir. Polimer-çözücü etkileşiminden dolayı membran morfolojisine, mekanik dayanımına ve gaz geçirgenliğine etkisini incelemek amacıyla iki farklı çözücü kullanılarak kloroform ile PLA-K ve diklorometan ile PLA-D esaslı membranlar hazırlanmıştır. Membranların H_2 geçirgenliği özelliğini belirlemek ve geçirgenlik değerini arttırmak amacıyla PLA membran matrisine nano boyutlu katkı maddeleri eklenerek PLA esaslı karışık matris membranlar hazırlanmıştır. Polimer zincirlerinin yerleşimi ve nanopartiküller ile etkileşimini iyileştirmek amacıyla polietilen glikol (PEG) katkı maddesi olarak eklenmiştir ve gaz geçirgenliğine etkisi araştırılmıştır. PLA esaslı membranların gaz ayırma özelliklerini ve performansını arttırmak amacıyla iki farklı bakır esaslı MOF (CuMOF ve

CuMOF@GO) nanokristalleri sentezlenmiştir ve polimer matrise eklenerek PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO karışık matris membranlar hazırlanmıştır. CuMOF yapılarının karışık matris membranların gaz ayırma özelliklerine ve morfolojisine etkileri araştırılmıştır. İki farklı biyobozunur polimerin gaz geçirgenlik özelliklerini incelemek amacıyla PLA/PCL karışım membranları hazırlanmıştır. Tüm membranların hidrojen, azot, metan ve karbon dioksit gazları için geçirgenlik ölçümleri yapılarak geçirgenlik parametreleri ölçülmüştür ve seçicilikleri hesaplanmıştır. Gaz geçirgenlik ölçümleri, sabit 3 bar besleme basıncı ve 35 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. PLA polimer zincirleri ile CuMOF nanokristalleri arasında etkileşimin, eklenen PEG katkısının ve membran hazırlamada kullanılan çözücülerin membranların gaz ayırma özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Membranların morfolojileri ve CuMOF yapılarının karakterizasyonu FTIR, XRD, SEM ve BET analizleri ile yapılmıştır. PLA membranlarının H_2 geçirgenlikleri CuMOF içeren membranlarda %63,95 azalırken, CO_2 geçirgenlikleri %199,48 oranında artmıştır. Çözücü olarak diklorometan ile hazırlanan membranların H_2 geçirgenliklerinin kloroform ile hazırlanan membrana göre daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. PLA ve PCL membranların H_2 ve CO_2 ayırmada kullanım potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Membran gaz ayırma, gaz geçirgenlik, karışık matris membranlar, PLA, CuMOF

ABSTRACT

Preparation and Gas Separation Properties of Biyopolymer Based Mixed Matrix Membranes

Özlem YERCİ

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sennur DENİZ

Nowadays, interest and studies on the use of membrane technologies in the separation of H_2 and CO_2 from gas mixtures are increasing rapidly. The aim of most of the studies is to develop new and especially biodegradable polymer matrix membrane materials and structures with high selectivity and permeability to the gas desired to be separated.

In this thesis, poly (lactic acid) (PLA) and polycaprolactone (PCL) biodegradable polymers were preferred as polymer matrix. In order to examine the effect on membrane morphology, mechanical strength and gas permeability due to polymer-solvent interaction, chloroform and PLA-K and dichloromethane and PLA-D based membranes were prepared using two different solvents. PLA-based mixed matrix membranes were prepared by adding nano-sized additives to the PLA membrane matrix in order to determine the H_2 permeability properties of the membranes and to increase the permeability value. In order to improve the arrangement of polymer chains and interaction with nanoparticles, polyethylene glycol (PEG) was added as an additive and its effect on gas permeability was investigated. In order to increase the gas separation properties and performance of PLA-based membranes, two different copper-based MOF (CuMOF and CuMOF@GO) nanocrystals were

synthesized and PLA/CuMOF and PLA/CuMOF@GO mixed matrix membranes were prepared by adding them to the polymer matrix. The effects of CuMOF structures on gas separation properties and morphology of mixed matrix membranes were investigated. PLA/PCL mixture membranes were prepared to examine the gas permeability properties of two different biodegradable polymers. Permeability measurements were made for hydrogen, nitrogen, methane and carbon dioxide gases of all membranes and their permeability parameters were measured and their selectivities were calculated. Gas permeability measurements were carried out at a constant supply pressure of 3 bar and a constant temperature of 35 °C. The effects of the interaction between PLA polymer chains and CuMOF nanocrystals, the added PEG additive and the solvents used in membrane preparation on the gas separation properties of the membranes were investigated. The morphology of the membranes and the characterization of the CuMOF structures were performed by FTIR, XRD, SEM and BET analyses. While H_2 permeability of PLA membranes decreased by 63.95% in CuMOF containing membranes, CO_2 permeability increased by 199.48%. It was understood that the H_2 permeability of the membranes prepared with dichloromethane as a solvent was higher than the membrane prepared with chloroform. It has been determined that PLA and PCL membranes have the potential to be used in H_2 and CO_2 separation.

Keywords: Membrane gas separation, gas permeability, mixed matrix membranes, PLA, CuMOF

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Kimya endüstrisinde; karbon monoksit, metan veya azot gazından hidrojen gazının ayrılması, havadan oksijen ve azot gazının ayrılması gibi gaz ayırma prosesleri yüksek derecede enerji harcayan işlemlerdir. Bundan dolayı, var olan proseslere alternatif olarak daha az enerji tüketen, ekonomik açıdan daha uygun olan ve işletim açısından kolaylık sağlayan alternatif sistem ve yöntemlerin geliştirilmesi sanayide git gide daha da önem kazanmıştır. Özellikle 1973 yılında ortaya çıkan enerji krizi sonrasında daha az enerji tüketen ayırma prosesleri üzerine oldukça fazla çalışma yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda membran kullanılan ayırma proseslerinin diğer ayırma proseslerine kıyasla daha düşük enerji tükettiği tespit edilmiştir [78].

Membran, belirli bir karışımda istenilen tanecik boyutuna sahip taneciklerin geçişine izin veren, bunun yanı sıra belirli boyuttan daha büyük olan taneciklerin geçişine izin vermeyen yarı geçirgen ve seçici zar olarak adlandırılır. Basınç, elektrik ve kimyasal potansiyeli, sıcaklık farkları gibi itici güçler sayesinde membranın bir tarafından diğer tarafına geçiş sağlanır [45].

Yapılan araştırmalar ve teknoloji ilerledikçe membranların kullanım alanları daha da yaygınlaşmıştır. Membran teknolojisinin birçok avantajı bulunmaktadır. Düşük enerji tüketimi, sürekli ayırma, kolay kapasite arttırımı, hibrid kullanımlarda diğer ayırma işlemlerine kolay uyum, özel koşullar gerektirmemesi ve katkı maddesi istememesi gibi avantajları sayesinde diğer ayırma işlemlerine oranla daha çok kullanılmaktadır [79].

Gaz ayırma membranları esas olarak havadan yüksek saflıkta N_2 gazının elde edilmesinde, oksijen oranı yüksek olan hidrokarbon akımlarında ve amonyak çıkış akımlarından H_2 gazının ayrılmasında, hava üretiminde, doğal gazdan H_2S ve CO_2 gazlarının ayrılmasında, havadan organik çözücünün ve CO_2 gazının ayrılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, gelişen teknolojiler arasında doğal gazdan su giderme işlemleri, olefin/parafin ayrımı gösterilebilir [80]. N_2 gazı, sanayide en çok

kullanılan gazlardan biridir. Bunun nedenleri arasında ise koruyucu atmosfer olarak (patlama ve yangın önleyici) kullanılması, tank ve boru hatlarının boşaltılmasında kullanılması, kimyasal ve metalürjik işlemlerde oksitlenme önleyici olarak kullanılması, endüstriyel metal üretiminde, petrokimya tesislerinde, gıda işleme tesislerinde, ilaç ve biyoloji endüstrisi ile kullanılması gösterilebilir. O_2 gazı ise genellikle sağlık sektörü başta olmak üzere, kimyasal çevre korunumu ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. CO_2 gazının ayrılması işlemi ise sera etkisinden ve boru hatlarına olan korozif etkisinden ötürü epeyi önemli bir uygulamadır [78].

İyi işlenebilirlik, düşük maliyet ve kolay ölçeklendirme gibi avantajları olan polimerik ayırma membranları su, enerji ve çevre ile ilgili uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu avantajlara rağmen, polimerik membranlar genellikle geçirgenlik ve seçicilik arasındaki uzlaşmadan muzdariptir. Membran geçirgenliğinin artmasıyla birlikte genellikle seçicilik azalır veya geçirgenliğin azalmasıyla birlikte seçicilik artar. Karışık matris membranların (veya hibrit membranların) üretilmesinin bu ters orantılı ilişkinin üstesinden gelmede etkili olduğu kanıtlanmıştır. İnorganik dolgu maddeleri ile hibrid membranların üretilmesi üzerine yapılan araştırmalar, inorganik dolguların polimer matrisi ile bazı yapısal özelliklerinden dolayı oluşan uyumsuzluğunu gözler önüne sermekte ve dolgular ile polimer arasındaki arayüzeyde seçici olmayan boşlukları azaltmak veya ortadan kaldırmak için daha fazla modifikasyon gerektiğini göstermektedir. Organik dolgu maddeleri ise inorganik dolgu maddelerine kıyasla uyumlulukaçısından polimerlerde daha fazla tercih edilen alternatiflerdir [81].

Metal organik kafes yapılar (MOF), metal iyonlarının birbirine bağlanmasını sağlayan organik köprü ligandlar ve metal iyonu ya da metal kümelerinin bir araya gelmesiyle meydana gelen, oldukça fazla sayıda metal ve organik bağ kombinasyonu ile oluşabilen, yüksek yüzey alanına sahip yüksek gözenekli kristal malzemelerdir. Yapılarında bulunan organik bileşenler sayesinde polimerler ile uyumlu hareket edebilmektedirler [52]. Yüksek yüzey alanına, büyük gözenek hacmine sahip olması gibi ayarlanabilenfarklı özelliklerde sentezlenebilmeleri sayesinde metal organik kafes yapıların kullanım alanları çeşitlenebilmektedir [55]. Düzenli kanal yapısı, geniş yüzey alanı ve ayarlanabilir adsorpsiyon kapasitesi

nedeniyle, MOF'lar hibrid membranlar için popüler organik doldurucular haline gelmiştir. Pervaporasyon, gaz ayırma ve nano filtrasyon işlemleri için hibrid membranlar üretmek amacıyla Cu-BTC, Cu-BDC, Cu-TPA, MIL-53, MIL-101, CuMOF, ZIF-7, ZIF-71 gibi çeşitli MOF türleri kullanılmıştır. MOF'ların kanalları, geçirgen moleküller için düşük dirençli yollar sağlayarak membran geçirgenliğini önemli ölçüde etkilemekte ve bu sayede membran geçirgenliğinin artmasını sağlamaktadır [81].

Temel olarak Yaghi tarafından bildirilen $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$ yapısına sahip olan MOF-5 ve IRMOF-1, en önemli kafes yapılarındandır. MOF-5 gözenekli bir kübik yapı elde etmek için $[Zn_4O]^{+6}$ ve benzen-1,4-dikarboksilat (BDC) gruplarını oluşturmuştur. Bu özel kafes yapısı, MOF-5'i daha yüksek yüzey alanına, olağanüstü gözenek hacmine ve daha iyi termal stabiliteye sahip, sonsuz çeşitlilikte yapı ve fonksiyonel gruplar haline dönüştürülebilir hale getirir. Bu özellikleri nedeniyle, MOF-5 literatürde yaygın olarak incelenmiştir [82]. Aynı zamanda, membrana zirkonyum ve bakır esaslı inorganik katkılar eklenmesiyle de membranın mikro gözenek yapısı modifiye edilerek bu sayede istenilen gaz geçirgenliğinin ve seçiciliğin arttırılması hedeflenmiştir. MOF yapılarının farklı çeşitlerde oluşu ve polimerde kullanıldıkları miktarlar, membranların geçirgenlik oranlarını önemli ölçüde etkilemektedir [85].

Bir geçiş metali olan bakır (Cu), kaynakların bolluğu, düşük maliyeti, toksik olmayan özellikleri ve yüksek katalitik verimliliği nedeniyle MOF yapıların sentezinde de oldukça tercih edilir [83]. HKUST-1, CuMOF gibi bakır esaslı MOF yapılar, özellikle ticari olarak temin edilebilir reaktiflerle sentezlenebildikleri ve yüksek yüzey alanına, erişilebilir koordinasyonlu doymamış bölgelere (CUS) ve yüksek kimyasal stabiliteye sahip oldukları için büyük bir dikkat çekmektedir [84]. Örneğin HKUST-1, en çok araştırılan ve metal-organik kafes yapılardan biridir. MOF-199 veya CU-BTC olarak da bilinen HKUST-1, bakır bazlı bir metal-organik kafes yapısına sahiptir. Tipik mavi rengi, adsorbe edilen su moleküllerinin miktarına göre değişmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında literatürde özellikle PLA polimeri ile ilgili yapılan araştırmalar ve çalışmalar incelendiğinde, A. Iulianelli ve arkadaşları tarafından;

PLA polimeri kullanılarak hazırlanan membranlarda, sıcaklık ve membran kalınlığının değişiminin H_2 geçirgenliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 25-80 C sıcaklık aralığında ve 3,5- 66 μm aralıktaki kalınlığa sahip membranlarda gerçekleştirilmiştir. H_2 geçirgenlik değerinin değişimi ile beraber H_2/N_2, H_2/CO_2, H_2/CH_4 seçicilik parametrelerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada PLA membranları ilk kez H_2 ayrıştırmada kullanıma hazırlanmıştır. Saf gaz geçirgenlik testleri hem polimerik membranlarda hem de PEEK-WC membranlarda gerçekleştirilmiştir [31].

H. A. Özen ve B. Öztürk tarafından, H_2, CO_2 ve CH_4 gazlarının ayırma performansını araştırmak ve karşılaştırmak amacıyla poliimid içerisine metal organik kafes yapısı (MOF) eklenerek karışık metris membranlar hazırlanmıştır. Katkı maddesi olarak MOF5, Ni-MOF5, CuNi-MOF gibi yapılar kullanılmıştır. XRD ve FTIR karakterizasyonlarında MOF parçacıklarının benzer şekle sahip olduğu görülmüştür. MOF parçacıklarının PI ile uyumluluk sağladığı deneysel çalışma ile kanıtlanmıştır. Cu katkılı MOF'lar ile hazırlanan membranlarda yüksek gaz geçirgenliği elde edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre MOF'lar kullanılarak üretilen MMM'ler, CO_2'den H_2 ayrımı ve doğal veya biyogazdan CH_4'ün zenginleştirilmesi için kullanılabilir [39].

M. Sadeghi ve arkadaşları tarafından, polikaprolakton bazlı poliüretan-silika nanokompozit membranları hazırlanarak gaz geçirgenlik özellikleri incelenmiştir. Silika nanopartiküller, tetraetoksisilanın (TEOS) hidrolizi kullanılarak sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Nanokompozit membranlar ise çözelti harmanlama ve döküm-buharlaştırma yöntemleriyle hazırlanmıştır. Farklı silika içeriğine sahip bu membranların gaz geçirgenlik özellikleri sıcaklık ve basıncın etkisine bağlı olarak da saf CO_2, CH_4, N_2 ve O_2 gazları için incelenmiştir. Deneysel sonuçlar gaz geçirgenliğinde azalma olurken CO_2/N_2, CO_2/CH_4 ve O_2/N_2 ideal seçiciliğinde artış olduğunu göstermiştir [40].

Y. Makino ve T. Hirata tarafından, bir kitosan-selüloz ve polikaprolaktondan oluşan biyolojik olarak parçalanabilir bir laminat için O_2, CO_2 ve N_2 gaz geçirgenlik katsayılarının sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir. Katsayıların 10-25°C artan sıcaklıkla doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmalarda

biyobozunur laminat, taze ürünlerin depolanması için bir ambalaj malzemesi olarak uygun bulunmuştur [41].

C. Gonçalves ve arkadaşları tarafından, PLA polimeri ile filmler hazırlanmıştır. Ağırlıkça farklı yüzdelere sahip antioksidanlarla zenginleştirilmiş bu filmlerde üç farklı sıcaklıkta geçirgenlikler incelenmiştir. PLA filmlerinin kristallik derecesi, BHT ve TBHQ ilavesiyle azalırken, AT'nin dahil edilmesi ile arttığı görülmüştür. SEM görüntülerinde de faz ayrımı ile kanıtlanan, ağırlıkça %10 AT ve BHT içeren PLA filmlerinde gaz geçirgenliğinin ölçülemediği görülmüştür. CO_2 ve O_2 geçirgenliği sonuçları, PLA özelliklerinin antioksidanların dahil edilmesiyle iyileştirilebileceğini, fakat eklenen antioksidanın miktarına ve yapısına büyük ölçüde bağlı olduğu yorumu yapılabilmiştir [33].

V. Vatanpour ve arkadaşları tarafından, biyolojik kaynaklı ve biyolojik olarak parçalanabilen bir polimer olan polilaktik asit'in (PLA) ayırma ve saflaştırma uygulamalarındaki kullanılabilirliği araştırılmıştır. Yaptıkları araştırmada PLA polimerinin fizikokimyasal özelliklerini ve sentez yöntemlerini sunmuşlardır. Bunun yanı sıra bu polimerin su arıtma, adsorpsiyon, elektro çekim, hemodiyaliz ve gaz ayırma membranlarının hazırlanması için uygulanması, kendine özgü avantajları ve zorlukları incelenmiştir. Yapılan bu araştırmalarda, PLA polimerinin membran hazırlanmasında, gaz ayırmalarında kullanıma uygun olacağı yorumu yapılmıştır [25].

M. K. Barillas ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın amacı, çok yüksek CO_2 geçirgenliğine ve hidrojen yerine CO_2'ye karşı yüksek karışık gaz seçiciliğine sahip polimerik membranlar tasarlamaktı. Yapılan çalışmada, polifloroakrilat (PFA); polivinil asetat (PVAc); amorf polilaktik asit (PLA) polimerleri kullanılmıştır. PEG eklenerek de geçirgenlik ve seçicilik değerleri değerlendirilmiştir. PEG eklendiğinde geçirgenlik değerinin arttığı gözlenmiştir. Karışık gaz geçirgenliği, 298-423 K sıcaklık aralığında sabit bir atmosfer toplam basınçta CO_2 ve H_2 besleme akışlarının karışımları kullanılarak ölçülmüştür [34].

T. Komatsuka ve arkadaşları tarafından, PLA polimeri ile hazırlanmış membranların karakterizasyonu, geçirgenlik, yayılma ve çözünürlük gibi gaz taşıma özellikleri araştırılmıştır. Membran yoğunluğunun artan kristalliğe göre

arttığı bilgisine istinaden van Krevelen'in bir grup katkı yöntemi kullanılarak belirlenen fraksiyonel serbest hacim, artan kristallik ile azaldığı görülmüştür. Deneysel çalışmalar 35°C sabit sıcaklıkta gaz geçirgenliğini ölçmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümü yapılan gazların geçirgenliği sırasıyla $H_2 > CO_2 > N_2$ olarak sıralanabilir. Literatüre göre, bir polimer membrandaki kristallik arttıkça gaz geçirgenliği azalır. PLA harman membranındaki daha yüksek kristalliğe sahip bazı gazların geçirgenlik katsayısı, daha düşük kristalliğe sahip olandan daha büyük olduğu görülmüştür [29].

L. Bao ve arkadaşları, bu çalışmalarında çözelti döküm yöntemi ile amorf polilaktik asit (PLA) filmler elde edip gaz geçirgenliklerini ölçmüşlerdir. CO_2, O_2 ve N_2 gazları için geçirgenlik, yayılma ve çözünürlük değerleri rapor edilmiştir. L ve D yapısından oluşan PLA için L/D oranının, malzemenin amorf bir duruma soğutulması koşuluyla geçirgenlik özellikleri üzerinde hiçbir etkisi yoktur yorumu yapılabilir. Gaz geçirgenlik analizi dışında PLA optik bileşimlerinin geçirgenlik üzerindeki etkisi de araştırılmış ve önceki raporla tutarlı olduğu bulunmuştur. Deneysel çalışmaların sonucuna göre yayılma ve çözünürlük verilerinin yanı sıra basınç ölçümünün gaz bileşimine göre daha yüksek hassasiyeti, saf gaz geçirgenliği ölçümleri için gecikmeli zaman aparatının kullanılmasının lehinde olduğunu savunur ve burada bildirilen revize edilmiş PLA geçirgenlik değerlerinin benimsenmesi gerektiğini öne sürülebilir [30].

H. Sawada ve arkadaşları tarafından, Poli (laktik asit) (PLA) membranların gaz taşıma özellikleri (geçirgenlik, yayılma ve çözünürlük) ve kristallik/kristal yapı sistematik olarak incelenmiştir. Farklı sıcaklık değerleri uygulanarak sıcaklığın membran hazırlanma üzerine etkisi araştırılmıştır. PLA membranları, membran hazırlamaları sırasında ısıtma ve soğutma koşulları düzenlenerek hazırlanmıştır. 70°C'de ısıl işleme tabi tutulan PLA zarı amorf iken, 80°C'nin üzerinde ısıtılan zarın kristalli yapılara sahip olduğu görülmüştür. Sıcaklık değerinin artması ile kristalliğin arttığı yorumu yapılabilir. Kristallikten bağımsız olarak gaz geçirgenliği, difüzyon ve çözünürlük katsayıları $H_2>CO_2>O_2>N_2>CH_4$; $H_2>O_2>N_2>CO_2>CH_4$; $CO_2>CH_4>O_2>N_2>H_2$ şeklinde sıralanabilir [42].

Li ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada karışık matrisli membranları hazırlarken önce GO sentezlemişlerdir, sonrasında PEG-PEI-GO nanoparçacıkları hazırlayarak

ağırlıkça %4'lük polimer çözeltisi içine eklemişlerdir. Katkı maddeleri polimer ağırlığının %5, %10 ve %15 oranında olacak şekilde eklenmiştir. Deneysel çalışma için hazırlanılan tüm membranlar ile sırasıyla N_2, CH_4 ve CO_2 gaz geçirgenlik ölçümü yapıldıktan sonra en iyi sonuç veren membran ağırlıkça %10 PEG-PEI-GO içeren karışık matrisli membran olmuştur [43].

Günümüzde polimerik membranların kullanım alanları ve özellikle gaz ayırma uygulamalarındaki kullanımı ile ilgili çalışmalar ve araştırmalar yapılmaya devam edilmektedir. Membran gaz ayırma uygulamalarında H_2 gazı saflaştırma ve karbondioksit ayırma sistemleri en çok araştırılan alanlardandır. Polimerik membran esaslı H_2 ve CO_2 ayırma işlemleri ile ilgili literatürde çok fazla sayıda çalışma ve araştırma bulunmaktadır. Bu çalışmaların bazıları Tablo 1.1 ve Tablo 1.2'de özetlenmiştir.

Tablo 1.1 PLA esaslı karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı**	**Test Koşulları**		**Seçicilik**				**Geçirgenlik (Barrer)**								**Ref.**
	(%)	**P (bar)**	**T (°C)**	**H_2/N_2**		**H_2/CO_2**		**H_2**		**CH_4**		**CO_2**		**N_2**		
				SP	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	
PLA	% 15	6	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,8	-	[26]
PLA/PEI/Polyimide	% 50	1,01	25	57,8	47,8	57,82	13,3	1,15	3,14	3,41	11,5		66,5	121		[27]
PLA	%5	-	25	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	10,2	-	1,2	[28]
PLA	% 24,8	-	35	115	-	4,72	-	6,23	-	-	-	1,27	-	0,05	-	[29]
PLA/LDPE/PVC/ PET	% 7,4	-	35	-	136	-	5	-	6,77	-	-	-	1,21	-	0,05	[29]

Tablo 1.1 PLA esaslı karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri (devamı)

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı**	**Test Koşulları**		**Seçicilik**				**Geçirgenlik (Barrer)**								**Ref.**
	(%)	**P (bar)**	**T (°C)**	**H_2/N_2**		**H_2/CO_2**		**H_2**		**CH_4**		**CO_2**		**N_2**		
				SP	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	
PCL/Polyurethane	% 5	5	37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	0,01	[18]
PCL/Polyurethane	% 10	5	37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	0,01	[18]
PCL/Polyurethane	% 15	5	37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	-	0,01	[18]
PLA 4030-D	%10	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-	0,05	-	[30]
PLA	%10	-	25	-	-	-	-	25	-	9	-	4	-	1	-	[31]
PLA-PEEK-WC	%10	-	80	24	-	20	-	20	-	-	-	-	-	-	-	[31]
PLA	%2	-	35	200	-	7,51	-	3,4	-	0,01	-	0,45	-	0,02	-	[32]

Tablo 1.1 PLA esaslı karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri (devamı)

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı**	**Test Koşulları**		**Seçicilik**				**Geçirgenlik (Barrer)**								**Ref.**
	(%)	**P (bar)**	**T (°C)**	**H_2/N_2**		**H_2/CO_2**		**H_2**		**CH_4**		**CO_2**		**N_2**		
				SP	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	
PLA	-	1,01	30	-	-	-	-	-	-	-	-	10,2	-	-	-	[34]
PLA	-	1,01	35	-	-	4,91	-	6,23	-	-	-	1,27	-	-	-	[34]
PLA/PPO/PDMS	%25	0,5-1,0	35	1,15	1,23	4,91	5,60	6,23	6,77	-	-	1,27	1,21	5,40	4,96	[37]
PLA/GO	%0,2	1	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,10	0,27	[38]
PLA/GO	%0,4	1	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,10	0,31	[38]

Tablo 1.1 PLA esaslı karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri (devamı)

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı**	**Test Koşulları**		**Seçicilik**				**Geçirgenlik (Barrer)**								**Ref.**
	(%)	**P (bar)**	**T (°C)**	**H_2/N_2**		**H_2/CO_2**		**H_2**		**CH_4**		**CO_2**		**N_2**		
				SP	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	
PLA	%2	-	35	143	-	6,1	-	7,23	-	0,04	-	1,18	-	0,05	-	[32]
PLA	%2	-	35	136	-	5,78	-	8,46	-	0,05	-	1,46	-	0,06	-	[32]
PLA	%2	-	35	128	-	5,14	-	6,75	-	0,04	-	1,31	-	0,05	-	[32]
PLA-EVA	%5	3	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21,4	-	1,73	[10]
PLA	-	-	35	1,43	-	6,13	-	7,23	-	4,13	-	1,18	-	5,04	-	[25]
PLA/AT	%2		20	-	-	-	-	-	-	-	-	1,87	1,3	-	-	[33]
PLA/BHT	%2		20	-	-	-	-	-	-	-	-	1,87	0,75	-	-	[33]

Tablo 1.2 Polimer/MOF karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı (%)**	**Test Koşulları**		**Seçicilik**				**Geçirgenlik (Barrer)**								**Ref.**
		P (bar)	**T (°C)**	**H_2/N_2**		**H_2/CO_2**		**H_2**		**CH_4**		**CO_2**		**N_2**		
				SP	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	
PI/CuMOF-5	%5	3	25	-	-	5,5	3,2	11	16	0,2	0,6	2	5	-	-	[21]
PI/CuMOF-5	%10	3	25	-	-	5,5	3,09	11	17	0,2	0,6	2	5,5	-	-	[21]
PI/CuMOF-5	%5	3	25	-	-	5,5	3,2	11	16	0,2	0,6	2	5	-	-	[21]
PI/CuMOF-5	%15	3	25	-	-	5,5	2,5	11	17,5	0,2	0,8	2	7	-	-	[21]

Tablo 1.2 Polimer/MOF karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri (devamı)

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı**	**Test Koşulları**		**Seçicilik**				**Geçirgenlik (Barrer)**						**Ref.**
	(%)	**P (bar)**	**T (°C)**	**CO_2/N_2**		**CO_2/CH_4**		**N_2**		**CH_4**		**CO_2**		
				SP	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	
PI/CuMOF5	%15	5	25	-	-	10	9	-	-	0,25	0,9	2,23	8	[21]
PVAc/Mg-MOF74	%20	6	150	-	-	10,6	24,8	-	-	0,07	4,7	0,71	4,7	[22]
PEBAX 2533/ ZIF-8	%15	6	25		-	-	10,4	-	-	-	56	-	508,6	[23]
Matrimide 5218/ ZIF-8	%20	4	22		-	-	18,6	-	-	-	1,1	-	19,7	[23]

Tablo 1.2 Polimer/MOF karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri (devamı)

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı (%)**	**Test Koşulları**		**Seçicilik**				**Geçirgenlik (Barrer)**						**Ref.**
		P (bar)	**T (°C)**	**CO_2/N_2**		**CO_2/CH_4**		**N_2**		**CH_4**		**CO_2**		
				SP	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	
6FDA-ODA / MOF-199-NH_2	%10	2	35	-	-	-	59,7	-	-	-	0,4	-	26,6	[23]
Matrimide/ MOF5	%10	2	35	-	-	-	51,3	-	-	-	0,2	-	11,1	[23]
PI/ Matrimid CuBTC	%30	10	35		8-24	-	18-24	-	-	-	-	-	15-18 GPU	[24]
ODPATMPDA/ CuBTC	%10-40	2,02	35		-	-	-	-	3,8-9,3	-	2,8-9,4	-	79-260,7	[24]

Tablo 1.2 Polimer/MOF karışık matris membranların gaz geçirgenlik özellikleri (devamı)

Membran	**Katkı Maddesi Miktarı (%)**	**Test Koşulları**		**Seçicilik**				**Geçirgenlik (Barrer)**								**Ref.**
		P (bar)	**T (°C)**	**CO_2/N_2**		**CO_2/CH_4**		**H_2**		**CH_4**		**CO_2**		**N_2**		
				SP	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	**SP**	**KM**	
Pebax/GO	%5	-	35	37,2	37,7	12,9	12,6	9,0	7,3	5,1	2,7	87,6	44,3	2,0	1,2	[35]
Pebax/GO/core shell ZIF	%2,5	-	35	37,2	53,6	12,9	16,2	9,0	12,6	5,1	8,2	87,6	132,3	2,0	2,5	[35]
Pebax/GO/core shell ZIF	%5	-	35	37,2	61,9	12,9	17,5	9,0	14,9	5,1	9,9	87,6	173,2	2,0	2,8	[35]
Pebax/GO/core shell ZIF	%10	-	35	37,2	46,2	12,9	15,7	9,0	11,3	5,1	6,1	87,6	95,1	2,0	2,1	[35]
Pebax/GO	-	3	25	-	91	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	[36]

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde, gaz karışımları endüstriyel olarak kriyojenik damıtma, adsorpsiyon ve polimerik membranlar gibi birçok yöntemin kullanılmasıyla ayrılmaktadır. Sağladığı avantajlar sebebiyle membran sistemlerinin kullanımı daha çok tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında polimerik membranlar hazırlanıp içerisine farklı katkı maddeleri eklenerek oluşturulan karışık matris membranların gaz geçirgenlik ölçüm yetenekleri araştırılmıştır. Karışık matris membranlar (MMMs) için dolgu maddesi olarak metal organik kafes yapısına sahip CuMOF ve CuMOF@GO tercih edilmiştir. Tezin amacı, hazırlanan PLA bazlı polimerik membranların ve karışık matris membranların gaz geçirgenliklerinin nasıl değiştiği ve gaz ayrımında endüstriyel olarak polimerik membranların üretilmesi konusunda literatüre katkı sağlayabilmektir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışması kapsamında membran gaz geçirgenliğinde çözücü etkisini araştırmak amacıyla PLA polimeri içeren membranlar kloroform ve diklorometan çözücüleriyle hazırlanmıştır. Farklı çözücülerin etkisi ile H_2 geçirgenliği ve H_2'ye bağlı seçicilikleri artırmak hedeflenmiştir. PLA polimeri ile uyumunu ve gaz geçirgenliğindeki etkisini araştırmak amacıyla, PEG katkı maddesi ve solvotermal yöntem ile sentezlenen CuMOF ve CuMOF@GO yapıların eklenmesiyle karışık matrisli membranlar elde edilmiştir. CuMOF nanokristal yapısının PLA polimeri ile etkileşimini gözlemlemek ve gaz geçirgenliğine olan katkısını görmek hedeflenmiştir. Aynı zamanda PLA'ya göre bazı fiziksel ve kimyasal özelikleri farklı olan PCL polimerinin, PLA ile birleşiminin gaz geçirgenliğine etkisini görebilmek için PLA/PCL polimerik membranları da hazırlanmıştır ve H_2 geçirgenliğini artırması amaçlanmıştır.

2
MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ

Membranlar iki farklı ortam arasında belirli molekülerin bir ortamdan diğer ortama geçişinde istenilen madde yada taneciklerin boyutuna özel olarak izin veren, istenilmeyen madde yada tanecikleri bir ortamdan diğer ortama geçişine izin vermeyen seçici ve geçirgen zar olarak tanımlanabilir. Membranlar, moleküllerin iki farklı ortam arasındaki geçişinde basınç farkı ve sıcaklık gibi belirli özelliklerden fayda sağlarlar. Sıcaklık arttıkça moleküllerin ya da taneciklerin kinetik enerjisi artar ve enerjisi artan taneciklerin membranlardan geçişi daha hızlı gerçekleşir. Membranlar tek tip olmayıp farklı özelliklere sahiptirler. Bazı membranlar çok küçük yapılı ve gözenekli olabildiği gibi gözenekli yapıya sahip olmayan membranlar da mevcuttur. Farklı özelliklere sahip olmaları kullanım alanlarının çeşitli olmasını sağlar. Örneğin gözenekli membranlar şekil, boyut ve yükün durumuna göre ayırma sağlarken, gözeneksiz membranlar dfüzyon sorpsiyon ile ayırım gerçekleştirir. Membranlar genel olarak seçici ve geçirgen özelliklerden faydalanarak istenilen ortamdan istenilen tanecik boyutunu ayırmak ve istenilmeyen tanecik veya molekülleri o ortama almamak üzere tasarlanmıştır ve sistemler buna göre düzenlenerek amaca uygun yapılmaya çalışılmıştır.

2.1 Membranların Sınıflandırılması

Membran ve membran sistemleri kullanım amacına göre kendi içinde sınıflandırılmaktadır (Tablo 2.1). Özellikle üç temel amaç sıralanabilir: derişiklendirme, saf madde elde etme ve fraksiyonal ayırma. Aynı zamanda kullanılacağı alana bağlı olarak da pek çok farklı membran tipi bulunmaktadır. Kullanım alanlarına ve temel özelliklerine göre sınıflandırılmaları mevcuttur. Üretildiği materyale göre, organik ve inorganik membranlar olarak; gözenek sayısına göre gözenekli ve gözeneksiz membranlar; morfolojik yapısına göre simetrik, asimetrik, kompozit membranlar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu temel sınıflandırmalara ek olarak, membranları yapılarındaki dağılıma göre homojen ve

heterojen; yüklerine göre ise pozitif, negatif veya nötr olarak gruplandırmak da mümkündür [44].

Tablo 2.1 Membranların sınıflandırılması [45]

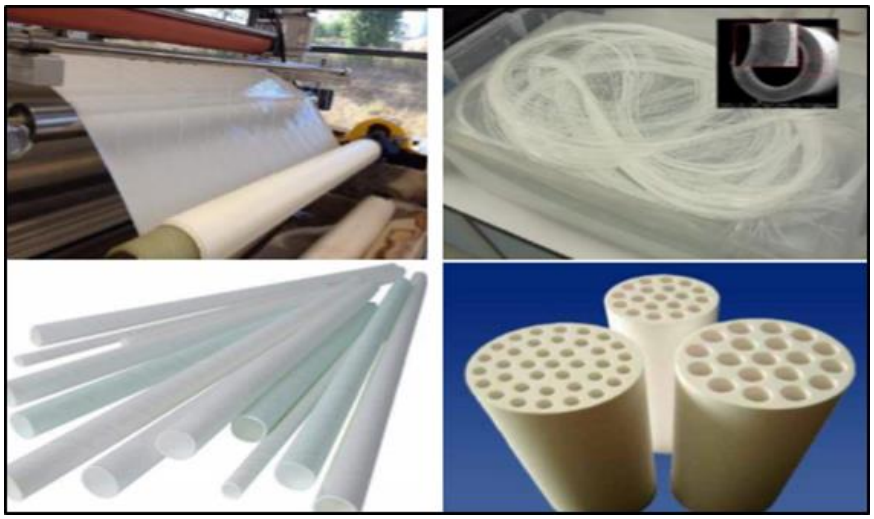
Malzemesine göre	Organik İnorganik
Yapısına göre	Simetrik Asimetrik Kompozit
Seçici geçirgen tabakaya göre	Gözenekli Gözeneksiz
Gözenek çaplarına göre	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters Osmoz

Yapılan tüm sınıflandırmalara göre en temel sınıflandırma simetrik, asimetrik ve kompozit olarak gruplandırılabilir. Mikro gözenekli membranlar, çalışma prensibi açısından, tek tip yapıya sahip olan simetrik membranların en basitidir. En temel kullanım alanları filtrasyon sistemleridir. Mikro gözenekli membranlarda ayırma bir eleme hareketi ile gerçekleştirilir. Mikro gözenekli membranlar sinterleme veya germe yöntemleri ile pervaporasyon için iyon değişim membranları döküm yöntemi ile ultrafiltrasyon (UF) ve mikrofiltrasyon (MF) proseslerinde kullanılan membranlar faz değişimi yöntemi ile üretilirler.

Asimetrik membranlar ise kompozit yapılar veya tek polimerlerden faz inversiyonu ile üretilir. Bu membranlar genellikle difüzyon membranları olarak sınıflandırılır ve pervaporasyon (PV), ters ozmos (RO), ve gaz ayırmada (GS) kullanılır.

2.2 Membran Modülleri

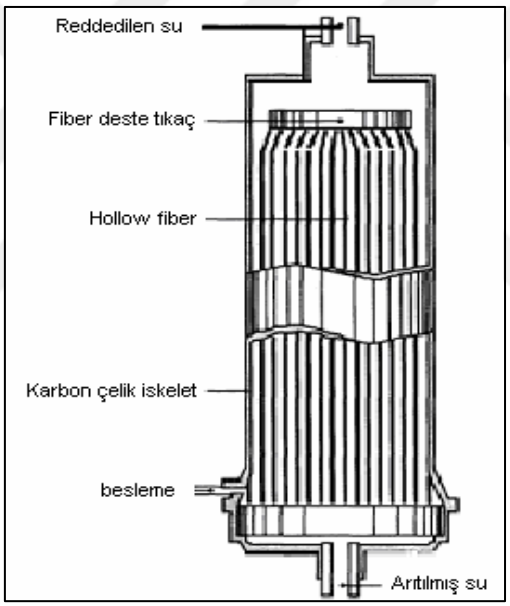
Membranların geometrik şekillerine göre sınıflandırılması membran modüllerini ortaya çıkarmaktadır. İçi boş lif, plaka-çerçeve, borusal ve spiral sargı modülleri olmak üzere 4 tip modül bulunmaktadır (Şekil 2.1). Bu modüller içinde en yaygın kullanıma sahip içi boş lif ve spiral sargılı modüllerdir [44].



Şekil 2.1 a) Düz plaka (MEMTEK), b) İçi boşluklu fiber (MEM-TEK), c) Tübüler (Xylemflowcontrol, 2017), d) Çok delikli membranlar (Advantecmfs, 2017)

2.2.1 İçi boş lif membrane modülü

Şekil 2.2'de görseli verilen bu modül silindir şekle sahip olup içten dışa veya dıştan içe doğru faaliyet göstermektedir. Bu çalışma prensibine göre ayrılan tabaka iç yüzeyde ya da dış yüzeyde oluşabilmektedir. İçi boş lifin dış çapı ortalama 100-200 µm aralığında, membran alanı ise 0,2-1 m^2 aralığında değişmektedir. Dıştan içe doğru çalışma prensibine sahip proseslere örnek olarak askıda katı madde derişimi yüksek prosesler verilebilir. Membranlarda mekanik dayanıklılığın yüksek olması tercih edilir. Bu sebeple bu modül için içi boş örgü ip üzerine polimer kaplanması ile yüksek dayanıklılık elde edilir. Birçok kullanım alanına sahip olan bu modülün en yaygın uygulama alanı deniz suyundan saf su elde edilmesi sırasında kullanımıdır [45]

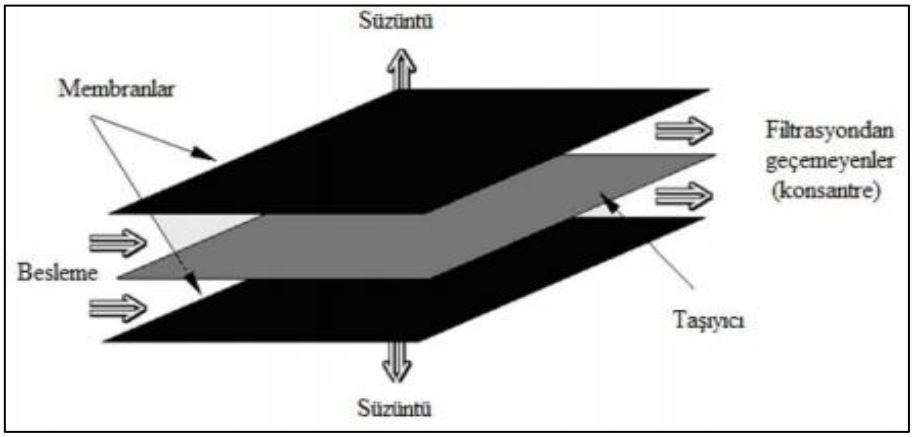


Şekil 2.2 İçi boş lif membran modülü [46]

2.2.2 Plaka-çerçeve membran modülü

Düz plaka membran olarak da bilinen bu modüllerde membranın iki yüzeyinden de yararlanılır. Yüzeyin biri aktif ayırmanın gerçekleştiği tabaka iken diğeri membrandan geçen süzüntünün alınmasını sağlayan yüzeydir. Maliyeti düşük bir modül türüdür. Çeşitli üretim yöntemleri ile üretilmektedir fakat en yaygın üretim şekli destek bir malzeme üzerine polimer kaplanmasıyla oluşumudur. Bu modül

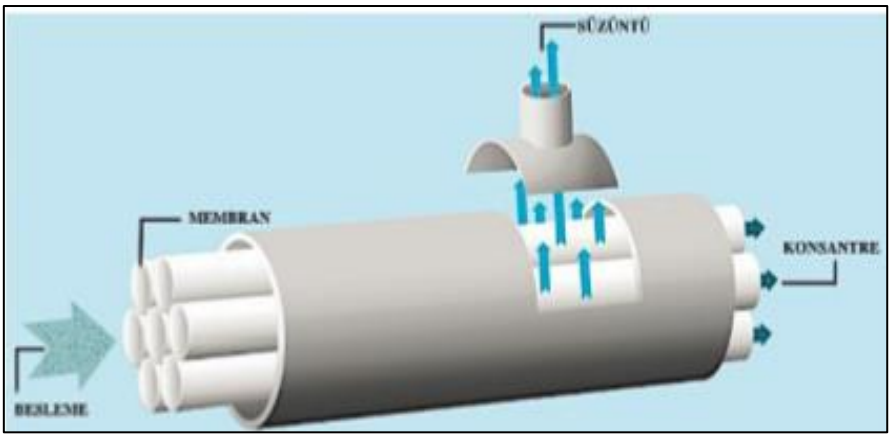
daha çok küçük ölçekli uygulamalarda kullanılır [46]**.** Modülün çalışma ilkesi Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Plaka-çerçeve membran modülü [46]

2.2.3 Borusal modül

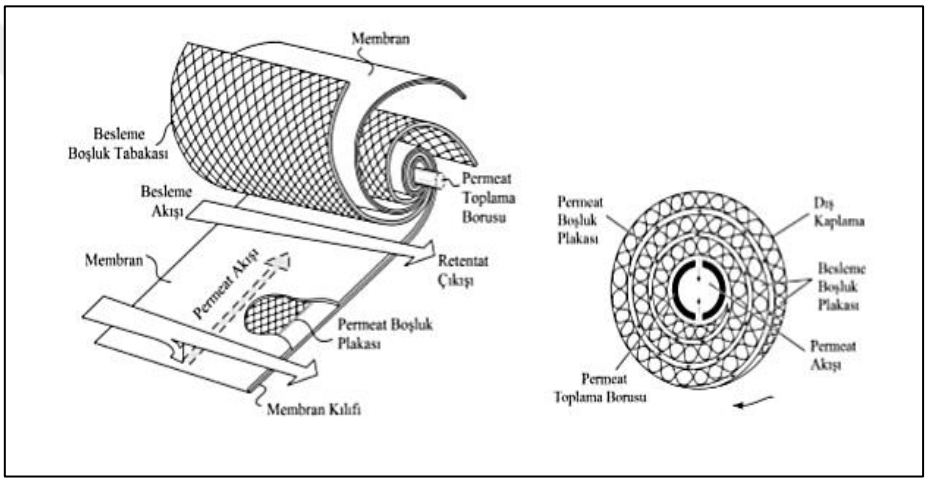
Silindirik şekle ve daha geniş çapa sahip membran modülüdür (Şekil 2.4). Tübüler membran olarak da adlandırılan bu modül, endüstriyel atık suların arıtımı, gıda ve içki endüstrilerinde sıkça kullanılmaktadır. Birçok avantajı olduğu gibi dezavantaj yarattığı durumlar da mevcuttur. Bu dezavantajlara örnek olarak, yüzey alanının geniş olması nedeniyle fazla alan kaplamaları ve büyük kapasitelerde kullanımının maliyetli olması verilebilir. En yaygın üretim şekli kumaşın iç yüzeylerinin polimer kaplanmasıdır. İçi boş lifli modül gibi akışın içten dışa doğru olduğu bu modül diğerleri ile karşılaştırıldığında verimin düşük olduğu görülmektedir [44].



Şekil 2.4 İçi boş lif membran modülü [46]

2.2.4 Spiral - sargı modülü

Sarmal bir yapıya sahip olan spiral-sargı modülleri, delikli yapıya sahip bir çelik borunun etrafına destek malzeme ve membran tabakalarının zarf şeklinde sarılması ile oluşur. Bu düzenleme sayesinde modül minimum hacme sahip olur. Diğer modüllerle karşılaştırıldığında kullanım alanlarının çok geniş olmadığı görülmektedir. Önemli olarak NF ve RO uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu uygulamalara ek olarak gıda üretimi vb. alanlarda da kullanılmaktadır. Kullanım avantajlarına örnek olarak düşük maliyete ve güçlü, kompakt yapıya sahip olması verilirken, kolayca temizlenememesi ve geri dönüştürülemez olması olumsuz taraflarındandır. Bu modüle ait şematik gösterimi Şekil 2.5'teki gibidir [46].

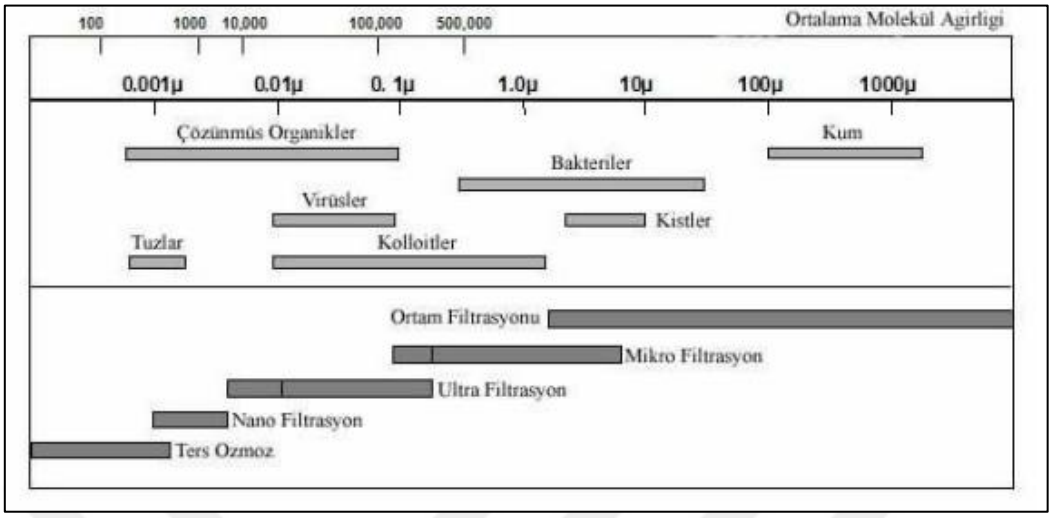


Şekil 2.5 Spiral-sargı membran modülü [47]

2.3 Membran Prosesleri

Seçici geçirgen özelliğe sahip membran zar yapısından protein, nişasta ve yağ gibi makro büyüklükteki tanecikler geçemezken, aminoasit ve inorganik maddeler gibi mikro boyuttaki tanecikler çok küçük oldukları için geçebilmektedir. Özellikle ayırma işlemlerinin gerçekleştirilmesinde kullanılan membran prosesleri birçok kullanım alanına sahiptir. Ayırma prosesleri konsantre olmuş, parçalanmış ürünlerin yanı sıra süreç sırasında oluşan yan ürünlerin ayrılmasını sağlamaktadır. Diğer uygulama alanlarına örnek olarak buharlaştırma, enerji üretimi ve dönüşümü, atık su arıtımı verilebilmektedir. Membran ayırma prosesleri bileşenlerin molekül

ağırlıkları ve boyutlarına göre ayırma işlemini gerçekleştirmektedir [46]. Şekil 2.6'da molekül ağırlığı ve gözenek çaplarına göre olan karşılaştırma verilmektedir.



Şekil 2.6 Süzülen madde, gözenek çapı, membran prosesleri arasındaki ilişki [47]

Membran proseslerinin işlem sürecinde 4 temel faktör göz önünde bulundurulur: Taşınım mekanizması, seçicilik, geçirgenlik, itici güç.

Membran prosesleri, farklı özelliklere sahip olsalar da temel bir amaçları vardır: her bileşik için aynı seçiciliğe sahip olmayan ve aynı zamanda tam geçirgen olmayan membran boyunca, sürücü kuvvetin homojen dağılıma sahip olacak şekilde uygulanmasıdır. Membranlar yürütücü gücün türüne göre farklı başlıklar altında sınıflandırılabilir [47]:

- Basınç yürütücü kuvvetli işlemler: MF, UF, NF, RO, GS, PV.
- Konsantrasyon yürütücü kuvvetli işlemler: Diyaliz, Ozmos.
- Sıcaklık farkı ile yürüyen işlemler: Membran distilasyon.
- Elektriksel potansiyel farkı ile yürüyen işlemler: Elektrodiyaliz, Membran elektroliz, Elektroforez.

Membran proseslerin işletiminde birtakım parametreler etkilidir. Her parametrenin optimum değeri maksimum sonucun elde edilmesini sağlamaktadır. Bu parametreler:

- Sıcaklık,
- pH,

- Basınç veya trans membran basıncı,
- Besleme konsantrasyonu,
- Akı,
- Membran tabaka yoğunluğu,
- Hava/su resikülasyonu,
- Ön arıtma şeklinde listelenmektedir.

2.3.1 Filtrasyon prosesleri

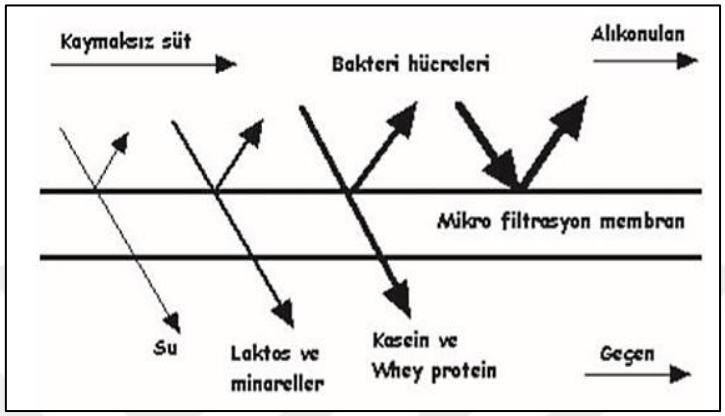
Membran ayırma süreçlerinde yaygın olarak kullanılan filtrasyon prosesleri mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmos, pervaporasyon ve gaz ayırma şeklinde sıralanabilir. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlar su ve suda çözünmüş birçok maddenin geçişine izin verirken bazı partiküllerin geçişine izin vermez. Ters ozmos membranlar ise çözünmüş tuzlar gibi makromolekülleri de tutar.

Membran filtrasyon prosesleri endüstride birçok uygulama alanına sahiptir. MF membranları, steril filtrasyondan primer hücre geri kazanımı, kollodial süspansiyonların saflaştırılması, substrattan bakteri ayırma, meyve suyu, bira gibi içeceklerin berraklaştırılması gibi alanlarda kullanılmaktadır. UF membranlarının su ve atık su işlemleri gibi MF membranları ile ortak kullanım alanları dışında protein çözeltilerinin derişiklendirilmesinde de kullanılır. Fermantasyon besi yerlerinin derişiklendirilmesi ile deniz suyu ön muamelesi, yer altı suyu işleme gibi uygulama alanlarında ise NF membranlarından yararlanılmaktadır. GS membranları havadan hidrokarbon buharlarının ayrılması ile havadan oksijen ve azotun ayrılması gibi gaz ayırma proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer membran türlerine göre kullanımı daha yaygın olan PV membranları, organik çözücülerin dehidrasyonu ve ayrılması, azeotropik karışımların ayrılması, alkollü içki dealkolizasyonu gibi endüstride birçok yerde karşımıza çıkmaktadır. RO membranları ise daha çok suların arıtılması proseslerinde kullanılmaktadır [47].

2.3.1.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon (MF) membranlar, 0,05-2 μm arasında değişen gözenek çaplarına sahip filtrasyon membranları olup basınç sürücülü membran prosesleri içinde en yaygın kullanılandır. Ayırma işlemi temelde gözenek boyut farklılıklarına göre

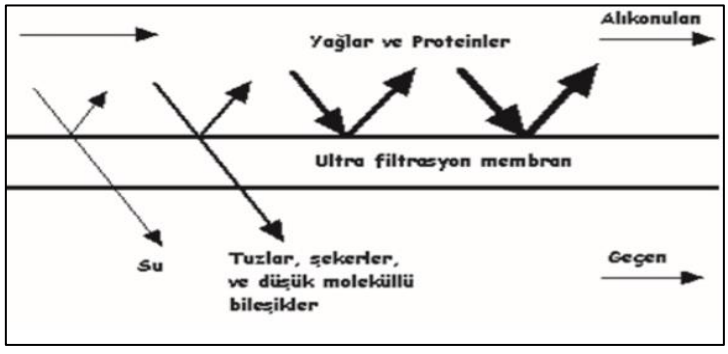
yapılmaktadır. Bu membranlar ayırma işlemini fiziksel olarak elekten geçirme prensibine dayanarak gerçekleştirmektedir. Seçici geçirgen özelliğe sahip olduklarından Gözenek çapından büyük olan bileşenler membrandan geçemez ve yüzeyde kalır. Kullanım alanına örnek olarak metal kaplama işlemelerinde üretilen mikron boyutlu partiküllerin ayrılması verilebilir. MF'ye ait şematik gösterim Şekil 2.7'de görülmektedir [44].



Şekil 2.7 Mikrofiltrasyon [44]

2.3.1.2 Ultrafiltrasyon (UF)

Mekanizma olarak mikrofiltrasyona benzeyen Ultrafiltrasyon (UF) membranların delikçapı 0,05-1 nm aralığında değişmektedir. Bu membranlarda ayırma temel olarak üst tabakada gerçekleşir, üst tabakaya yardımcı olan alt tabaka ise yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahiptir. Ayırmada esas etken moleküler büyüklük olup UF membranları, daha çok küçük partikülleri ve akışkandan çözünmüş molekülleri ayırmak için kullanılır (Şekil 2.8).

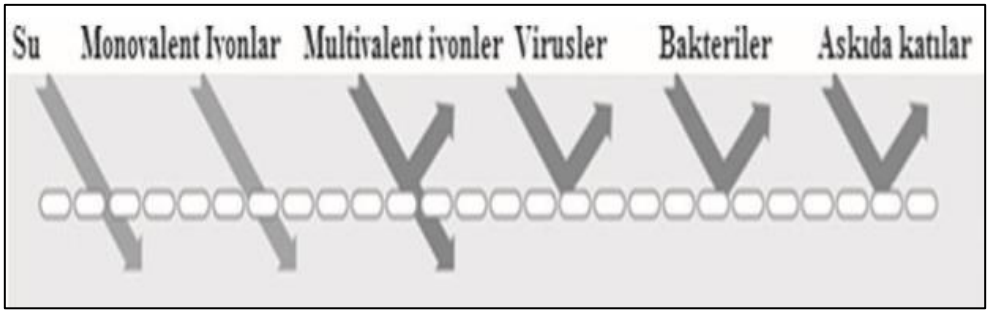


Şekil 2.8 Ultrafiltrasyon [44]

Her filtrasyon membranında maddelerin tutulma düzeyleri vardır. Bu ayırmada molekülün yükü ve şekli önemli bir yere sahiptir. Bu konum moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO) olarak adlandırılmaktadır. Üretici firmalar tarafından verilen bu değer her membran için farklıdır. Ultrafiltrasyon membranları genel bir ifadeyle açıklamak gerekirse, membran tarafından tutulmuş maddelerin yoğunlaştırılmasında ya da membrandan geçmiş olan maddelerin özellikle de akışkanın saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır [44].

2.3.1.3 Nanofiltrasyon (NF)

Yaklaşık 1-10 nm'lik bir moleküler ağırlık engelleme sınırına sahip olacak şekilde üretilen nanofiltrasyon (NF) membranları, ultrafiltrasyon ve ters ozmos membranları arasında bulunan bir membran türüdür. Gözenek boyutları yaklaşık 0.002 μm'dir. NF membranları UF membranlarının tutamayıp geçirdiği çözünmüş tuzlar, düşük molekül ağırlıklı organik maddeler gibi bazı maddelerin tutulması için kullanılmaktadır. Uygun koşulların sağlanamadığı durumlarda dezavantaja dönüşen düşük olmayan çözücü geçirgenliğe sahip olma ve dolayısıyla daha düşük enerji tüketimi gibi avantajları vardır [44]. NF membranı şematik olarak Şekil 2.9'da gösterilmektedir.

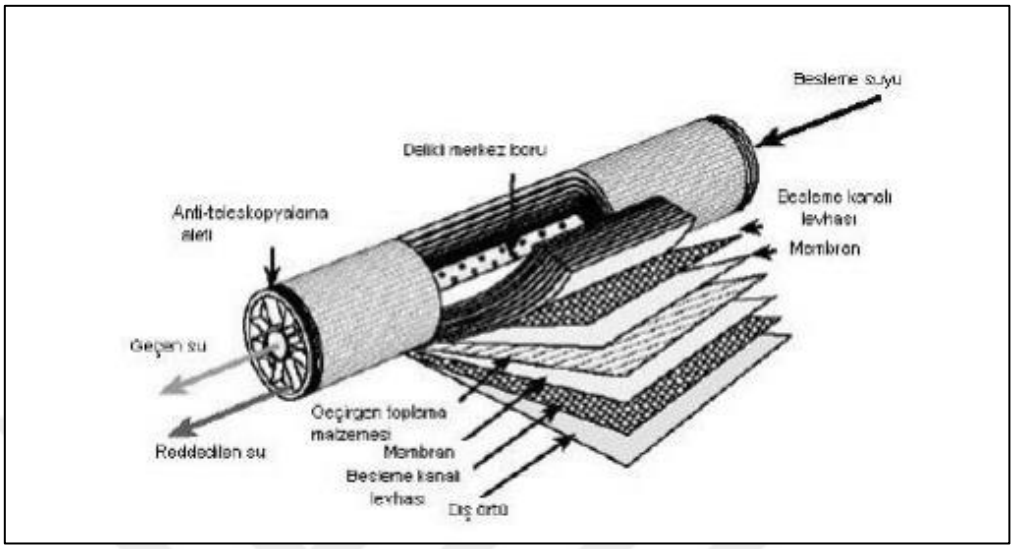


Şekil 2.9 Nanofiltrasyon [44]

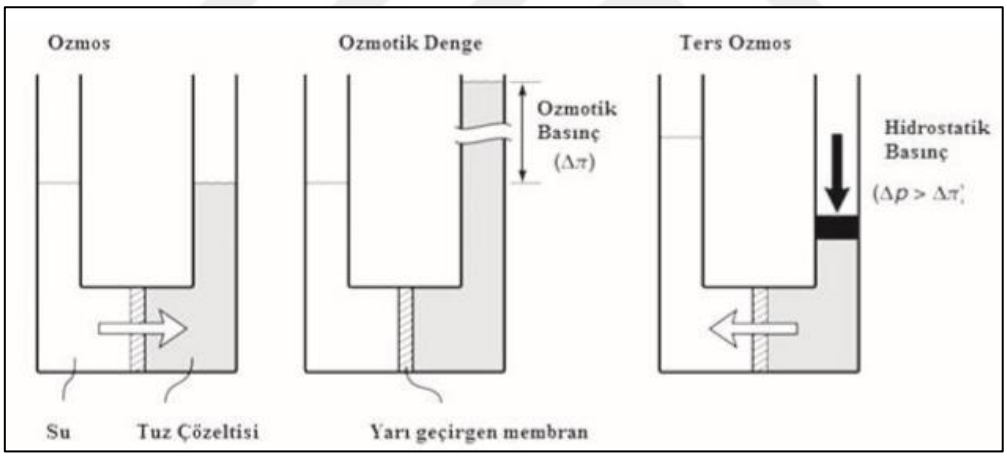
2.3.1.4 Ters ozmos (RO)

Ters ozmos, ozmos ile doğrudan ilişkili olan bir filtrasyondur ve en karmaşık ayırma prosesine sahiptir. Genel kullanım amacı, düşük molekül ağırlıklı çözünmüş maddelerin çözeltiden giderilmesidir. Membran gözenek çapları 0,1-1,5 nm arasında değişiklik göstermektedir. Genellikle spiral sargı ile içi boş lif modüller tercih edilir (Şekil 2.10). Ozmos etkisinde, osmotik basınç etkisiyle su yoğun

çözelti kısmına doğru akar. Ters ozmos (Şekil 2.11) ise suyun daha yoğun olan çözeltiden, düşük olmayan basınç yardımı ile seyreltilmiş çözeltiye doğru akmasıdır [45].



Şekil 2.10 Ters ozmoz işleminin gerçekleştirildiği spiral sargı modülü [47]

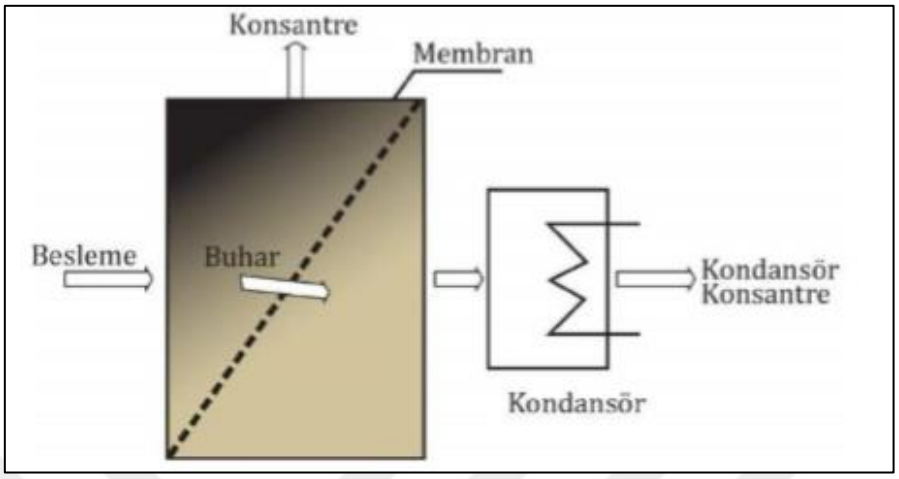


Şekil 2.11 Ters ozmos – ozmos filtrasyonları [45]

2.3.1.5 Pervaporasyon (PV)

Yeni bir membran prosesi olan pervaporasyon (PV), sıvı karışımlardaki bileşenlerin ayrılmasında kullanılır. Bu ayırma prosesinde önemli faktör buhar basıncıdır. Membran içerisinde gerçekleşen taşınım, besleme çözeltisi vesüzüntü arasındaki buhar basıncı farkından dolayı gerçekleşmektedir. Gaz ayırma ve ters ozmos ile ortak özelliklere sahip olan bu ayırma prosesinin en büyük farkı oluşan ürünün buhar fazında oluşudur. Temiz teknoloji olarak da adlandırılan PV prosesinden

seçici olarak geçirilen bileşenler besleme içinde daha düşük yüzdeliğe sahip olduğunda ekonomik açıdan daha avantajlı olmaktadır. Pervaporasyon çalışma prensibi şematik olarak Şekil 2.12'deki gibidir [44].



Şekil 2.12 Pervaporasyon [44]

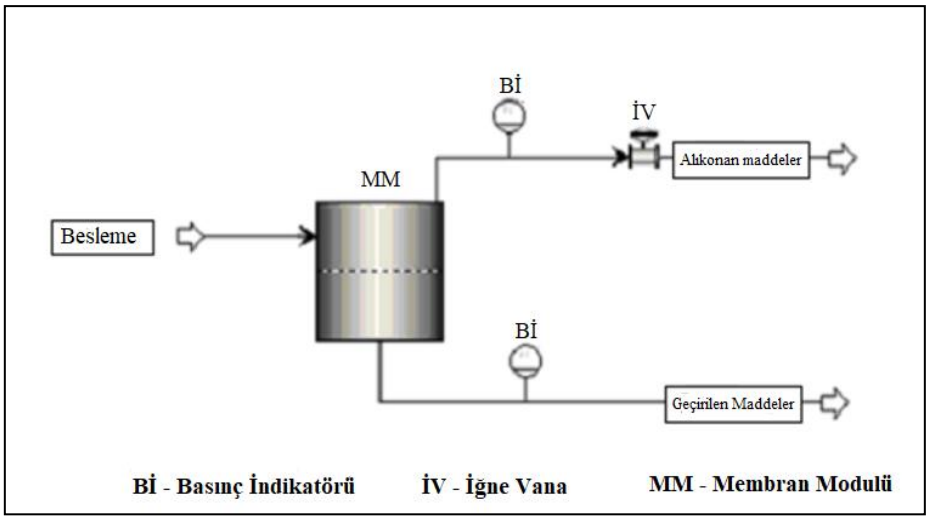
2.3.1.6 Gaz ayırma

Gaz ayırmanın seçicilik özelliğine sahip membranların kullanılması ile gerçekleştiği bu proses gaz-gaz ortamları arasındaki derişim ve basınç farkına dayanmaktadır. Gaz boyutunun küçülmesi ve gaz çözünürlüğünün artması geçirgenliği etkileyen faktörlerdendir. Ayırmanın gerçekleşmesinde membran gözeneklerinin büyüklüğü önemli rol oynamaktadır. Ayırma işlemi de gözeneklerdeki hareket dolayısıyla gerçekleşir, bu hareketler Knudsen difüzyonu ile açıklanabilir. Eğer membran gözenekleri çok küçükse gaz molekülleri eleme yardımı ile ayrılır. Kullanım alanları geniş bir ayırma prosesidir. Metan gazından hidrojenin ayrılması, karbondioksitin tutulması, havada oksijen veya azotun ayrılması örnek olarak verilebilir [49].

3
MEMBRAN ESASLI GAZ AYIRMA İŞLEMLERİ

Gaz ayırma prosesleri, ürünlerin izolasyonu ve reaktanların geri kazanımı için kimya endüstrilerinin ayrılmaz bir parçasını oluşturur. Aynı zamanda ikili gaz karışımlarının ayrılması, çok sayıda endüstride değerli gazların geri kazanılması ve kirlilik kontrolünün sağlanması için önemli bir birim işlemdir [48].

Gaz ayırmayı gerçekleştirmenin en yaygın yöntemlerinden biri membran gaz ayırma prosesleridir. Membran ayırma teknolojileri 18. yüzyıldan beri bilinmektedir. Zamanla membranlar ticari olarak üretilip farklı alanlarda kullanılmaya başlanmış ve uygulama basitliği sebebiyle giderek yaygınlaşmıştır. Gıda endüstrisinde, biyoteknolojide, acı ve tuzlu bir içeriğe sahip olan sulardan içme suyu elde edilmesinde, tehlikeli atıkların bertaraf edilmesinde, atık suların arıtılmasında ve daha birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca H_2, CH_4 ve O_2 gibi ticari olarak önemli gazların doğal gazdan ayrılması ve saflaştırılması gibi uygulamalara olan ilginin gün geçtikçe artması ile özellikle gazları ayırmada ve atık gazların temizlenmesinde de membran ayırma teknolojileri kullanılmaya başlanmıştır. Membran ayırma yöntemleri özellikle sermaye yatırımını ve işletme maliyetini azaltabilen modern tekniklerdir. Şekil 3.1'de membran gaz ayırma proses şeması görülmektedir [48].



Şekil 3.1 Membran gaz ayırma prosesinin şematik bir gösterimi [48]

Membran teknolojisi, hızlı kütle aktarımı ve belirli bir gaza karşı yüksek seçicilik içeren çok boyutlu karakterinden dolayı geleneksel ayırma teknikleri ile hem rekabet edebilir hem de onları tamamlayabilir hale gelmiştir [48].

Membran gazı ayırma işleminin bazı avantajları [48]:

- Sürekli ve otomatik işletme imkânı sağlayanprosesler olmaları,
- Sıcaklık değişiminden oldukça az etkilenmeleri,
- Az enerji kullanmaları,
- Belirli bir boyut sınırlandırmasına tabi tutulmamaları,
- Modüler olarak tasarlanabilmeleri,
- Kirleticinin formu ve kimyası üzerine etki etmemeleri,
- Kimyasal katkı maddelerine ihtiyaç duymamaları,
- Fazla yer ihtiyacına gerek duymamaları,
- Çok yüksek konsantrasyonlarda bile uygulanabilmeleri,
- Gerektiğinde taşınabilir olmaları,
- Herhangi bir inşaat gerektirmemesi,
- Maliyetinin gün geçtikçe daha da aşağılara çekilebilir olması şeklinde sıralanabilir.

Membran gazı ayırma işleminin bazı dezavantajları [48]:

- Besleme akımının kirli olması,
- Beslemede sıvı kalması ya da 1 μm'den büyük parçaların ayırma işleminin etkinliğini bozması,
- Modüler yapılarından ötürü geniş membran tesislerinde ölçek arttırma işleminin maliyetli olması,
- Membranların itici güç olarak basınç kullanmalarından dolayı gaz sıkıştırma işleminin maliyetli olması şeklinde sıralanabilir.

3.1 Membran Gaz Ayırma Uygulamaları

Birçok araştırmacı, havadan O_2/N_2'yi, enerji santrallerinden CO_2/N_2'yi, çöp sahaları, biyogaz veya doğalgazdan CO_2/CH_4'ü ayırmak, aynı zamanda amonyak üretiminde H_2 geri kazanımını sağlamak, arıtma tesislerinde olefin-parafini ayırmak için farklı membran çeşitleri kullanmakta veya sentezlemektedir. Potansiyel bir polimerin geliştirilmesi membran teknolojisinde temel araştırma alanıdır. Yeni membranların geliştirilmesindeki amaç ise geçirgenliği ve seçiciliği arttırmak veya seçiciliği tehlikeye atmadan geçirgenliği arttırmaktır. Membranlar, polikarbonatlar, poliimidler, poliamidler, polieterimidler veya polisülfonlar gibi farklı polimerlerden çeşitli tekniklerle hazırlanabilir [48]. Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de sırasıyla membran esaslı bazı gaz ayırma uygulamaları ve gaz ayrıştırmalarında polimerik membran uygulamaları verilmiştir.

Tablo 3.1 Membran esaslı gaz ayırma uygulamaları [49]

Gaz Ayırma İşlemi	**Uygulama Alanı**
O_2/N_2	Oksijen zenginleştirme/İnert gaz üretimi
H_2/Hidrokarbonlar	Hidrojen zenginleştirme
H_2/N_2	Azot arıtma
H_2/CO	Sentez gazı ayarlama
H_2O/Hidrokarbonlar	Doğal gazdan su giderme

Tablo 3.2 Membran esaslı gaz ayırma uygulamaları (devamı) [49]

Gaz Ayırma İşlemi	**Uygulama Alanı**
CO_2/Hidrokarbonlar	Asit gazı arıtma, çöp gazı iyileştirme
He/N_2	Helyum geri kazanımı
He/Hidrokarbonlar	Helyum ayırma
H_2S/Hidrokarbonlar	Asit gazı arıtma
Hidrokarbonlar/Hava	Hidrokarbon geri kazanımı
H_2O/Hava	Havadan nem giderme

Tablo 3.3 Gaz ayırma uygulamaları ve kullanılan polimerler [50]

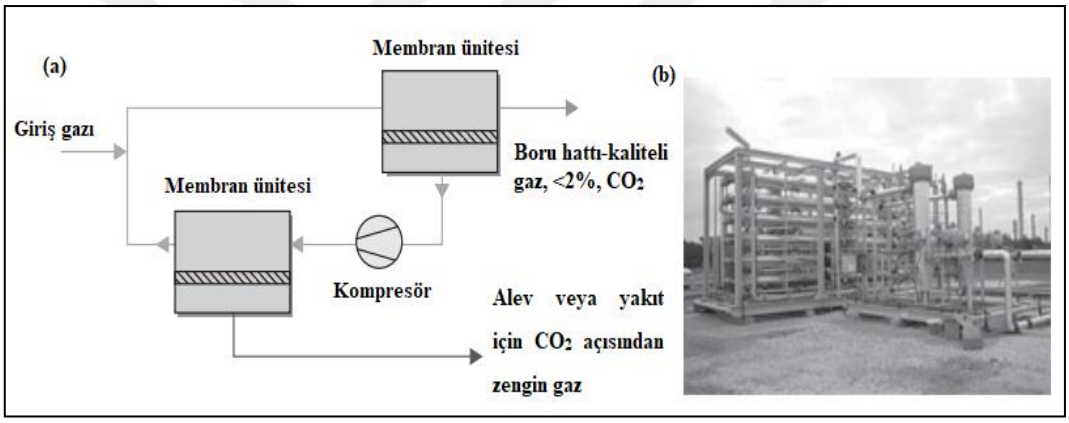
Ayırma İşleminin Uygulanacağı Gaz Karışımları	**Uygun Polimerler**
O_2/N_2	Silikon lastik Polisiloksan blok-polikarbonat Polisülfon Etilselüloz Poli [(1-trimetilsilil) -1-propin]
H_2'den O_2, CO_2 ve N_2 ayırma	Polisülfon
Hidrokarbondan asit gazlarını ayırma (Örneğin, CO_2 ve H_2S)	Selüloz asetat Polisülfon Polieterimid

3.1.1 Karbondioksit ayırma

Şu anda dünyada ekonomik ve uygulanabilir karbondioksit ayırma süreçlerinin geliştirilmesine güçlü bir ihtiyaç vardır. Dünya genelinde çok miktarda petrol ve doğal gaz kaynağı mevcuttur. Bu kaynaklar, ham petrol için sondaj yapılırken dünyaya salınan karbondioksiti geri kazanmak, doğal gazda bulunan karbondioksiti çıkarmak ya da sentez gazını arıtarak amonyak ve hidrojenin elde edilmesinde kullanılabilirler. Bu sebeplerden dolayı, CO_2 ayırma membranları nispeten daha erken bir zamandan itibaren araştırılmış ve pratik kullanıma alınmıştır. Ayrıca diğer avantajlarının yanı sıra CO_2, kullanılan diğer gazlara oranlamembranlara daha kolay nüfuz edebilir. Bu haliyle, CO_2-seçici membran ayrımları petrokimya mühendisliği, çevre ve tarım gibi alanlarda önemli bir konu haline gelmektedir [51]. Karbondioksit ayrıştırmanın gerçekleştirildiği alanlar çoğunlukla doğal gazlar ve biyogazlardır. Genellikle, CO_2 gazının CO_2/CH_4 karışımından ayrılması gerekir. CO_2 gazının polimerler içerisindeki çözünürlüğü genel olarak diğer gazlara oranla çok daha yüksektir. Hâlbuki CO_2 gazının polimerler içerisindeki yüksek çözünürlüğü aynı zamanda polimer ağında oluşan kabarmadan dolayı azalır. Poliamitler karbondioksit tarafından çok önemli ölçüde plastikleştirilmez. Bu yüzden, poliamitlerin CO_2 ayrıştırması için uygun malzeme olduğu düşünülebilir [44]. Şekil 3.2'de doğalgazdan CO_2 çıkarılması için tipik bir membran işlemi ve Teksas gaz kuyusundan bir CO_2 ayırma sistemi gösterilmekteyken Şekil 3.3'te biyogaz ayırma için bir membran sistemi görülmektedir [51].



Şekil 3.2 (a) Doğalgazdan CO_2 çıkarılması için tipik bir membran işlemi ve (b) Teksas gaz kuyusundan bir CO_2 ayırma sistemi [51]

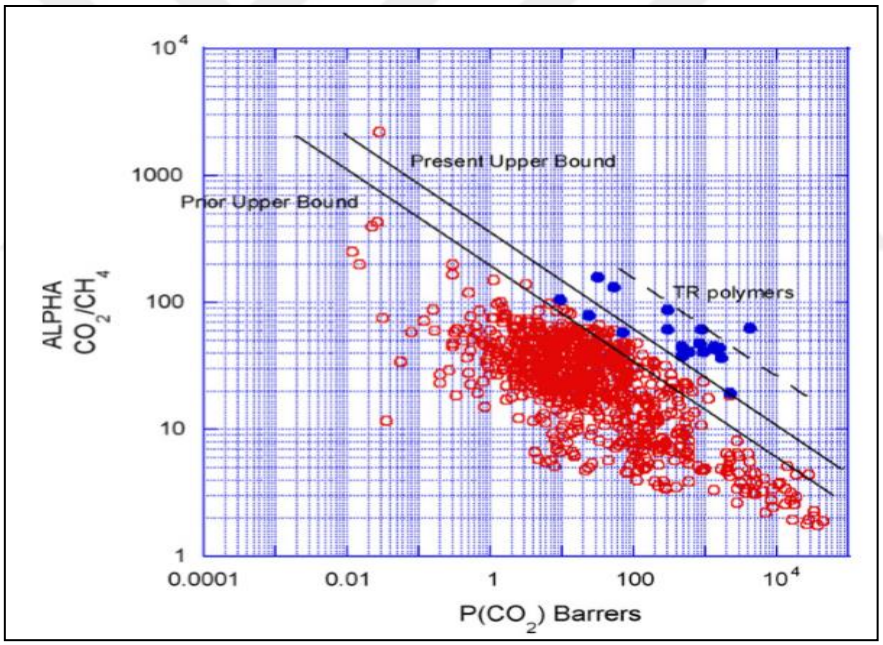


Şekil 3.3 Biyogaz ayırma için membran sistemi [51]

Aynı zamanda metal organik kafes yapılar (MOF'lar), CO_2 ayırmaları için karışık matriks membranlarda kullanılır. Ayarlanabilir gözenek hacimleri, yüzey alanları ve kimyasal özelliklere sahip bir, iki ve üç boyutlu gözenekli yapılardan oluşan nanoporöz malzemelerden oluşan bir sınıftır. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı MOF'ları içeren polimer membranlar mükemmel CO_2/CH_4 veya CO_2/N_2 ayırma özellikleri gösterir [51].

Polimerik bir membranın gaz ayırma performansını belirleyen iki parametre vardır. Bunlar, geçirgenlik ve seçiciliktir. Membranın geçirgenliği arttırılmak istenirken seçicilik düşer, seçiciliği arttırılmak istenirken geçirgenlik düşer. Ticari olarak bir

membranın kullanılabilir olması için bu iki özelliği arasındaki bağlantının iyi olması gerekmektedir. Robeson CO_2/CH_4 gaz çifti için bu bağlantıyı 1991'de hazırladığı seçicilik-geçirgenlik grafiği ile göstermiştir. CO_2/CH_4 seçiciliği CO_2 geçirgenliğine karşı grafiğe aktarıldığında bilindik polimerlerin ayırma performanslarının bir üst sınır doğrusu altında kaldığı gözlemlenmiştir. Araştırmalar ve yapılan çalışmalar sonucunda ise zamanla membran performanslarının yükselmesi ile birlikte bu doğrunun da yükseldiği gözlemlenmiştir ve 2008 yılına gelindiğinde ise Robeson üst sınır doğrusunu güncellemiştir. Bazı polimerik malzemeler bu eğrilerin altında kalırken bazıları ise 1991'deki üst sınır eğrisini geçebilmişlerdir. Isıl olarak tekrardan hazırlanmış (TR) polimerler hariç diğer membran yapıları 2008'deki üst sınır eğrisini aşamamıştır [64, 65]. Şekil 3.4'de CO_2/CH_4 ayırma için Robeson'un hazırlamış olduğu seçicilik-geçirgenlik grafiği ve polimer üst sınır doğrusu gösterilmektedir.



Şekil 3.4 CO_2/CH_4 ayrımı için üst sınır korelasyonu (TR, ısıl olarak yeniden düzenlenmiş) [64]

1991'den beri yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sayısız veri noktası, CO_2/CH_4 gaz çiftinin önemini teyit etmektedir. Özellikle PIM-1 ve PIM-7 polimerleri iyi CO_2/CH_4 ayırma yetenekleri gösterir (Tablo 3.3). Ana zincirde bulunan benzotiazol-fenilen ya da benzoksazol-fenilen yapıları bu polimerlerin

benzersiz CO_2/CH_4 ayırma yetenekleri sergilediği gösterilmiştir.Bu polimerler benzersiz olmakla birlikte, çözünmeyen ve ergimez malzemeler veren termal reaksiyonlar tarafından üretilen moleküler eleme malzemeleri sınıfında değerlendirilirler [64].

Tablo 3.4 CO_2/CH_4 ayrımı için mevcut ampirik üst sınıra yakın deneysel veri noktaları [65]

Polimer	**P(CO_2)**	**α(CO_2/CH_4)**
PVSH katkılı polianilin	0,029	2200
Polipirol 6FDA / PMDA (25/75) -TAB	3,13	140
Poliimid TADATO / DSDA (1/1) - DDBT	45	60
Poli (difenil asetilen) 3a	110	47,8
Poliimid 6FDA-TMPDA / DAT (1: 1)	130,2	38,9
Poliimid 6FDA-TMPDA / DAT (3: 1)	187,6	33,9
Poliimid PI-5	190	33,9
Poli (difenil asetilen) 3e	290	31,5
Poli (difenil asetilen) 3f	330	27,5
Poliimid 6FDA-TMPDA	555,7	22,7
Poliimid 6FDA-durene	677,8	20,18
6FDA bazlı poliimid (8)	958	24
PIM-7	1,100	17,7
PIM-1	2,300	18,4

3.2 Organik (Polimerik) Membranlar

Polietersülfon (PES), polisülfon (PSF), poliakrilonitril (PAN), selülozasetat (SA), poliamid (PA) ve polivinildenflorür (PVDF) ve benzeri farklı birçok polimerden organik membranlar üretilmektedir. Aynı zamanda, işlenebilirlik açısından kolaylık sağladığı için su ve atık su arıtımında en sık tercih edilen membran türüdür. Teorik olarak, bilinen tüm polimerler membran malzemesi olarak kullanılabilmektedirler ancak kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından önemli farklılıklar gösterdikleri için pratikte sadece sınırlı sayıda kulanılmaktadırlar [86].

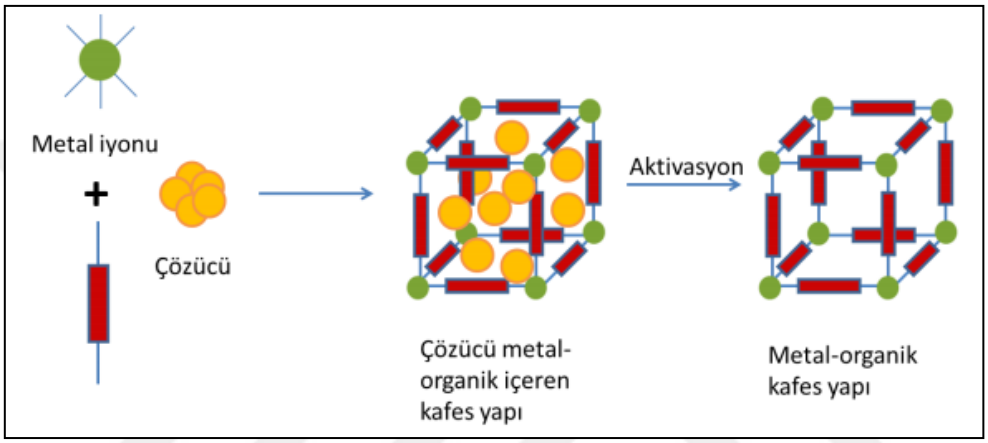
Polimerik membranlar genellikle bir ya da daha fazla farklı polimerik malzemelerin birkaç ayrı tabakadan oluşan kompozitleri olarak üretilmektedir. Bu membranlar genel olarak bir makro gözenekli destek, bir ya da iki mikro gözenekli ara tabaka ve bir mikro ya da nano gözenekli üst tabakadan oluşur. Polimerik membranlar üretilirken kullanılacakları prosesteki ihtiyaca göre öne çıkan özellikleri göz önünde bulundurularak seçimler yapılmaktadır. Seçicilik ve geçirgenlikle kimyasal ve ısıl kararlılık göz önüne alındığında, kompozit membranların avantajı optimum bir membran performansı elde etmek için her bir tabakasının diğerlerinden bağımsız olarak optimize edilebilmesidir. Çok sayıda farklı kimyasal yapıya sahip polimer madde kullanımı istenilen özellikte kompozit membran üretimine olanak sağlamaktadır [86].

3.3 Metal Organik Kafes Yapıları ve Özellikleri

Gözenekli kristal katı maddeler uzun yıllar boyunca bilimin ilgisini çekmiş ve araştırma konusu olmuştur. Özellikle son zamanlarda, bu maddelerin başka bir malzeme sınıfı olan metal organik kafes yapılar (MOFs) daha detaylı araştırılmaya başlanmıştır [52]. MOF yapılar inorganik birimlerle birbirine bağlanan çok işlevli organik moleküller tarafından oluşturulur. Bir başka ifadeyle, MOF yapısı bir, iki veya üç boyutlu yapıları veren kristalimsi materyaller oluşturmak için aminler, piridinler, karboksilatlar, sülfatlar ve fosfatlar gibi koordinasyon kısımları yardımıyla metal veya metal kümelerine bağlanan çok fonksiyonlu organik moleküller tarafından oluşturulan bir bileşik sınıfıdır [53]. MOF yapıları kimyasal ve yapısal yönden çok yönlülüğe sahiptir. Bu çok yönlülük katalizde yeni ve

benzersiz uygulamalar bulmak için potansiyel olarak büyük bir aday haline getirir, en büyük özellikleri ise istenen gözenek boyutlarına ve yüzey alanlarına sahip olarak hazırlanabilmeleridir [52].

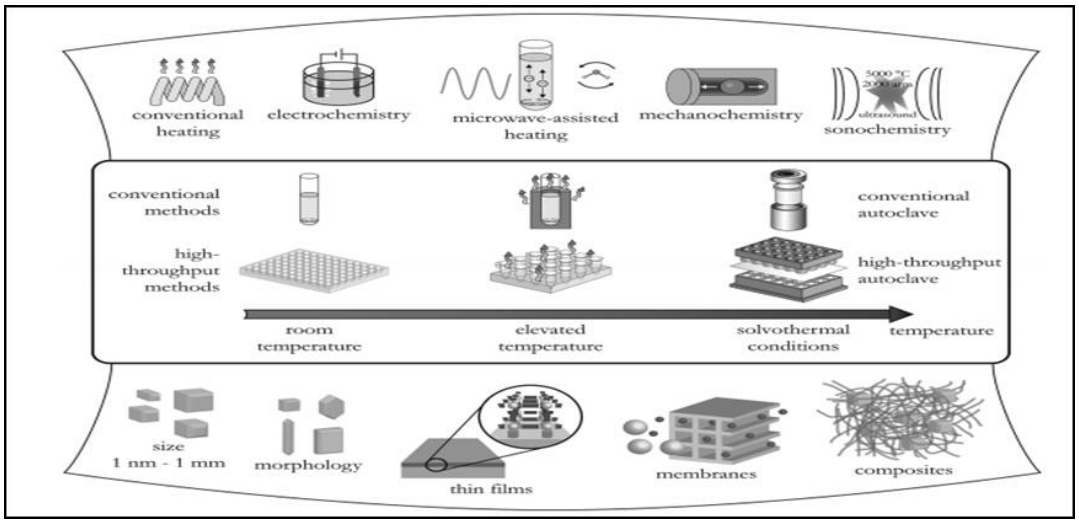
Şekil 3.5'te hazırlanma basamakları verilen ve yüksek metal içeriğine sahip olan metal organik kafes yapıların sağladıkları en önemli avantajlarından bir diğeri de malzemenin aktif bölgelerinin kararlı kristal yapıya sahip olması sebebiyle çok az değişmesidir. Özellikle bu yönüyle katalitik uygulamalarda oldukça sık kullanılır [54].



Şekil 3.5 Metal organik kafes yapıların hazırlanma basamakları [54]

3.4 Metal Organik Kafes Sentez Yöntemleri

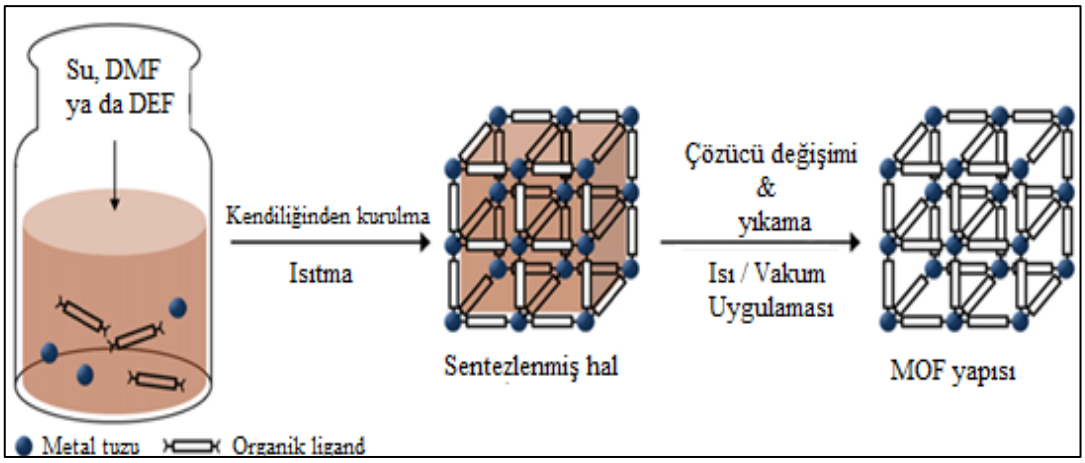
Birçok sentez yöntemine sahip olan MOF'lar belirli basınç, sıcaklık, pH'ta bağlayıcıların ve metal tuzlarının bir çözücü ile çözündürülmesiyle sentezlenir. MOF sentezi için daha kısa zamanda kararlı ve gözenekli yapılar elde etmek için 10 farklı yöntem daha kullanılmaktadır: solvotermal, elektrokimyasal, ses dalgası, mekanik, sonokimyasal, iyonik sıvı, ısıtma, mikrodalga, kuru jel ve mikroakışkan [55]. Şekil 3.6'da MOF sentezinde sentez yöntemlerinin, olası tepkime sıcaklıklarının ve nihai reaksiyon ürünlerinin genel bir gösterimi bulunmaktadır [56].



Şekil 3.6 MOF sentezinde sentez yöntemlerine, olası reaksiyon sıcaklıklarına ve nihai reaksiyon ürünlerine genel bakış [56]

3.4.1 Solvotermal yöntemi ile MOF sentezlenmesi ve Katkılı Matriks Membranlar

MOF sentezi birçok yöntemle gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemlerden en yaygın ve etkili olanı solvotermal veya diğer adıyla hidrotermal sentez yöntemidir. Bu yöntemle sentez, açık olmayan bir sistemde genel olarak 80-260°C sıcaklık aralığında organik bağlayıcılarla metal tuzlarının su veya diğer organik çözücülerde (dimenilformamit, dietilformamit, metanol vb.) çözündürülmesi ile sağlanır. Laboratuvar ortamlarında ve küçük çaplardaki üretimlerde sıkça kullanılan bu yöntemde, oluşan MOF'lar için santrifüj ve sonrasında yıkama gibi işlemler uygulanarak mevcut çözücünün ortamdan uzaklaştırılması sağlanır [57]. Şekil 3.7'de solvotermal yöntemle MOF sentezlenmesinin şematik bir gösterimi verilmiştir [55].



Şekil 3.7 Solvotermal Yöntemle MOF sentezlenmesi gösterimi [55]

Katkılı matriks membranlar (MMMs), saf polimer esaslı membranlarla karşılaştırıldığında daha yüksek seçicilik, geçirgenlik veya hem yüksek seçicilik hem de geçirgenliği birlikte sağlar. Karışık matris membranları elde etmek için sentez sırasında membrana gözenekli karbonlar, zeolitler ve MOF'lar gibi katkı maddeleri eklenir. MMM'ler, gözenekli dolgu maddesinin istenen özelliklerini korurken polimerin esnekliğini içeren hibrid bir malzeme yapmak için katı bir dolgu maddesi ile birleştirilmiş bir polimerden oluşur [58].

MOF yapıları on yıldan daha uzun süredir dolgu maddesi olarak incelenmektedir. Özellikle, çeşitli gazların veya sıvıların geçirgenliğine ve seçiciliğine izin veren bir polimer seçimi, MOF bazlı MMM'ler için polimer seçimini yönlendirmiştir. Kristal yapılı bir MOF malzemesinin, seçicilik ve geçirgenlik performansını arttırmak için bir polimer matrisine dahil edilmesi, belki de en önemlisi MOF-polimer arayüzünde boşlukların oluşması ve sonuçta ortaya çıkan makro boşluklardan gaz akışı nedeniyle zayıf seçiciliğe neden olması gibi çeşitli zorluklar da ortaya çıkarmaktadır [58].

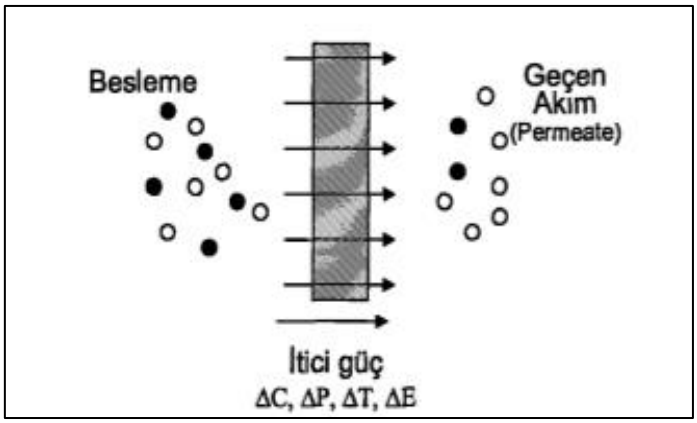
MOF bazlı MMM'lerin sentezinde dikkate alınması gereken önemli özelliklerden biri, MOF ve polimer bileşenlerinin uyumluluğudur. Daha uyumlu bir MOF-polimer karışımı, daha sıkı MOF-polimer arayüzleri ile sonuçlanarak daha iyi membran seçiciliğine – geçirgenliğine ve aynı zamanda daha iyi mekanik özelliklere yol açar [58].

4
MEMBRANDA GAZ TAŞINIMI

Gaz ayırma proseslerinde kullanımı uzun bir geçmişe sahip olan membranların özellikle kauçuk benzeri olanları tercih edilmektedir. Uzun yıllar boyunca membranların endüstriyel kullanımı için incelemeler ve araştırmalar yapılmıştır. Mitchel tarafından 1834 yılında her gazın zarlarda nüfuz etme oranının farklı olması incelenmiştir. Bu incelemelere ilave olarak Graham, Weller ve Steiner tarafından endüstriyel gaz ayırma aracı olarak polimerik membranların incelenmesine devam edilmiştir. Uzun yıllar boyunca yapılan araştırmaların üzerine 1940'lı yıllarda inorganik membranlar geliştirilmiştir [59].

Robeson, yaptığı literatür çalışmalarında gazların çeşitli polimer maddeleri içerisindeki geçirgenlikleriyle ilgili sonuçlar elde ederek geçirgenlik/ seçicilik ilişkisi ile ilgili grafikler çizmiştir. Yaptığı araştırmalar sonucunda elde ettiği verileri baz alarak üst sınır doğrusu tanımlamıştır [60].

Membran ayırma prosesinde (Şekil 4.1), besleme akımı olarak adlandırılan birinci faz (üst akım fazı), permeat olarak adlandırılan ise ikinci faz (alt akım)'dır.



Şekil 4.1 Bir membranla ayrılmış ikili faz sistemi [61]

Membran ayırma sistemleri birçok avantajları sebebiyle diğer geleneksel ayırma proseslerine göre daha yaygın kullanılmaktadır. Bu avantajlara örnek olarak faz değişimi gerektirmeden ayırma sağlamaları, enerjiyi daha etkin kullanmaları sıralanabilir. Aynı zamanda kontrollerinin kolay ve güvenilir olması proseslere

kolayca uyarlanabilmelerini sağlamaktadır. Membran esaslı gaz ayırma uygulamalarına ait örnekler Tablo 4.1'de verildiği gibidir [49, 62].

Tablo 4.1 Membran esaslı gaz ayırma uygulamaları [49, 62]

Gaz Karışımı	**Uygulama**	**Ürünler**
H_2/N_2	Amonyak üretim tesislerinde H_2 kazanımı	H_2
H_2/CO	Sentez için kullanılan gazda H_2 miktarı ayarlama	H_2
H_2/HC	Hidrojenasyon proseslerinden H_2 kazanımı	H_2
O_2/N_2	Azotça zenginleştirilmiş hava	N_2
	Oksijence zenginleştirilmiş yanma gazı	O_2
H_2O/Hava	Havanın kurutulması	Kuru hava
Asit gaz/HC	Biyo/doğal gazların saflaştırılması	CH_4
He/HC	Doğal gaz kuyularından helyumu ayırma	He

Membran sistemlerinde gaz taşınım olayları çözelti-difüzyon ve gözenek akış olmak üzere 2 çeşit mekanizmaya bağlı olarak gerçekleşmektedir. Özellikle polimerik membranlarda taşınım membran kalınlığı boyunca kimyasal potansiyel farkına dayanan çözelti-difüzyon mekanizması ile gerçekleşir. Bu mekanizmaya göre ayırma, çözünme (adsorpsiyon (S)) ve hareketlilik (difüsivite (D)) faktörlerine bağlı olarak gerçekleşir. Küçük moleküllü gazlar için difüsivite (D) değeri yüksekken, en çok yoğunlaşabilen moleküller için de çözünürlük (S) değeri yüksektir. Bu iki faktör dışında, membranın ayırma özellikleri geçirgenlik (P) ve seçiciliğe (α) bağlı olarak tanımlanabilmektedir. Seçicilik, deneysel olarak elde

edilen geçirgenlik değerlerinden teorik olarak hesaplanabilmektedir. Membrandaki hareketlilik çözünmüş olan molekül sayısına bağlı olduğu için membranın geçirgenliği de bu önemli iki faktörün toplam etkisine bağlı olarak belirlenmektedir. Aynı zamanda gaz karışımındaki ayırmanın sağlıklı olarak gerçekleşebilmesi için bu iki faktör toplam etkisi, iki gazda da birbirine yakın olmamalıdır [59].

Yukarıda bahsedildiği gibi gaz taşınım proseslerinde geçirgenlik (P), difüzyon (D) ve çözünürlük katsayısı (S) olmak üzere üç önemli parametre bulunmaktadır ve bu parametreler matematiksel olarak da ifade edilmektedir.

1- Geçirgenlik (P):

Membranda permeatın geçiş hızı olarak tanımlanabilen geçirgenlik, bir x bileşeni için difüzivitenin (D) ve çözünürlüğün (S) bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir ve matematiksel olarak aşağıdaki gibi gösterilmektedir [87]

$$P_x = D_x . S_x \tag{4.1}$$

Geçirgenlik, çözünürlük ve difüzivite parametreleriyle doğru orantılıdır. Bu iki parametre dışında sıcaklığın yükselmesi de geçirgenliğin artışını sağlamaktadır. Sıcaklık etkisini içinde barındıran Arrhenius denklemi ile bu ilişkiyi göstermek mümkündür [87].

$$P = P_0 . \exp(-E_p / RT) \tag{4.2}$$

$$P = S . D_0 \tag{4.3}$$

$$E_p = \Delta H_s + E_D \tag{4.4}$$

Eşitlik 4.2'de verilen E_p ifadesi geçirgenliğin aktivasyon enerjisi ile ilişkisini simgeler.

Eğer x ve y bileşenlerinden oluşan ideal bir karışım varsa geçirgenlik katsayılarının oranlanması ile seçicilik bulunur [87]:

$$\alpha_{x/y} = \frac{P_x}{P_y} = \frac{D_x}{D_y} . \tag{4.5}$$

2- Difüzyon Katsayısı (D):

Difüzivite katsayısı olarak da adlandırılan difüzyon katsayısı D, permeatın membran içindeki geçiş hızını, başka bir deyişle membran içinden ne kadar az sürede geçtiğini gösterir. Kısacası gaz moleküllerinin polimer içindeki hareketliliğinin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir [94]. Gaz moleküllerinin sahip olduğu şekil ve büyüklük hızı etkileyen faktörler olduğu için difüzyon katsayısı için de önemlidir. Dış etken olan sıcaklık ile aralarında doğru orantılı bir ilişki vardır ve sıcaklığın artışı difüzyon katsayısının artmasına neden olur. Geçirgenlik parametresinde olduğu gibi Arrhenius eşitliği ile matematiksel olarak ifade edilmektedir [62].

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (4.6)$$

D, eksponansiyel faktörü; E_D, difüzyon aktivasyon enerjisini ifade etmektedir.

Aynı zamanda fonksiyonel serbest hacim (FFV) ile ilgili olan difüzyon katsayısı Doolittle eşitliği ile de matematiksel olarak Eşitlik 4.7'deki gibi ifade edilebilmektedir [62].

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-B}{FFV}\right) \quad (4.7)$$

İfadeye göre D_0 ve B; sistem sabitleridir. Fraksiyonel serbest hacim ile D ters orantılıdır.

3- Çözünürlük Katsayısı (S):

Membranın adsorbe ettiği gaz miktarının ölçülmesi olarak tanımlanan çözünürlük katsayısı adsorpsiyon katsayısı olarak da adlandırılmaktadır. Eşitlik 4.8'deki gibi matematiksel olarak ifade edilebilir [62].

$$S = C / f \quad (4.8)$$

Eşitlikteki C, denge halinde polimer içindeki gaz konsantrasyonunu; f, fugasiteyi ifade etmektedir. Fugasite değeri herhangi bir i bileşeni için Eşitlik 4.9'daki gibi tanımlanabilmektedir.

$$f_i = \varphi_i y_i p \quad (4.9)$$

4.9 no'lu eşitlikte verilen p, cmHg cinsinden basıncı; y_i, bileşimi; φ_i ise fugasite katsayısını ifade etmektedir.

Basınca bağlı olarak tanımlanabilen çözünürlük, basınç olmaksızın Van't Hoff eşitliği ile ifade edilebilmektedir.

$$S = S_0.\exp(-\Delta H_s/RT) \quad (4.10)$$

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mix}$$

ΔH_s, adsorpsiyon entalpisini; ΔH_{cond}, gaz fazın yoğuşma entalpisini ve ΔH_{mix}, polimer ve gaz arasındaki kısmi karışım ısısını göstermektedir [62].

4.1 Membranda Gaz Taşınımı Prensibi

Polimerik membranların gaz ayırma sistemlerinde kullanılabilirliği ile ilgili birçok sayıda araştırma ve çalışma bulunmaktadır. İlk çalışma Thomas Graham'a ait olan çözelti difüzyon sürecinin formüle edilmesidir. Bu çözelti-difüzyon prosesine göre ortaya çıkan önemli noktalar aşağıda özetlendiği gibidir:

1. Geçirgenlik basınca bağlı değildir.

2. Sıcaklık değişimi permeatın membrandaki geçirgenliği ile doğru orantılıdır fakat çözünürlüğü ile ters orantılıdır.

3. Geçirgenlik değerlerinde meydana gelen değişim, gaz ayırma uygulamalarına önemli derecede etki eder.

4. Geçirgenlik hızını etkileyen bir faktör olan membran kalınlığı, polimerin karakteristik özelliklerini ve ayırma performansını etkilemez [63].

Yapılan tüm çalışmaların üzerine Fick, 1855 yılında Fick kanunu olarak da bilinen kütle difüzyon yasasını önermiştir. Bu yasa, tek boyutlu bir difüzyon için nüfuz eden akının (J) temsil edilişidir [63]. Matematiksel olarak ifade edilişi aşağıdaki gibidir:

$$J = -D.\frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.11)$$

İfadedeki eşitliğe göre D, gaz difüzyon katsayısını; $\frac{\partial C}{\partial x}$ membran boyunca uygulanan derişim gradyanını; C ise membranın birim küp ($1/cm^3$) başına gaz miktarı olarak verilen çözünmüş gazın konsantrasyonunu temsil etmektedir.

Sonraki yıllarda Stefan ve Exner tarafından yapılan çalışmalarda çözünürlük katsayısı (S) ile difüzyon katsayısı (D) arasındaki ilişki doğru orantılı olarak yorumlanmıştır. Bulunan bu sonuçlar üzerine von Wroblewski tarafından Graham'ın difüzyon modeli genişletilmiştir. Tüm bu yorumları içinde barındıran ve Henry'nin çözünürlük yasası olarak bilinen yasada gazın çözünmesinde, gaz konsantrasyonunun uygulanan gaz basıncı ile doğru orantılı olduğu ifade edilmektedir (Eşitlik 4.12) [63]:

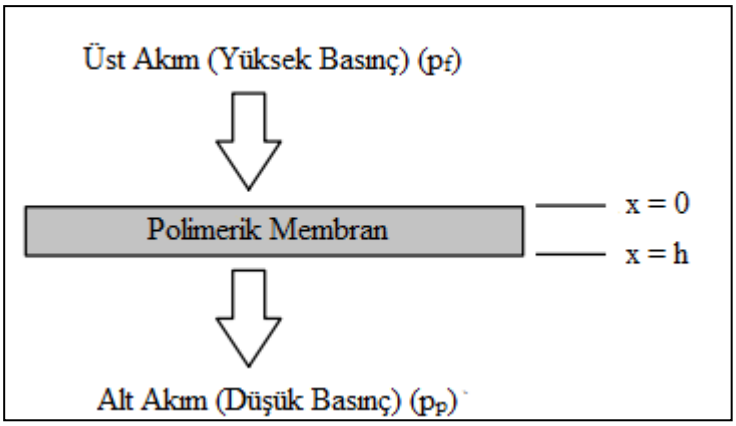
$$C = S.p \tag{4.12}$$

Wroblewski kararlı hal şartlarında gaz geçirgenlik akısı için difüzyon ve çözünürlük katsayılarının konsantrasyondan bağımsız haliyle farklı bir ifade de bulunmuştur ve bunu Eşitlik 4.13'deki gibi ifade etmiştir:

$$J = DS\left(\frac{p_f - p_p}{h}\right) = P\left(\frac{\Delta p}{h}\right) \tag{4.13}$$

Eşitlikte bulunan D, difüzyon katsayısını ve S, çözünürlük katsayısını ifade etmektedir. $(\frac{\Delta p}{h})$, membran kalınlığı (h) boyunca uygulanan basınç değişimini gösterirken P, membran geçirgenliğini belirtmektedir.

Membrandaki gaz geçirgenliği genel olarak konveksiyonel birim Barrer ile ifade edilmektedir [94]. SI birim sisteminde 1 Barrer, 10^{-10} (cm^3 (STP) / cm.sn.cmHg) değerine eşit olarak kabul edilmektedir.



Şekil 4.2 Polimerik membran boyunca gaz transferi [63]

Polimerik membran boyunca gaz transferi şematik olarak Şekil 4.2'deki gibidir. Uzun yıllar boyunca yapılan çalışmalar sonrasında 1920'de Daynes tarafından difüzyon katsayısı, konstrasyondan bağımsız olarak 2. Fick kanunu kullanılarak denklem 4.14'teki gibi ifade edilmiştir.

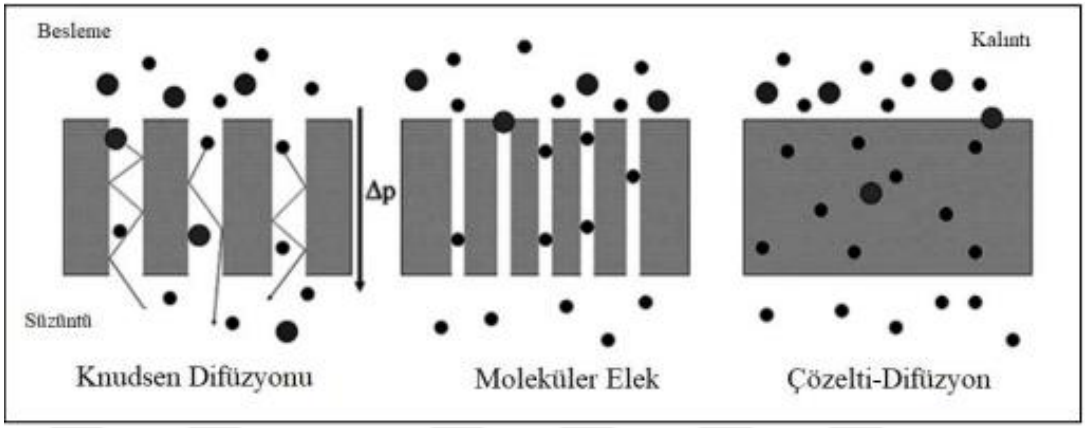
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{4.14}$$

Aynı zamanda bu eşitlik 'Time-Lag Metodu' olarak gaz difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılmaktadır [63]. Yapılan tüm araştırmalar göz önünde bulundurulduğunda gaz geçirgenliği çalışmalarının önemli bir geçmişe sahip olduğu görülmektedir. Özellikle sentetik polimerik malzemelerin üretilmesi başta olmak üzere son otuz yılda önemli gelişmeler kaydedilmiştir [63].

4.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Yöntemleri

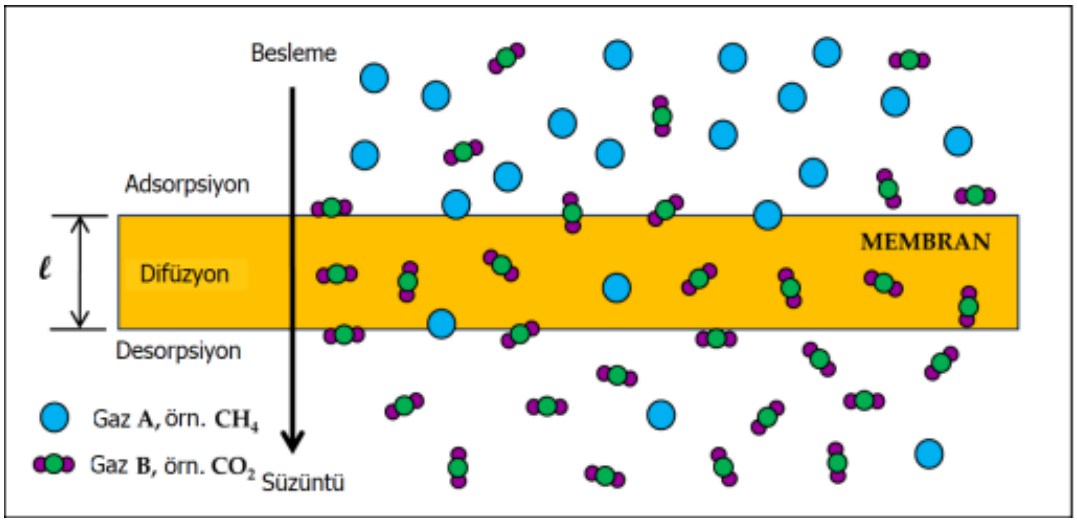
Polimerik membranların gazlar için seçici-geçirgen özellikler gösterdiği yapılan çalışmalar boyunca fark edilip hemen hemen tüm polimerlerin gaz geçirgenlik değerleri ölçülmüştür. Bir polimeri sentezlemeden önce kulanılan polimerin gaz geçirgenlik değerleriyle ilgili yorum yapabilmek yol gösterici olması açısından önemlidir. Yapılan araştırma ve çalışmalar sonucunda tahminler yapabilmek adına bilim adamları tarafından birçok yöntem önerilmiştir [66].

Polimerik membran esaslı gaz ayırma proseslerinde gaz taşınımı için üç temel yaklaşım bulunmaktadır: Knudsen difüzyonu, moleküler elek etkisi ve çözelti-difüzyon mekanizması. Şekil 4.3'te bu üç yaklaşım mekanizmasının şematik gösterimi bulunmaktadır [67].



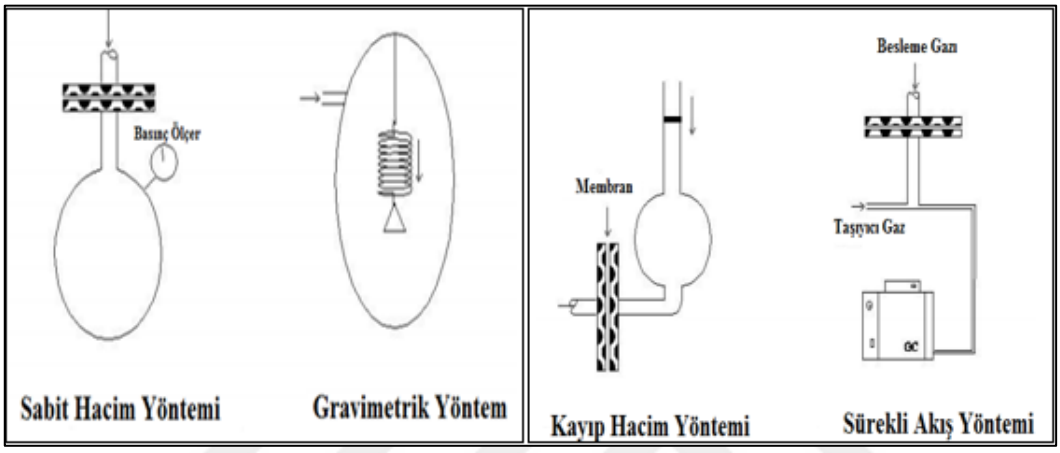
Şekil 4.3 Knudsen difüzyonu, moleküler eleme ve çözelti difüzyonu

Knudsen difüzyonu, gazların sahip olduğu moleküler ağırlıklarıyla ilgili olan bir ayırma tekniğidir. Bu teknikte difüzivite ortalama molekül hızı ve gözenek boyutu ile doğru orantıya sahiptir [67]. Kimya laboratuvarlarında oluşturulan ve aynı zamanda endüstriyel olarak da kullanılan polimerik membranların büyük orana sahip kısmı çözelti-difüzyon mekanizmasına göre çalışmaktadır (Şekil 4.4). Bu mekanizmada, gaz taşınması üç farklı adımda gerçekleşir: absorpsiyon, difüzyon ve desorpsiyon.



Şekil 4.4 Çözelti-difüzyon mekanizması şematik gösterimi [68]

Gaz geçirgenliğini polimerler yoluyla sağlamak için kullanılan deneysel yöntemler günümüzde de ilk konsept ve tasarımlara dayanmaktadır. Veri alımının daha doğru olabilmesi için çeşitli iyileştirmeler yapılmaktadır. İnce bir membrandan geçirgenlik oranının hesaplanması, genellikle sabit basınçtaki hacimde ya da sabit hacimdeki basınçta değişikliklerin ölçülmesine dayanmaktadır [63]. Şekil 4.5'te polimerlerin gaz transfer özellikleri için kullanılan bazı yöntemlerin gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.5 Polimerlerin gaz transfer özellikleri için kullanılan bazı yöntemlerin gösterimi [63]

4.2.1 Grup Katkısı yöntemi ile gaz geçirgenlik katsayılarının hesaplanması

Gaz geçirgenlik katsayılarının hesaplanabilmesi için sıkça kullanılan yöntemlerden biridir. Geçirgenlik katsayısı, termodinamik (çözünürlük) ve kinetik (difüzivite) faktörlerin çarpımı şeklinde tanımlanabilir. Polimerlerin gaz difüzivitesi çözünürlüğe oranla daha fazla değişim göstermektedir. Değişimin en büyük sebebi difüzivitenin birçok ölçüte bağlı olmasıdır. Bu ölçütlerden en önemli olanı kısmi serbest hacimdir (Fractional Free Volume, FFV). Bu nedenden dolayı grup katkısı metodu kullanılarak gaz geçirgenlik katsayılarının belirlenirken kısmi serbest hacimlerden faydalanılır. Kısmi serbest hacme bağlı olarak gaz geçirgenlik katsayısı aşağıda gösterildiği gibi Eşitlik 4.15'te matematiksel olarak ifade edilmiştir [69].

$$P = A \exp\left(\frac{-B}{FFV}\right) \tag{4.15}$$

P: Geçirgenlik,

A ve B: Gaza bağlı olarak değerleri değişen sabitler.

Tablo 4.2'de N_2, O_2, CH_4 ve CO_2 gazları için A ve B sabitleri verilmiştir.

Tablo 4.2 Geçirgenlik değerlerinin teorik olarak hesaplamasında kullanılan A ve B sabitleri, 35°C'de [69]

	N_2	**O_2**	**CH_4**	**CO_2**
A	112	397	114	1750
B	0,914	0,839	0,967	CO_2

4.2.2 Sabit hacim yöntemi

Sabit hacim, değişken basınç yöntemi en sık kullanılan yöntemdir. Bu tez çalışmasında da gaz geçirgenlik ölçümlerinde sabit hacim, değişken basınç yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, membrandan nüfuz eden gazın, sabit hacimli kapalı bir haznede birikmesine dayanır**.** Biriken gaz kapalı haznede basınç artşına sebep olur bu basınç artışı da gaz geçirgenliğinin hesaplanmasına olanak sağlar. Bir başka deyişle, oluşan gaz basınç farkı gazın geçirgenlik hızını ifade eder. Bu tasarımda, sistemin sızdırma yapabilme ihtimali düşünülerek önlemler alınmalı ve hesaplamalar yapılırken asıl kaçak hızının da göz önünde bulundurulması gerekmektedir [88].

4.2.3 Kayıp hacim yöntemi

Bu yöntem, kolondaki piston yardımıyla basıncın sabit tutulduğu ve membranın belirlenmiş gaz hacminin olduğu yere yerleştirildiği bir tasarımdır. Basıncın sabit tutulduğu bu sistemde gaz membran içine nüfuz eder ve gaz nüfuz ettikçe acimdeki azalma oranı gözlemlenir ve elde edilen veriler kaydedilir.Veri analizleri yapılırken bazı parametreler de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu parametreler havanın termal ve basınç değişimlerinin geri difüzyonu olarak sıralanabilir [88].

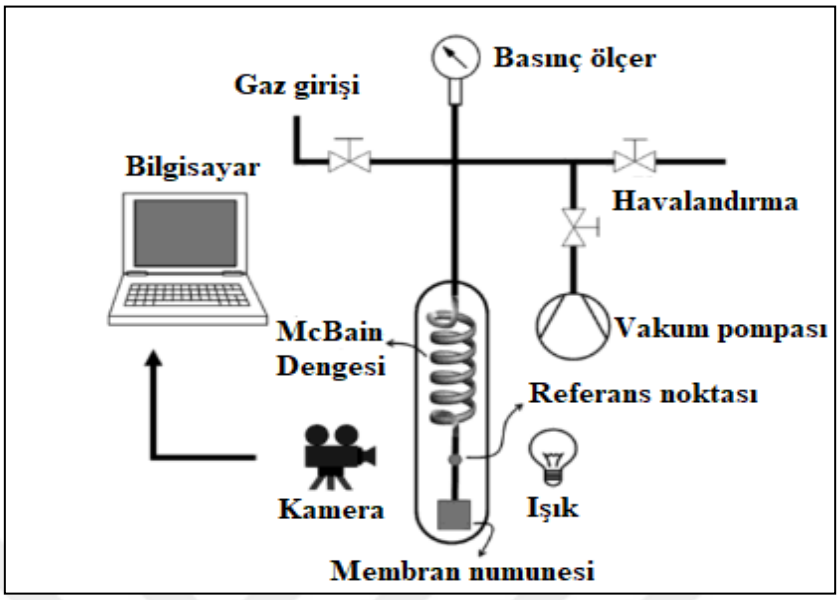
4.2.4 Sürekli akış yöntemi

Sürekli akış yöntemi, nüfuz eden gazın, inert bir taşıyıcı gaz akımı yardımıyla süpürülmesi esasına dayanmaktadır. Taşıyıcı gazın akış hızı ve ölçülen gazın konsantrayonu geçirgenlik hızını belirtmektedir. Sürekli akış yöntemi özellikle son yıllarda, karışık gazların geçirgenliğinin ölçümünde de aynı kurulum kullanılarak incelenebileceğinden önem kazanmıştır. Yani bu yöntem sayesinde karışım halinde bulunan gazların ölçümleri de yapılabilmektedir ve analiz için gaz kromatografisi kullanılmaktadır [63].

4.2.5 Gravimetrik yöntem

Permeatın bir polimer membrandan nüfuz ettikten sonra bazı adsorban malzemeler tarafından adsorbe edilmesine dayanan bu yöntem, kapalı bir hazne içerisinde kalibre edilmiş bir yay yardımı ile membranın adsorpsiyon ölçümünün yapılmasıdır. Basıncın sabit olduğu sistemde permeatın hazne içine girmesinin ardından yayın uzamasındaki hızı, kütle boşaltma hızına ve madde tarafından

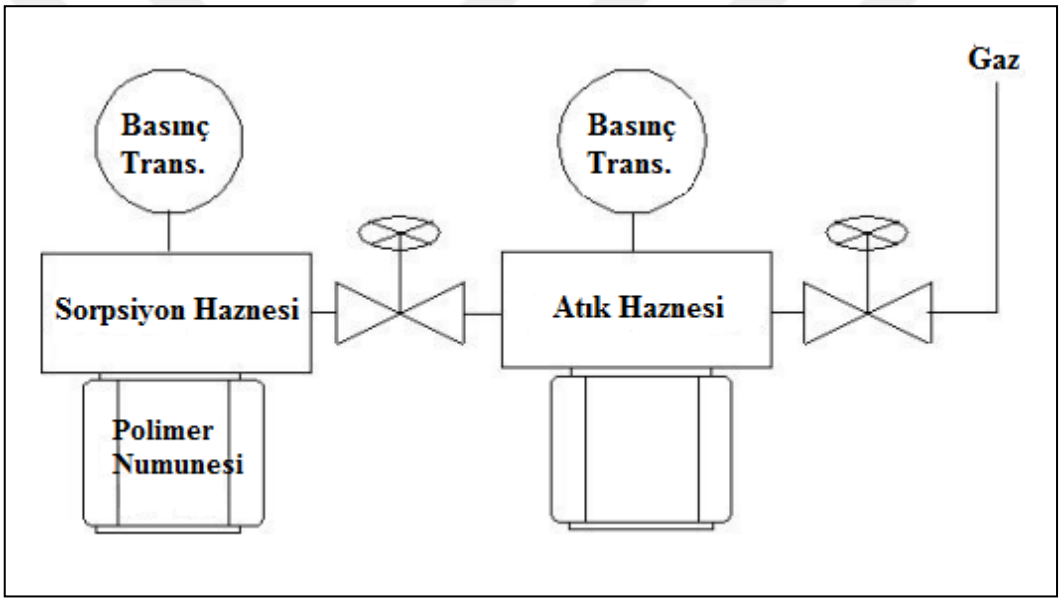
adsorplanan toplam kütleye bağlıdır. McBain dengesi kullanılarak gösterilen gravimetrik yöntem şeması Şekil 4.6'daki gibidir [88].



Şekil 4.6 McBain dengesi kullanılarak gösterilen gravimetrik yöntem şeması [88]

4.2.6 Barometrik yöntem

Basıncın yüksek olduğu sorpsiyon ölçümlerinde barometrik yöntem kullanılır. Miktarı bilinen gazın içi boş olan bir hazneye yollanıp haznedeki basınç değişiminin gözlemlendiği bir yöntemdir. Görseli Şekil 4.7'de verilen barometrik yöntemde bir atık haznesi ve bir sorpsiyon haznesinden oluşan ikili sistem bulunmaktadır.Bu iki sistem birbirine transmitter ile bağlanmıştır. İki bölüm arasında bulunan vana sorpsiyon haznesine gaz gitmesi istendiğinde açılmaktadır. Sistemin atık bölümünde basınç düşüşü gerçekleşmekte ve bu miktar sorpsiyon bölümünün başlangıç miktarı olarak kabul edilmektedir. Basınç dengesinin görüldüğü sorpsiyon haznesinde başlangıç ve bitiş değerleri arasındaki değişim ise polimerin içinde tutulan gaz miktarını vermektedir [70].

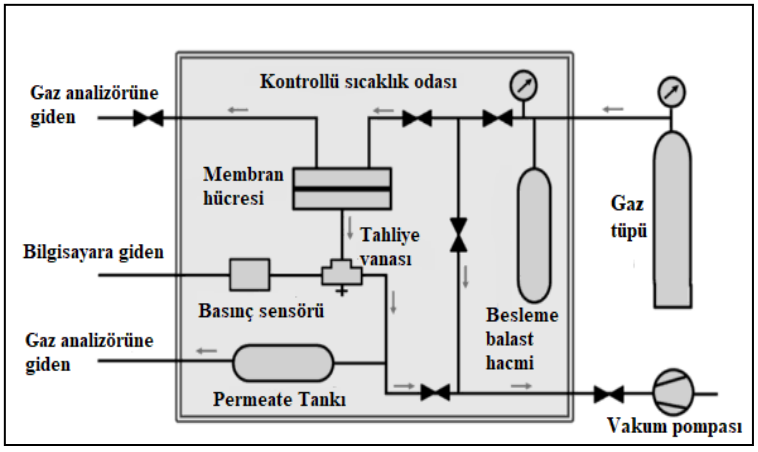


Şekil 4.7 Gaz sorpsiyon ölçümünde kullanılan ikili transdüser barometrik yöntemi [70]

4.2.7 İntegral geçirgenlik deneyleri

İntegral geçirgenlik deneyleri, membrandan kapalı bir akış bölmesine nüfuz eden ve basınç artışı veya konsantrasyon artışından yola çıkılarak hesaplanan gaz miktarının ölçümü ile ilgilidir. İki farklı durum değerlendirilerek deneyler gerçekleştirilir. Bu durumlar sırasıyla sabit hacimdeki basınç artışı ya da sabit basınçtaki hacim artışıdır. Bu artışlar zamana bağlı olarak izlenerek gerekli hesaplar yapılabilmektedir. İntegral geçirgenlik deneylerinde en çok kullanılan yöntemlerden biri barometrik yöntemdir. Barometrik yöntem, bilinen alt hacimdeki basınç yükselmesini görebilmek için, gazların, yoğunlaşabilir buharların ve gaz buharı karışımlarının geçirgenliğini ölçmek için oldukça sık olarak kullanılmakta olan bir tasarımdır. Sabit hacim ve sabit basınç koşulları aşağıdaki gibi değerlendirilebilmektedir [71].

I. Sabit Hacim: Gözenekli bir yapıya sahip olmayan membrandan geçen gazın geçirgenliğini sabit hacim/ değişken basınç koşulları kullanılarak ölçülebilir. Bu yöntemde gazın giriş yönünde belirli bir besleme basıncı uygulanır ve permeat (membrandan nüfuz eden gaz) hacmi sabit olan bir haznede biriktirilir. Gazın birikmesiyle birlikte zaman içinde basınç değeri artar ve artan basınç ölçülerek gaz geçirgenlik oranı kaydedilir. Basınç değişimini izlemek için kullanılan cihaz, düşük basınç ölçümü için yüksek hassasiyete ve duyarlılığa sahip olmalıdır. Sabit hacimli gaz geçirgenliği ölçüm sisteminin temel tasarımı Şekil 4.8'de verilmiştir [88].



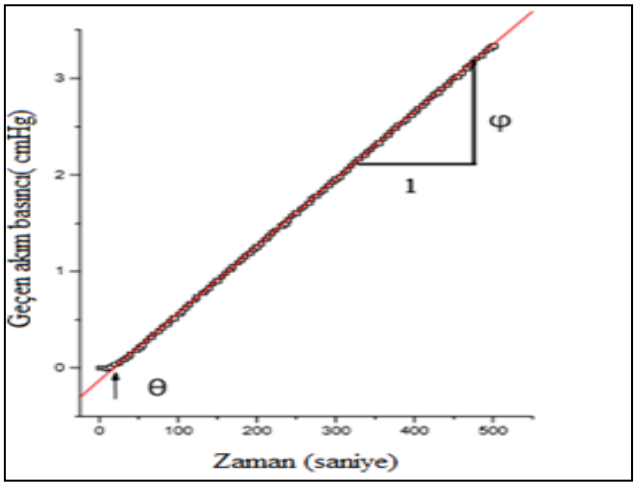
Şekil 4.8 Sabit hacim geçirgenlik cihazının şematik gösterimi [88]

II. Sabit Basınç: Basıncın sabit hacmin değişken olduğu bu yöntem, basıncın sabitlendiği geçirgen taraftaki gaz hacmi değişimini ölçerek besleme tarafına sabit

basınç uygulayarak çalışır. Geçirgen gaz kalibre edilmiş bir kılcal tüp içerisindeki bir slug veya sıvı ile yer değiştirir. Kararlı duruma ulaşıldıktan sonra ise kabarcık hızı bir kronometre kullanılarak ölçülür. Daha sonra geçirgenlik akış hızı, kabarcık hızı ve tüp kesit alanına göre hesaplanır. Gaz geçirgenlik hücresi tipik olarak sıcaklık kontrollü bir bölmede bulunur. Sabit basınç veya volumetrik yöntem, nispeten yüksek geçirgenlik oranlarının ölçümü için yaygın olarak kullanılır ve sabit hacim veya barometrik yaklaşıma kıyasla daha az duyarlıdır [88].

4.2.8 Time-lag yöntemi

Time-lag yöntemine göre yapılan deneylerde membrandan yayılan gaz miktarı akış aşağı olan bölmedeki basınç artışından hesaplanır. Belirli başlangıç ve sınır koşulları sağlandığında, membrandan geçen akış asimptotik olarak kararlı durum akışına yaklaşır ve difüzyon katsayısı, basınç zaman eğrisinin asimptotunun zaman ekseni, yani zaman gecikmesi parametresi ile kesişmesinden belirlenebilir Deneysel veriler incelendiğinde zamana bağlı olarak basıncın arttığı gözlemlenmiştir. Membrandan nüfuz eden gazın toplandığı hazne oldukça geniş olduğundan meydana gelen bu basınç değişimi üst basınç ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeydedir ve bu durum geri difüzyonun olmadığını varsaymakta ve sistem modellemesini kolaylaştırmaktadır. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere geçirgenlik eğrisi basınçla lineer bir artış göstermektedir [72].



Şekil 4.9 Geçirgenlik ve time-lag eğrisi [72]

Kararlı durumdaki geçirgenlik eğimi (φ) ve zaman ekseni üzerindeki asimptotik kesim noktası (θ), time-lag (gecikme süresi) olarak adlandırılmakta ve transfer

parametrelerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Gerekli sınır koşulları kullanılarak Fick'in ikinci difüzyon yasasının çözümü ile eğri uydurma model çözümü gerçekleştirilmektedir. Böylece geçirgenlik ve difüzyon katsayıları, bu geçirgenlik hızı ve time-lag kullanılarak (konsantrasyonun Fick difüzyonundan bağımsız olduğu durumlar için) hesaplanabilir [72].

$$P = \frac{\varphi/A}{\Delta p/h} \tag{4.16}$$

$$D = h^2/6\theta \tag{4.17}$$

A: Membran kesit alanını,

Δp: Üst ve alt akım basıncının farkını,

h: Membranın kalınlığını

φ: Geçirgenlik hızı

5
MATERYAL VE METOTLAR

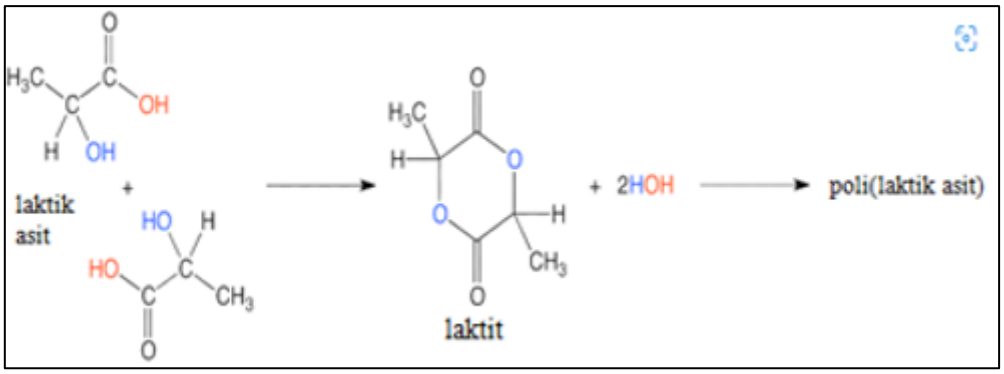
5.1 Materyaller

Gaz ayırma uygulamalarında üzerinde çalışılan temel iki parametre geçirgenlik ve seçiciliktir. Bu iki temel parametreye bağlı olarak en çok tercih edilen membranlar polimerik membranlardır. Literatürde pek çok farklı malzemeden üretilmiş membran örneği mevcuttur. Bazı membranlar sadece polimerik malzemeden hazırlanır, bazılarında ise membranın belirli özelliklerini geliştirebilmek amacı ile farklı katkı maddeleri eklenir ve karışık matrisli membranlar elde edilir. Kullanılan polimer malzemesi membrana mekanik ve termal yönden dayanıklılık sağlar, eklenen inorganik faz ise membran gaz geçirgenlik ve seçilik özelliklerinin iyileştirişmesine katkı sağlar. Bu çalışmada polimerik malzeme olarak Poli(laktik) Asit (PLA) ve Polikaprolakton (PCL), katkı maddesi olarak polietilen glikol (PEG), CuMOF ve CuMOF@GO yapı kullanılmıştır.

5.1.1 Kullanılan kimyasal malzemeler

5.1.1.1 Polilaktik Asit (PLA)

Yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve biyolojik olarak bozunabilen yarı kristalin veya amorf yapıdaki PLA alifatik polimer olup aynı zamanda rijit termoplastiktir [89]. PLA, sahip olduğu polietilenteraftalat (PET) karakteristiği ve polipropilen (PP) özelliğini sergilemesiyle benzersiz bir özellik içermektedir [1]. L- ve D- olmak üzere iki farklı izomere sahip olması endüstriyel alandaki kullanımı açısından diğer polimerlere göre PLA'ya üstünlük sağlamaktadır. Termoplastik yapısı, yüksek mekanik dayanım ve biyobozunabilir olması da üstün özelliklerine örnektir [5]. Bu özellikleri yanı sıra yenilenebilirlik, biyouyumluluk, kolay işlenebilirlik ve üretiminde düşük enerji kullanımı gibi 4 temel avantajı vardır [6]. PLA'ya ait kimyasal yapı Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 PLA polimerinin kimyasal yapısı [6]

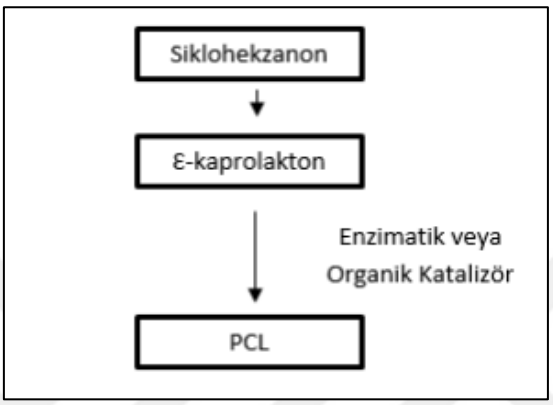
Ticari olarak PLA iki farklı yöntemle sentezlenmektedir: Laktik asitin polikondenzasyonu ve laktit monomerinin halka açılma polimerizasyonu. Safsızlık giderimini sağlamak için ham Laktik asitin (LA)'in saflaştırılmasını, dehidratasyon ve polimerizasyon işlemleri takip eder. Laktik asitte asimetrik merkezin bulunması farklı enantiyomerlerin oluşumunu sağlamaktadır. Bu enantiyomerler PLLA, PDLLA veya PDLA ya da bunların birleşimi olarak sıralanabilir. "Poli (laktik asit)" laktik asitten polikondenzasyon ile sentezlenen bir biyopolimerdir. Laktik asit polimerlerinin özellikleri iki stereoizomerin (D ve L laktit) oranına ve dağılımına bağlı olarak çeşitlilik gösterir [19]. PLA polimerine ait fiziksel, mekanik ve termal özellikler Tablo 5.1' de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 PLA polimerinin özellikleri [2]

Özellikler		
Fiziksel özellikler	Erime akış hızı (g/10 dk)	4.3–2.4
	Yoğunluk (g/cm3)	1.25
	Bulanıklık	2.2
	Sarılık indeksi	20–60
Termal özellikler	Cam geçiş sıcaklığı, Tg (ºC)	55–56
	Erime noktası (ºC)	120–170
Mekanik özellikler	Akma sınırındaki gerilme direnci (MPa)	53
	Akma sınırındaki uzama (%)	10–100
	Eğilme katsayısı (MPa)	350–450
	Çekme dayanımı (MPa)	21–60

5.1.1.2 Polikaprolakton (PCL)

Mikroorganizmalar tarafından parçalanabilen ve sentetik bir polimer olan PCL, yarı-kristalin yapıya sahiptir. İyi mekanik özelliklere sahip olması kolay işlenebilirliğini ve tercih edilen bir polimer olmasını sağlamaktadır [73]. PCL'ye ait sentez şeması Şekil 5.2'de, kimyasal ve fiziksel özellikleri ise Tablo 5.2'dedir.



Şekil 5.2 PCL sentez şeması [74]

Tablo 5.2 PCL polimerinin özellikleri [75]

Özellikler	**PCL**
Kimyasal Formül	$(C_6H_{10}O_2)_n$
Yoğunluk (g/cm^3)	1,08 – 1,12
Erime Noktası (°C)	60
Çözünürlük	Kloroformda ve DMF'de çözünür
Çekme Dayanımı (MPa)	10

5.1.1.3 Kullanılan diğer kimyasallar malzemeler

Yapılan deneysel çalışmalar için kullanılan kimyasal malzemeler Tablo 5.3'te gösterilmiştir.

Tablo 5.3 Kullanılan kimyasal maddeler

Malzeme İsmi	**Kimyasal Gösterim**	**Firma İsmi**
Etanol	C_2H_5-OH	J.T.Baker
Dimetilformamid (DMF)	$(CH_3)_2NCOH$	Lab-Scan
Diklorometan (DCM)	CH_2Cl_2	Lab-Scan
Polilaktik Asit	$(C_3H_4O_2)_n$	NatureWorks 4043D
Polikaprolakton	$(C_6H_{10}O_2)_n$	Perstorp Capa^{TM}6500
Polietilen Glikol 600 (PEG 600)	$(C_2H_4O)nH_2O$	Acros Organics
GO	$C_{140}H_{42}O_{20}$	Aerofen
Trietilamin (TEA)	$N(CH_2CH_3)_3$	Acros Organics
Kloroform	CH_3Cl_2	J.T.Baker
1,3,5 Benzen trikarboksilik asit (BTC)	$C_9H_6O_6$	Acros Organics
Bakır Asetat	Cu $(CH_3COO)_2$	Acros Organics

5.1.1.4 Membranların sentezi sırasında kullanılan araç-gereçler

Gaz geçirgenlik ölçüm sisteminde ölçümü yapılacak membranların hazırlık aşamalarında manyetik karıştırıcı, etüv, vakumlu etüv, santrifüj cihazı, hassas terazi gibi laboratuvar cihazları kullanılmıştır. Membran hazırlığındaki ilk aşama polimerin tartımıdır. Tartım, içerisinde nem tutucu özelliklere sahip silika jeller bulunan Mettler Toledo marka hassas terazide gerçekleştirilmiştir. Tartımı alınan polimerin çözücüsü içerisinde homojen dağılım gösterebilmesi için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Oluşturulan polimerik membranların içindeki çözücünün uzaklaştırılma işlemi ve sentez sırasında kullanılan mezür, petri kabı, erlen gibi cam

malzemelerin kurutulması için etüv ve vakumlu etüv kullanılmıştır. Cam tüplere konulan CuMOF çözeltilerinin çözücüsünün değiştirilmesi, aynı çözücüyle tekrar yıkama işlemleri ve dibinde kristallerin oluşturulmasını sağlamak amacıyla santrifüj cihazı kullanılmıştır.

5.2 Metotlar

- **CuMOF sentezi**

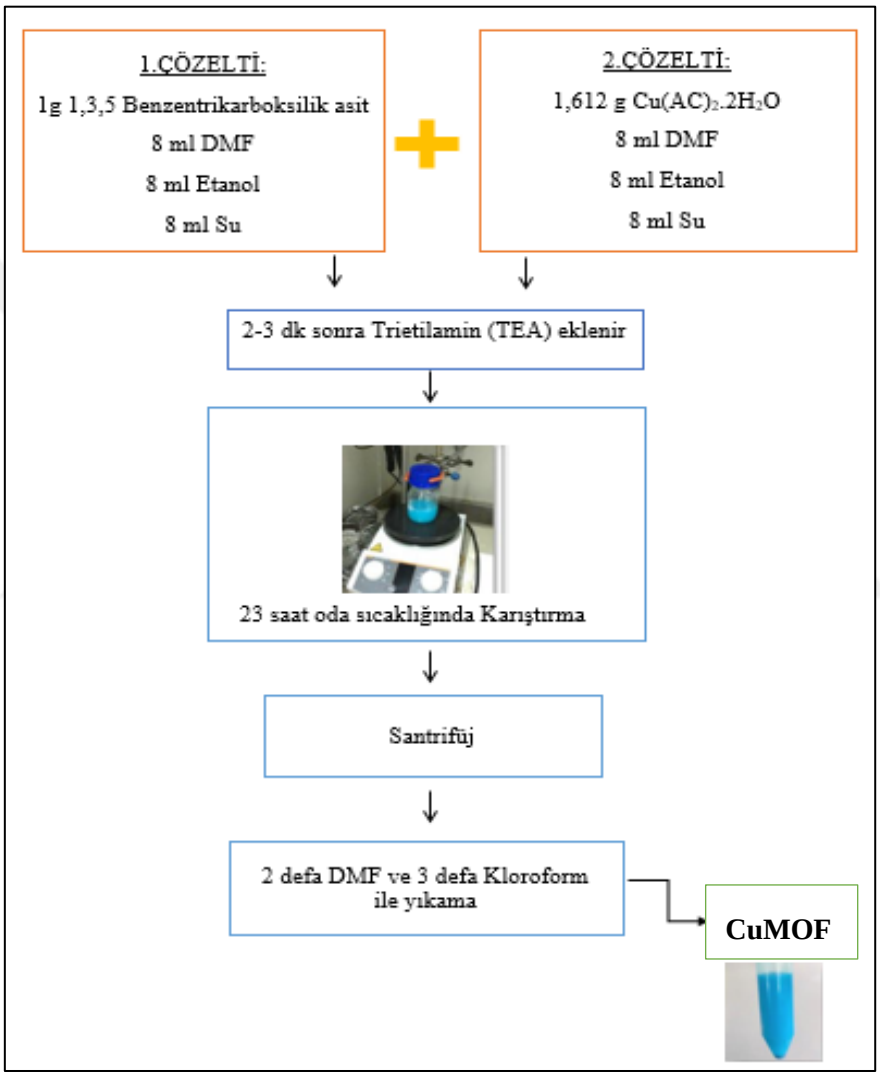
Karışık matris membranların hazırlanması için öncelikle CuMOF kristalleri sentezlenmiştir. Çalışmada kullanılan CuMOF nanokristalleri, literatürde MOF-199 veya HKUST-1 olarak bilinen solvotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir [76]. Tablo 5.5'te sentez parametreleri ve CuMOF nanokristallerinin özellikleri verilmiştir.

Tablo 5.4 CuMOF sentezi

Özellik	**CuMOF Nanokristalleri**
Bakır kaynağı	Bakır Asetat ($Cu(AC)_2.2H_2O$)
Organik bağlayıcı	1,3,5-Benzentrikarboksilik asit (BTC)
Çözücü	DMF, Etanol, Saf Su
Modulatör	Trietilamin (TEA)
Reaksiyon süresi/ Reaksiyon sıcaklığı	24 Saat/ 25°C (Oda sıcaklığı)
Yıkama çözeltileri	DMF, Kloroform

CuMOF sentezini gerçekleştirebilmek için iki farklı çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiler, bakır kaynağı olarak bakır asetat Cu $(AC)_2.2H_2O$) ve organik bağlayıcı olarak benzentrikarboksilik asit (BTC) kullanılarak hazırlanmıştır. Birinci çözelti için 1 g 1,3,5-benzentrikarboksilik asit üzerine 8 mL DMF, 8 mL etanol, 8 mL su olmak üzere toplam 24 mL çözücü eklenmiştir. İkinci çözelti 1,612 g bakır asetat üzerine 8 mL DMF, 8 mL etanol, 8 mL su eklenmesiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan

ikinci çözelti birinci çözelti üzerine eklenerek homojen karışım elde etmek amacıyla manyetik karıştırıcıya bırakılmıştır. Yaklaşık 2-3 dakika karıştıktan sonra çözeltiye Trietilamin (TEA) eklenerek 23 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan CuMOF nanokristalleri 5500 rpm'de yaklaşık 20 dk santrifüjleme işlemi uygulanarak elde edilmiştir. Sonrasında iki defa DMF, üç defa kloroform ile yıkama ve santrifüjleme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 CuMOF sentezi

- **CuMOF@GO sentezi**

%5'lik CuMOF@GO elde etmek için 1. çözelti ve 2. çözelti olmak üzere iki farklı çözelti hazırlanmıştır. 1. çözelti için 0,04 gram grafen oksit (GO) ve 0,462 gram benzentrikarboksilik asit (BTC) tartılarak üzerine 4 mL etanol, 4 mL su ve 4 mL

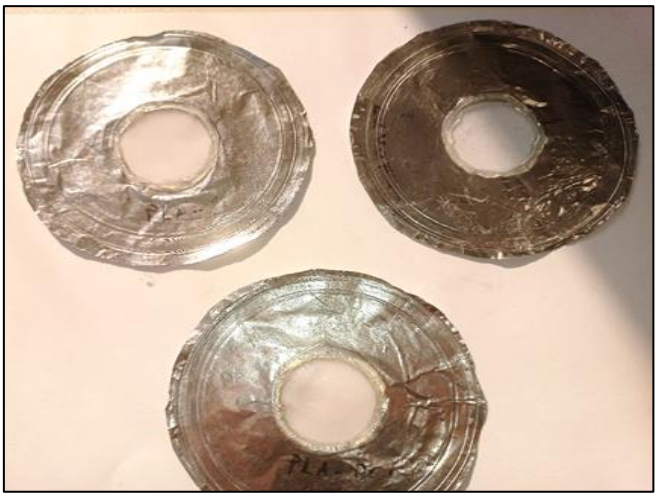
DMF çözücü eklenmiştir. Homojen dağılım sağlayabilmek için 2-3 gün boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 4 mL etanol, 4 mL su ve 4 mL DMF'te çözünen 0,8 gram bakır asetat ile hazırlanan 2. çözelti 1. çözeltiye eklenip üzerine de 1 mL TEA eklenmesiyle 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. CuMOF sentezindeki gibi reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan nanokristaller 5500 rpm'de santrifüjleme işlemi uygulanarak ayrılmıştır. Sonrasında iki defa DMF, üç defa kloroform ile yıkama ve santrifüjleme işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Membranların Hazırlanması

Bu tez çalışmasında, gaz geçirgenlik ölçümleri için polimerik membranlar hazırlanmıştır. Polimer olarak PLA ve PCL, çözücü olarak Kloroform ve Diklorometan (DCM) kimyasalları kullanılmıştır. İki farklı çözücü ile hazırlanan ve PLA polimeri içeren membranlar içerisine PEG 600 ve CuMOF katkı maddeleri eklenerek oluşturulan karışık matrisli membranlar (KMM) çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlarda; PLA-D (diklorometan ile hazırlanan), PLA-K (kloroform ile hazırlanan), PLA/CuMOF-D (diklorometan ile hazırlanan), PLA/CuMOF-K (kloroform ile hazırlanan) olarak simgelendirilmiştir.

5.2.1.1 PLA membranların hazırlanması

PLA membranların morfolojisini ve gaz geçirgenliklerine etkisini incelemek amacıyla PLA membran çözeltileri iki farklı çözücü ile hazırlanmıştır. Yapılan literatür araştırmasına göre çözücü olarak kloroform ve diklorometan kullanılmıştır. Ağırlıkça %3'lük PLA membran çözeltileri 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu süre sonunda elde edilen homojen membran çözeltileri 11 cm çapındaki petri kaplarına dökülmüştür. Kullanılan çözücünün membran içeriğinden uzaklaştırılması için 24 saat oda sıcaklığında, 48 saat 50°C etüvde ve son aşamada 24 saat 50°C sıcaklıkta vakum etüvünde ısıl işlemler uygulanmıştır. Isıl işlemler tamamlandıktan sonra membranlar oda sıcaklığında soğutularak petri kaplarından alınmıştır. Gaz geçirgenlik ölçümlerine hazır hale gelmesi için Alüminyum bant ile maskelenmiştir (Şekil 5.4).

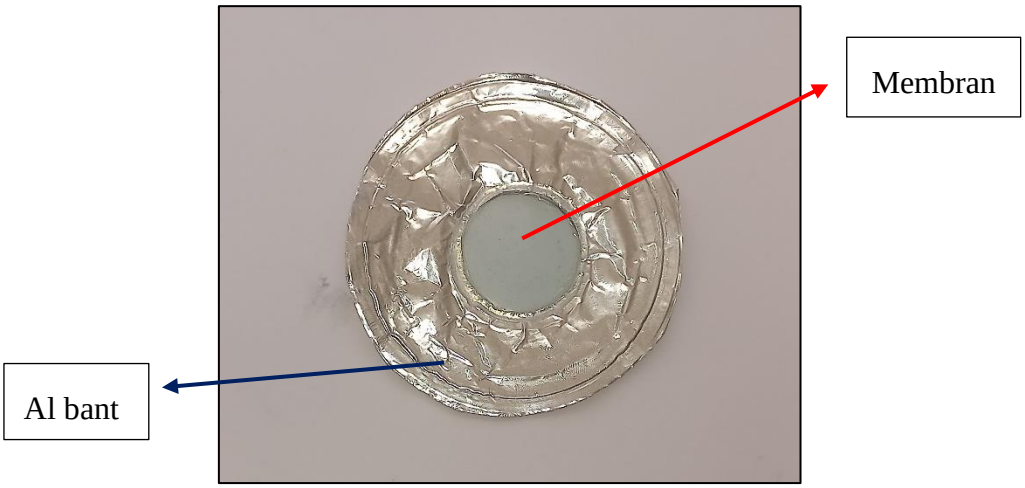


Şekil 5.4 Maskeleme işlemi yapılmış PLA membranları

5.2.1.2 PLA karışık matris membranların hazırlanması

- **PLA/PEG membranların hazırlanması**

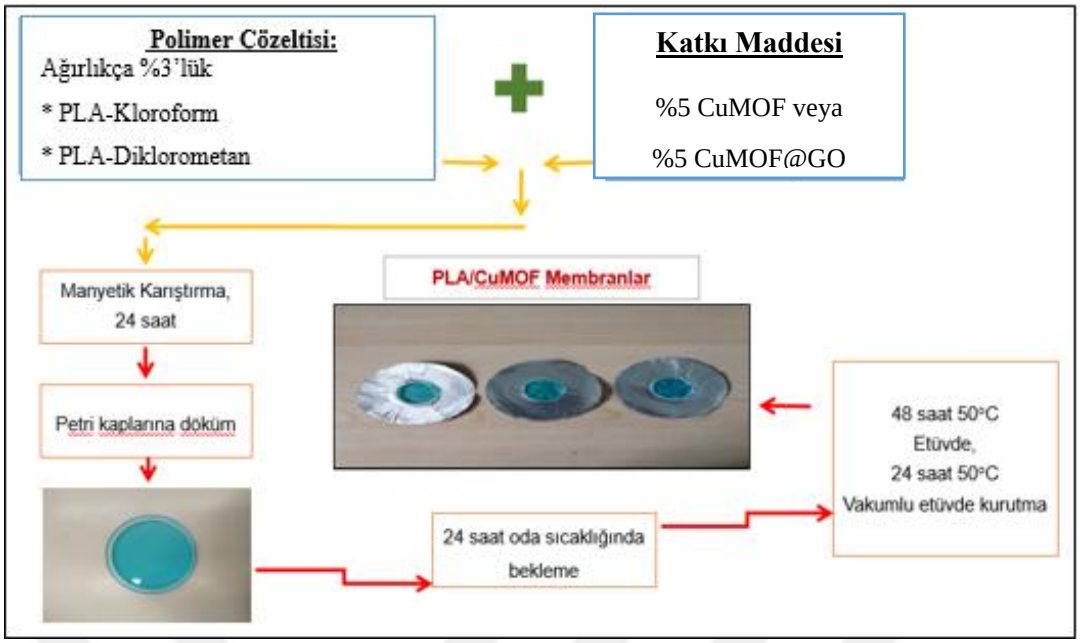
Ağırlıkça %3'lük hazırlanan PLA membran çözeltisine PLA polimerinin ağırlıkça %1'i ve %5'i kadar katkı maddesi olarak PEG (Mw: 600 g/mol) eklenmiştir. Membran çözeltileri 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 11 cm çapındaki petri kaplarına dökülmüştür. Kullanılan çözücünün membran içeriğinden uzaklaştırılması için 24 saat oda sıcaklığında, 48 saat 50°C etüvde ve son aşamada 24 saat 50°C sıcaklıkta vakum etüvünde ısıl işlemler uygulanmıştır. Isıl işlemler tamamlandıktan sonra membranlar oda sıcaklığında soğutularak petri kaplarından alınmıştır. Gaz geçirgenlik ölçümlerine hazır hale gelmesi için Alüminyum bant ile PLA/PEG membranları maskelenmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 PLA/PEG membranı

- **PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların hazırlanması**

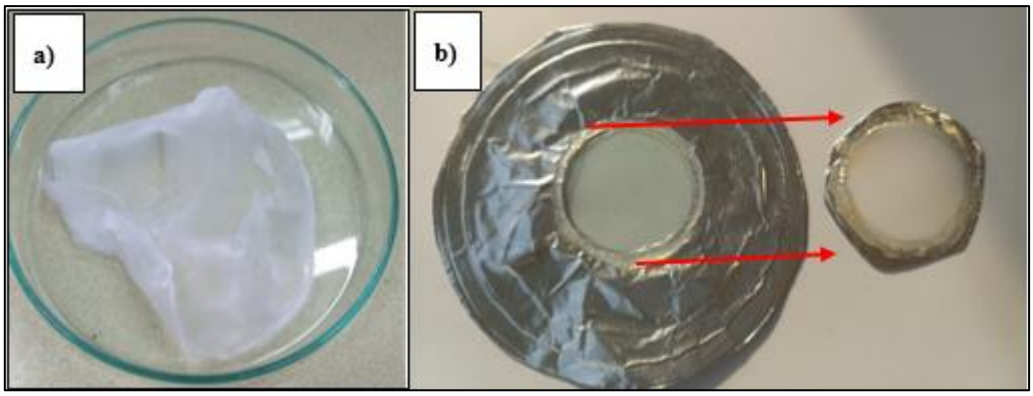
Ağırlıkça %3 oranında polimer içeren membran çözeltisine, gaz geçirgenlik değerlerinin nasıl değiştiğini gözlemlemek amacı ile PLA polimerinin ağırlıkça %5'i kadar CuMOF veya CuMOF@GO eklenmiştir. CuMOF ve CuMOF@GO kristallerinin membranda homojen dağılımını sağlamak amacıyla çözelti 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda 11 cm çapındaki petri kaplarına dökülüp, kapakları kapalı şekilde 24 saat oda sıcaklığında tutulduktan sonra içerisinde bulunan çözücünün membrandan uzaklaştırılması için etüvde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Tüm bu işlemler tamamlandıktan sonra membranların sıcaklığı oda sıcaklığına getirildikten sonra maskelenerek deneysel ölçümlere hazır hale getirilmiştir. CuMOF katkı maddesi hem kloroform hem de diklorometan çözücüleri ile hazırlanmış PLA çözeltilerine eklenmiştir, CuMOF@GO katkısı sadece diklorometan ile hazırlanmış membranlara eklenmiştir. PLA/CuMOF–K, PLA/CuMOF–D ve PLA/CuMOF@GO membranları elde edilmiştir. PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO karışık matrisli membranların hazırlanması şematik olarak Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 PLA karışık matrisli membranların hazırlanması

- **PLA/PCL membranların hazırlanması**

Ağırlıkça % 3 polimer konsantrasyonunda membran çözeltisi hazırlamak için % 20 PCL ve % 80 PLA olacak şekilde polimerler tartılarak diklorometan çözücüsü ile manyetik karıştırıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bölüm 5.2.1.1'de anlatıldığı gibi kurutma adımlarıyla hazırlanan PLA/PCL membranlarında büzülme oluşmuştur (Şekil 5.7-a) ve bu sebeple gaz geçirgenlik deneyleri yapılamayacaktır. Bu büzüşmenin çözücünün ortamdan hızlı uzaklaştırılmasından kaynaklı olduğu düşünülmüştür ve membranlar yeniden hazırlanıp daha yavaş kurutma aşamalarından sonra deneylere hazır hale getirilmiştir. 24 saat boyunca karışıp homojen hale gelen çözeltiler 11 cm çapındaki petri kaplarına aktarılmıştır. Kullanılan çözücünün membran içeriğinden uzaklaştırılması amacıyla sırasıyla petri kapağı kapalı şekilde 24 saat oda sıcaklığında, petri kapağı açık şekilde 24 saat 25°C etüvde, yaklaşık 4-5 saat 35 °C etüvde ve son aşamada 3 saat 35°C sıcaklıkta vakum etüvünde ısıl işlemler uygulanmıştır. Isıl işlemleri tamamlanan membranlar oda sıcaklığında soğutulduktan sonra maskeleme yapılarak ölçümlere hazır hale getirilmiştir (Şekil 5.7-b).



Şekil 5.7 PLA/PCL membranları a) maskeleme yapılamayan membran, b) ölçümü yapılabilen membran

5.2.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sistemi

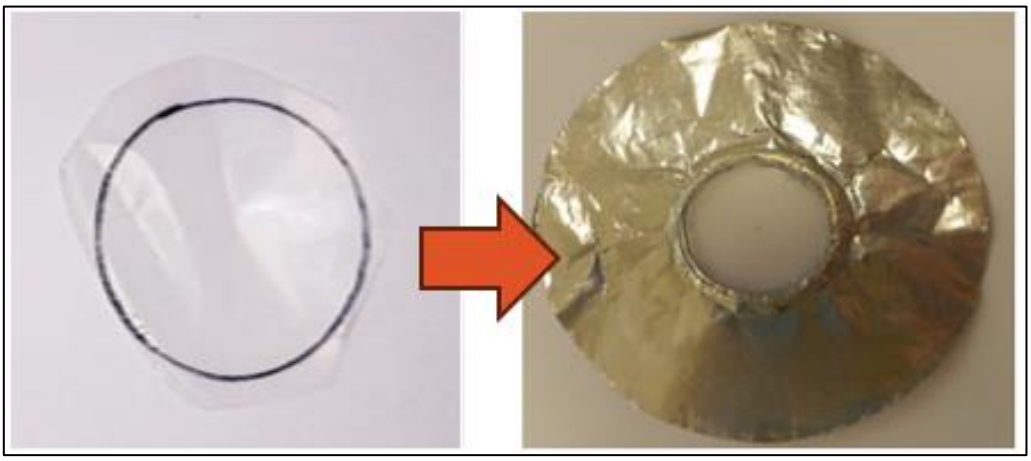
Hazırlanan polimerik membranların H_2, N_2, CH_4, CO_2 gazlarına karşı gösterdiği geçirgenlik ve seçicilik değerlerinin belirlenebilmesi için sıcaklığın ve gaz basıncının sabit tutulduğu ortamda gaz geçirgenliği ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sabit basınç – değişken hacim prensibine dayanarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma süresince kullanılan gaz geçirgenlik ölçüm sistemi Şekil 5.8'de gösterildiği gibidir.



Şekil 5.8 Gaz geçirgenlik ölçüm sistemi

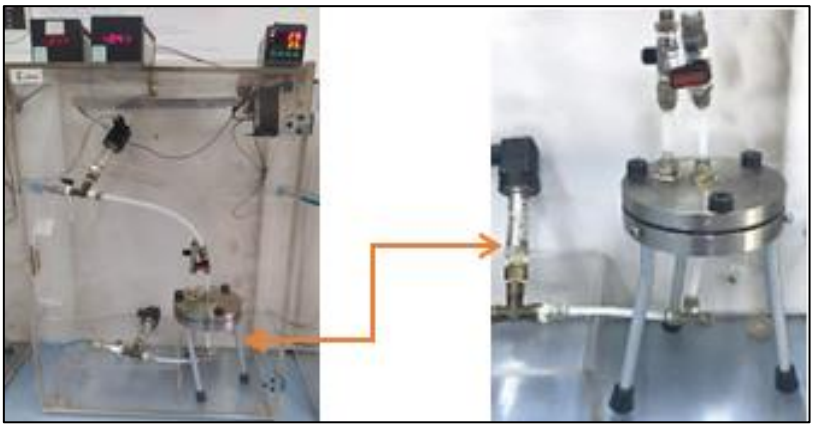
Polimerik membranlar için yapılan deneyler 35 °C sabit sıcaklıkta ve 3 bar sabit basınçta gerçekleştirilmiştir. Membranlar, gerekli ısıl işlemler uygulandıktan sonra gaz gecirgenlik ölçüm sisteminde bulunan hücreye yerleştirilmek üzere uygun çaplarda daire şeklinde kesilirler (Şekil 5.9). Sisteme yerleştirilmek üzere istenilen boyutlara getirilen membranlar maskelenir. Ölçüm sırasında membrandan kaynaklı

kaçak olması gibi problemlerle karşılaşılmaması için maskeleme işleminin olabildiğince doğru ve pürüzsüz yapılması gerekir.



Şekil 5.9 Ölçüm sistemine hazır maskelenmiş membran örneği

Membranların doğru hazırlanmasının yanı sıra deney sırasında sistem kaynaklı kaçak yaşanmasını önlemek amacıyla birtakım destek malzemeleri kullanılır. Bu destek malzemeleri sisteme yerleştirilen o-ring halkaları, membran sistemine alt taraftan bağlanmış vakum bölümünü desteklemek amacıyla kullanılan alüminyum diskler, süzgeç kağıtları ve gözenekli alüminyum diskin altında bulunan silikon halkalar şeklinde sıralanabilir. Maskelenen membranlar diskin hiçbir gözeneği açık kalmayacak şekilde membran hücresine yerleştirilir (Şekil 5.10) ve sistem kapatılır. Sistemi kapatmak için kullanılan civatalar, membranın zarar görmesine engel olmak amacıyla her açıdan eşit olacak şekilde sıkıştırılır. Sistem kapalı hale getirildikten sonra deney sırasında kullanılacak besleme gazının basıncı regülatör yardımıyla ayarlanır ve kabinlerin sıcaklıkları kontrol edilip kabin kapakları kapalı hale getirilir. Hücreye yerleştirilen membranlarda alt ve üst basınç dengesini sağlamak amacıyla membrane hücresinin alt tarafına vakum pompası ile vakum uygulanır.



Şekil 5.10 Membran hücresi

Sabit sıcaklık ve sabit basınç koşullarında başlatılan deneyler için herhangi bir gaz kaçağı olması durumunda deney sonuçlarında hata olacağından, her deney öncesinde kaçak testi yapılır ve dakikada bir data alacak şekilde 1000 dakika kayda alınır. Kayda alınan 1000 veri ile molar kaçak hızı hesaplanır. Sistemde kaydedilen değerler ve göstergeler yardımıyla kaçak olmadığından emin olduktan sonra deney başlatılır. Deney saniyede bir data alınacak şekilde 14000 saniye (yaklaşık 4 saat) boyunca devam ettirilir. 4 saatlik deney süresinden sonra membran hücresinin üst tarafında bulunan besleme vanası kapatılır ve tahliye vanası açılarak membrandan geçemeyen gaz uzaklaştırılır. Deney sonunda bilgisayar programında kaydedilen verilerle gaz geçirgenlik ölçümleri sonucunda time-lag kullanılarak her bir gaz için geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanmaktadır.

6
DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Membran Karakterizasyonu

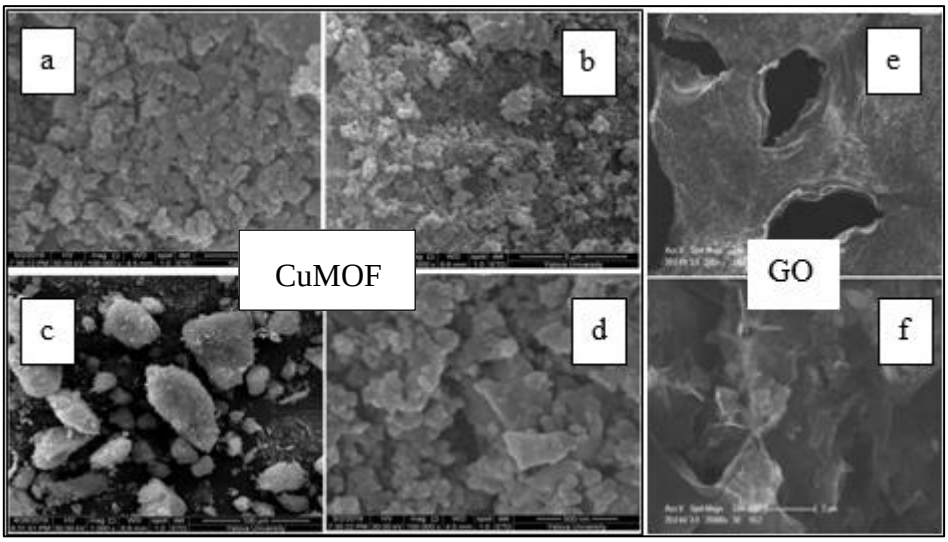
Membranların ve sentezlenen CuMOF nanokristallerinin karakterizasyonunu yorumlayabilmek amacıyla, hazırlanan membranların fonksiyonel gruplarını ve moleküler yapılarını incelemek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), kristal yapılarını belirlemek için X-Işını Kırınımı (XRD) ve morfolojilerini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM) , CuMOF ve CuMOF@GO için Yüzey Alanı Ölçümü (BET) analizleri yapılmıştır.

6.1.1 CuMOF ve CuMOF@GO Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu

Grafen Oksit (GO) ve sentezlenen CuMOF nanoparçacıkları için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), CuMOF ve CuMOF@GO nanokristalleri için Yüzey Alanı Ölçümü (BET), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri yapılmıştır.

6.1.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Membran hazırlığı için sentezlenen CuMOF nanokristallerine ve Grafen Oksit (GO)'ya ait SEM görüntüleri Şekil 6.1'de verilmiştir. SEM görüntülerinden, sentezlenen CuMOF nanokristallerinde bir miktar aglomerasyon meydana geldiği ve nanokristallerin bu aglomerasyona bağlı olarak toplanmaya eğilimli olduğu anlaşılmaktadır.



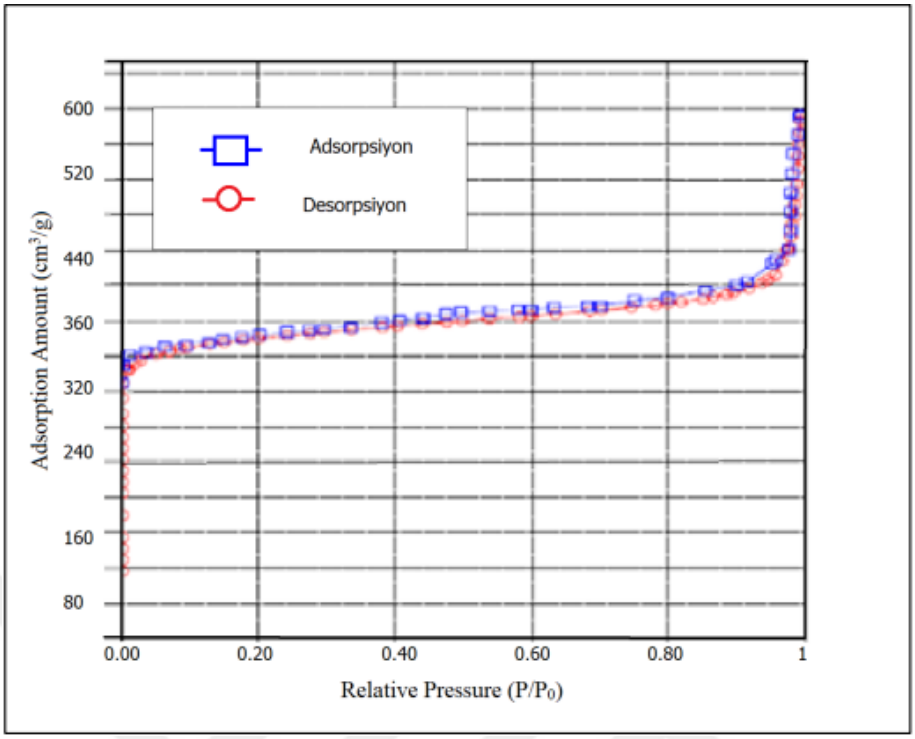
Şekil 6.1 CuMOF ve GO nanokristallerinin SEM görüntüleri (a-100000x; b-20000x; c-1000x; d-150000x; e-500x; f-25000x)

6.1.1.2 Yüzey alanı ölçümü (BET) analizi ve N_2 adsorpsiyonu analizi

Tablo 6.1'de CuMOF ve CuMOF@GO BET nanokristallerinin analizi sonucunda BET yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri listelenmiştir ve literatürde bulunan değerler ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [77]. Değerler incelendiğinde ve literatürle olan karşılaştırması yapıldığında kataliz vb. gibi çeşitli uygulamalar için uygun olduğu yorumu yapılabilir. Şekil 6.2'de CuMOF nanokristalinin N_2 adsorpsiyon izotermi verilmiştir.

Tablo 6.1 CuMOF ve CuMOF@GO nanokristalinin BET analizi

Nanokristal	**BET yüzey alanı (m^2g^{-1})**	**Ortalama Gözenek Hacmi ($cm^3.g^{-1}$)**	**Ortalama Gözenek Çapı (nm)**
CuMOF	1322,96	0,42	3,17
CuMOF@GO	376,11	0,27	2,81

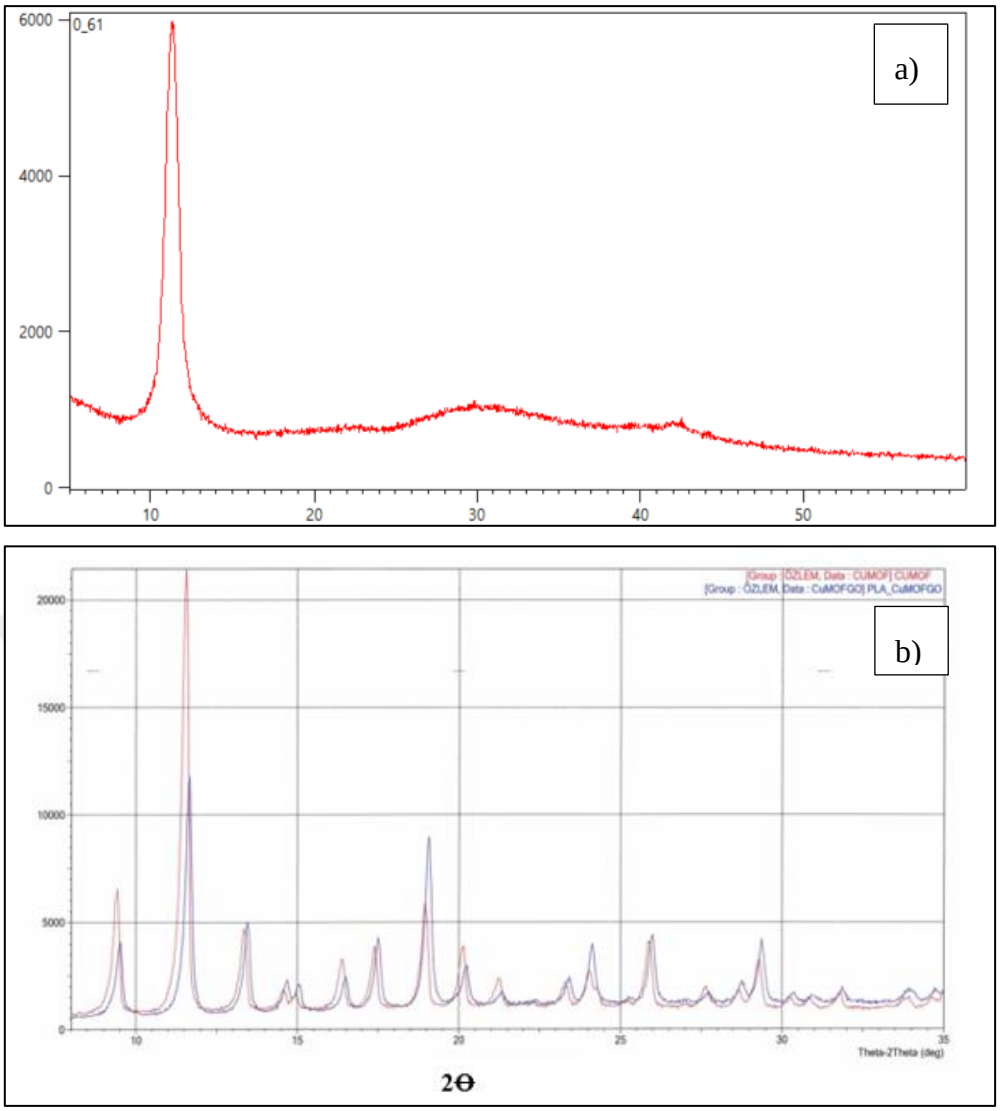


Şekil 6.2 CuMOF nanokristalinin N_2 adsorpsiyon izotermi grafiği

CuMOF nanoparçacıklarına ait adsorpsiyon izotermi grafiği incelendiğinde eğrinin tip 1 adsorpsiyon izotermine benzediği görülmektedir. Tip 1 izotermi, çok küçük gözenekli malzemelerin izotermi olarak değerlendirilebilir ve adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiğini gösterir.

6.1.1.3 X Işını Kırınımı (XRD) Analizi

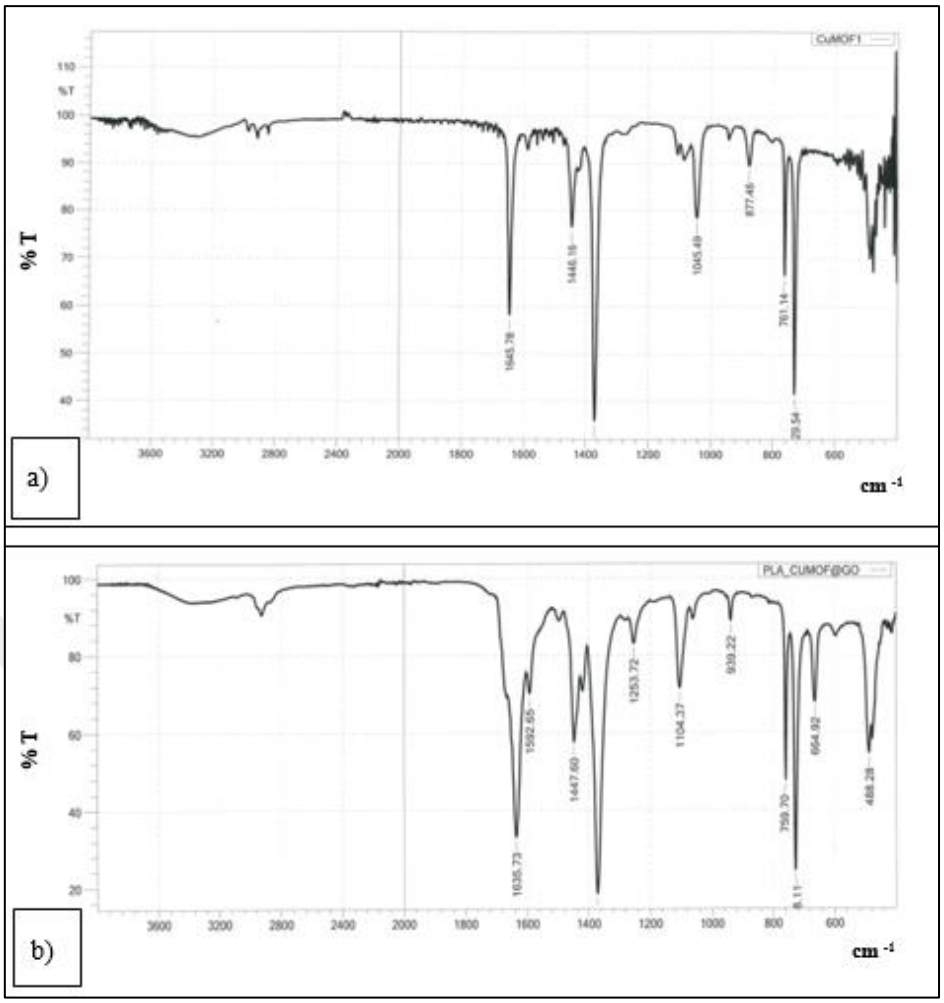
Literatürde MOF-199 veya HKUST-1 olarak adlandırılan yöntemle sentezlenen CuMOF parçacıklarına ait X ışını kırınımı görünümü Şekil 6.3'te verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, literatürdeki benzer çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmektedir [11, 12]. CuMOF nanokristali için karakteristik kristal difraksiyon piki yaklaşık $2\Theta=12°$ civarında olduğu belirlenmiştir. Analizdeki belirgin tepe noktaları incelendiğinde CuMOF sentezinde bilinmeyen bir fazın oluşmadığı yorumu yapılabilir ve Şekil 6.3'te de görüldüğü gibi pik genişliklerinin dar olması herhangi bir yapısal ya da kristal bozunma olmadığı sonucunu göstermektedir.



Şekil 6.3 a) GO b) CuMOF ve CuMOF@GO nanokristalinin XRD difraktogramı

6.1.1.4 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Nanokristallerin Şekil 6.4'te verilen FTIR analizi sonucunun literatürde yapılan çalışmalar ile benzer olduğu dolayısıyla literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir. Yapılan Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizi incelendiğinde, 600-750 cm^{-1} aralığındaki piklerin Π bağlarıyla bağlı karbonlara bağlı olan hidrojenler (=C-H) sebebiyle gözlendiği yorumu yapılabilir. 1100 ve 1600 cm^{-1} aralığındaki pikler ise H-O-H bağlarındaki bükülmeler ve titreşimlerden kaynaklanabilir. Belirtilen aralıklar dışındaki 3000 ve 3400 cm^{-1} aralığındaki geniş pik yüzey aktif karbonun O-H bağının gerilmesinden kaynaklanıyor olabilir [13].



Şekil 6.4 a) CuMOF b) CuMOF@GO nanokristalinin FTIR spektrumu

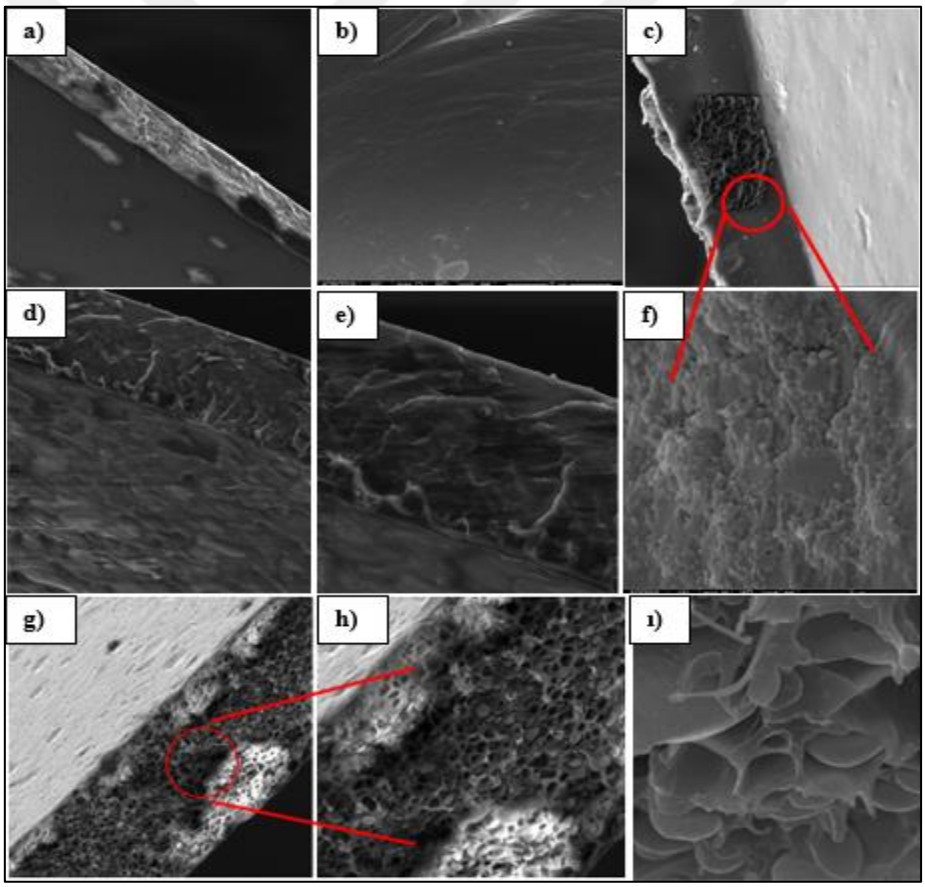
6.1.2 PLA Karışık Matris Membranların Karakterizasyonu

Kloroform, diklorometan ile hazırlanan PLA membranlar ve PLA Karışık Matrisli Membranlar için X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. PLA biyobozunur polimer olduğu için bazı SEM görüntülerinde yüksek oranda büyütme yapılamamıştır.

6.1.2.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

PLA-D, PLA/PEG, PLA/CuMOF ve PLA/PCL membranları için yapılan SEM analizleri incelendiğinde, PLA membranın görüntüsü homojen olarak görülmektedir. Gözeneklilik veya boşluklu yapı gözükmektedir (Şekil 6.5-a). PLA/CuMOF membranına ait görüntüde öbeklenme olduğu görülmektedir (Şekil

6.5-c ve Şekil 6.5-f). Bu durum aglomerasyon sebebiyle CuMOF nanokristallerinin toplanmaya eğilimli olduğu ile açıklanabilir. PLA/PEG membranda büyütme yüksek oranda yapılamadığından membran yapısı çok net görülemektedir. Elde edilen görüntüye göre membran içeriğine PEG katılması membranın homojen görüntüsünü değiştirmiştir ve daha gözenekli bir yapı olarak gözükmektedir (Şekil 6.5-d, Şekil 6.5-e). Literatür incelendiğinde PEG oranı arttıkça gözeneklerin boyutunun ve görüntüsünün değiştiği görülmektedir [90]. Şekil 6.5-g ve Şekil 6.5-h'deki PLA/PCL membran görüntüsü incelendiğinde PLA membranına göre oldukça farklı yapı görülmektedir. %20 oranındaki PCL çok daha gözenekli bir yapı oluşumuna sebep olmuştur. Şekil 6.5-a'da PLA'nın daha düzenli ve pürüzsüz mikro yapısı görülürken, Şekil 6.5-g ve Şekil 6.5-h 'de PCL ve PLA yapısının karışmadığı ve PCL damlacıklarının PLA içinde izole edildiği görülmektedir [91].

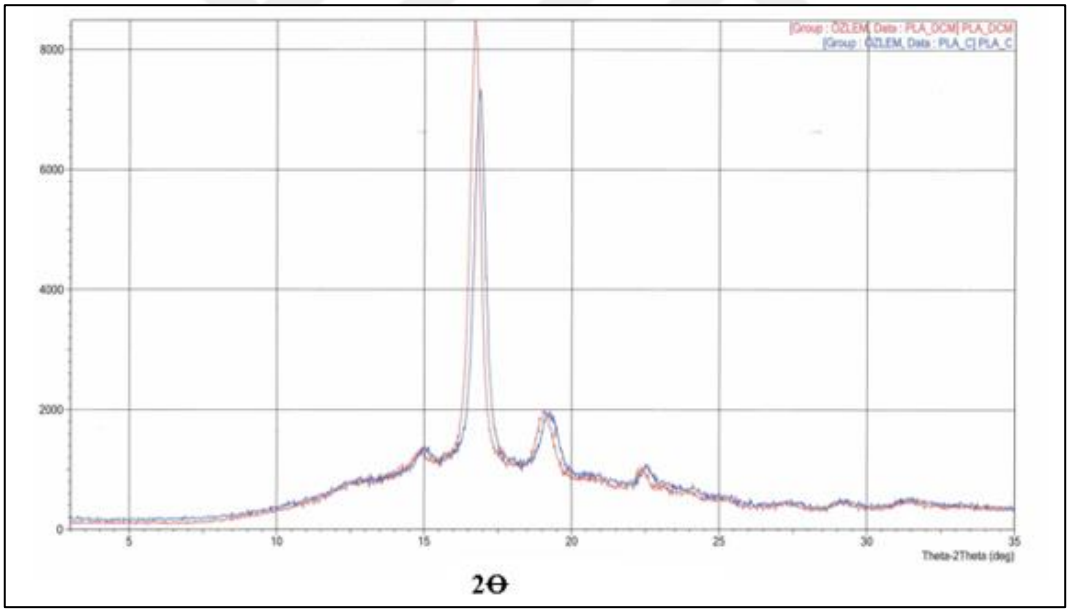


Şekil 6.5 PLA karışık matris membranların SEM görüntüleri a) PLA x1000 b) PLA x20000 c) PLA/CuMOF x1000 d) PLA/PEG x1000 e) PLA/PEG x2000 f) PLA/CuMOF x20000 g) PLA/PCL x1000 h) PLA/PCL x2000 ı) PLA/PCL x20000

6.1.2.2 X ışını kırınımı (XRD) analizi

- **PLA-D ve PLA-K membranlar**

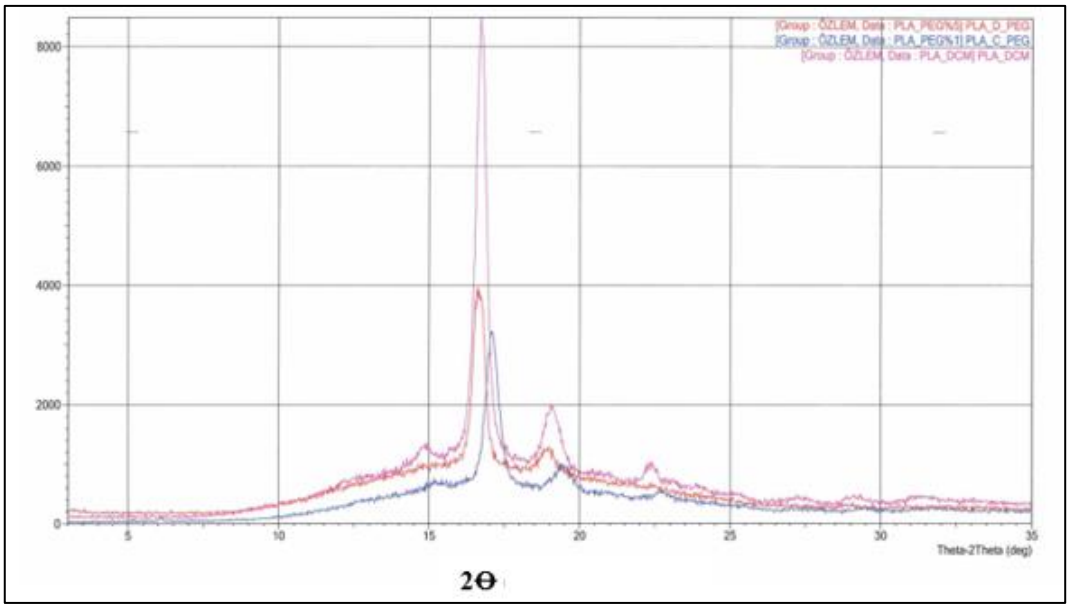
Şekil 6.6'da PLA membranlarına ait XRD analizi sonucu görülmektedir. Farklı çözücü kullanımı X ışını kırınımında herhangi bir farklılığa sebep olmamıştır. Bunun yanı sıra PLA'nın L- ve D- olmak üzere iki farklı izomere sahip olması farklı XRD görünümlerinin olmasını sağlamaktadır. Literatürde PLA ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Bazı çalışmalarda PLA'ya ait karakteristik difraksiyon piki olmazken, bazı çalışmalarda L-laktik asit formundan dolayı yaklaşık 2Θ=16.6° civarında karakteristik pik görülmektedir. Oluşan karakteristik pik, membran hazırlığı sırasındaki hızlı kütle transferi nedeniyle kristallik yapısının değişmesi ve bundan dolayı çökelen parçacıkların kırınım modeline yansıması olarak yorumlanabilir. Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan membranların X ışını kırınımı analiz sonuçları karakteristik pik gözlenen literatür çalışmalarıyla uyumludur [14].



Şekil 6.6 PLA-D ve PLA-K membranların XRD difraktogramı

- **PLA/PEG membranlar**

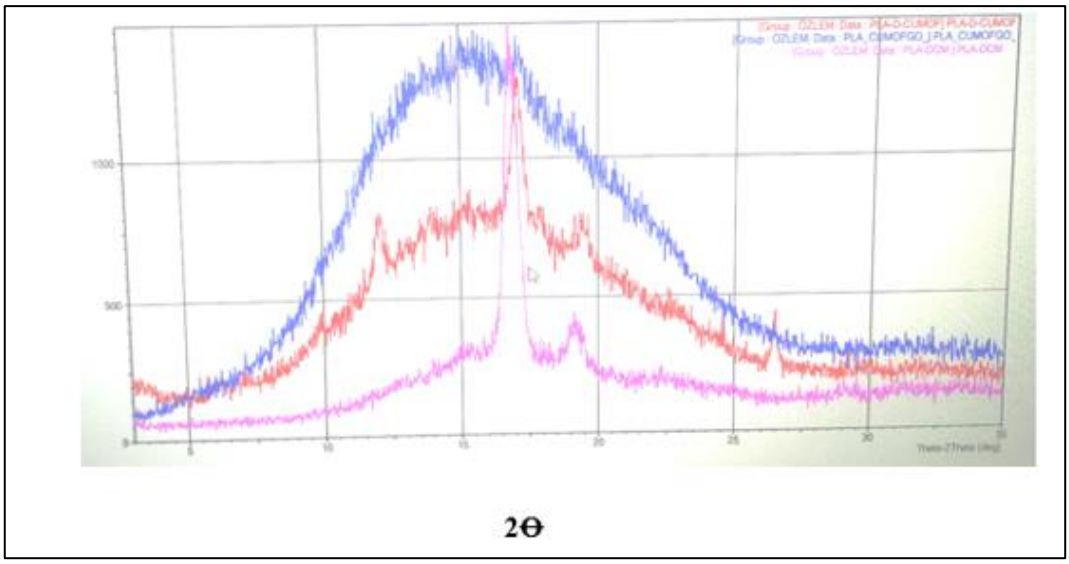
Şekil 6.7'de XRD görüntüleri verilen membranlarda PEG katkı maddesinin PLA kristal yapısı üzerindeki etkisi görülmektedir. Katkı maddesinin farklı bileşimi karakterizasyon analizlerinde gözle görülür düzeyde farklılık yaratmamıştır. Literatürde de tipik PLA karakteristik piki olarak bilinen ve 2Θ=16.6° civarında gelen pik hazırlanan membranların XRD analizinde görülmektedir. Yaklaşık 2Θ=19° ve 2Θ=23.2° gelen karakteristik PEG pikleri de PLA/PEG kompozit karışımında görülmektedir [16].



Şekil 6.7 PLA/PEG membranların XRD difraktogramı

- **PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO Membranlar**

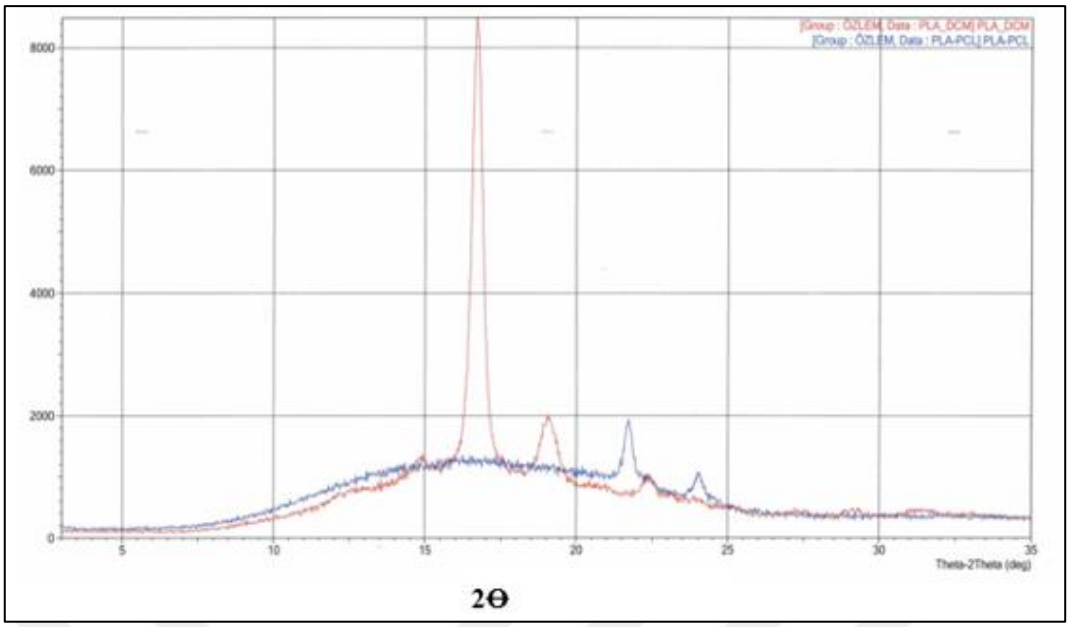
Şekil 6.8'deki CuMOF katkılı membranların XRD difraktogramları incelendiğinde literatürle uyumludur [92]. CuMOF@GO membranda GO etkisiyle yaklaşık 2Θ=11.5° ve 2Θ=19° aralığında güçlü bir tepe noktası görülmektedir. 2Θ=16.6° civarında gözlenen karakteristik PLA piki CuMOF ile hazırlanan membranlarda da görülürken CuMOF@GO katılan membranlarda görülmektedir. GO ve MOF yapısına karşılık gelen tepe noktalarının karışık matrisli membranda görülmesi yüksek faz saflığının korunması olarak yorumlanabilir.



Şekil 6.8 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların XRD difraktogramı

- **PLA/PCL Membranlar**

%3'lük (%80'i PLA, %20'si PCL) polimer karışımının Şekil 6.9'da verilen XRD analizi incelendiğinde, sadece PLA polimeri ile hazırlanan membranlara göre daha farklı bir XRD spektrumu meydana geldiği gözlenmekte ve 5°C ile 40°C aralığında geniş bir çift tepe noktasının olduğu görülmektedir. Yarı kristalli bir yapıya sahip olan PCL, spektrumda yaklaşık 20°C ve 25°C arasında iki yüksek yoğunluklu tepe noktasını gösterir. Literatürde, yapılan çalışmalarda membran içeriğine katılan PCL miktarının değişmesiyle XRD spektrum görünümünde değişiklikler meydana geldiği yorumu yapılmaktadır [15].

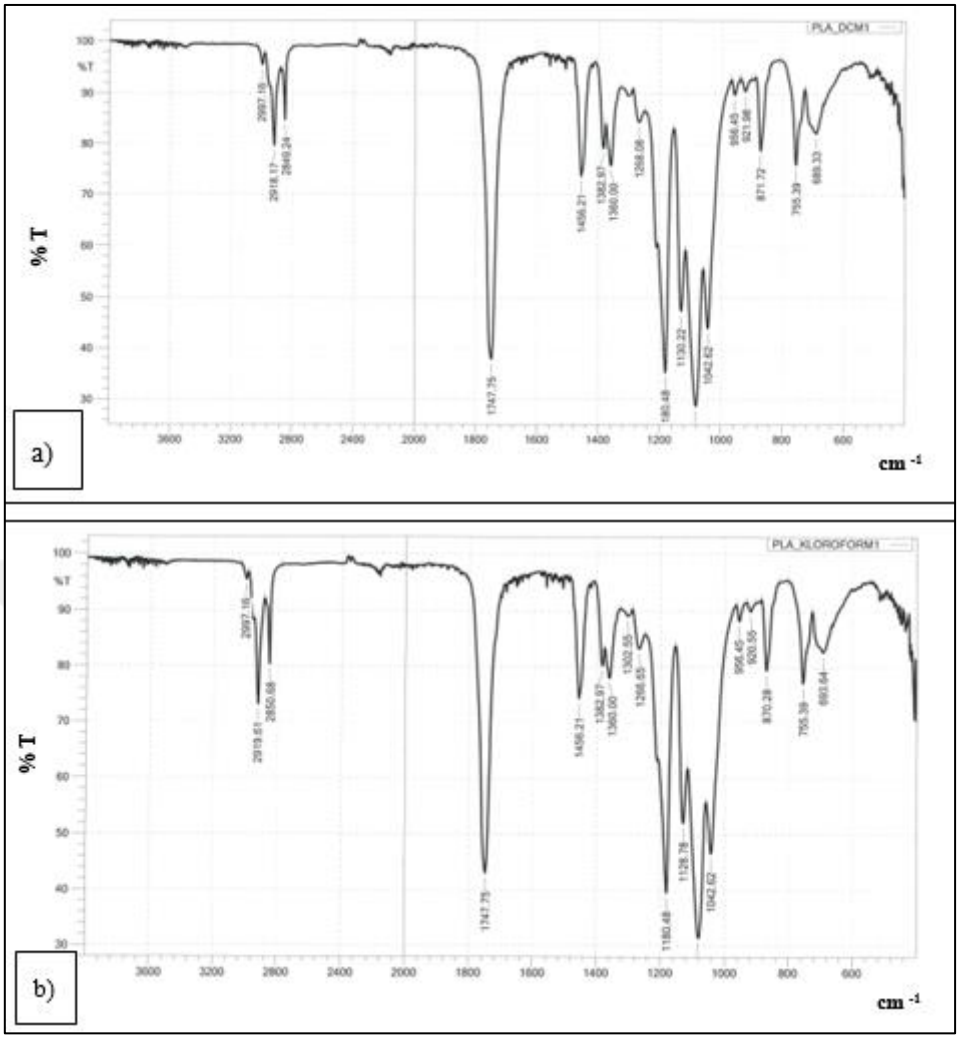


Şekil 6.9 PLA/PCL membranların XRD difraktogramı

6.1.2.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

- **PLA-D ve PLA-K membranlar**

Şekil 6.10'da verilen PLA-D ve PLA-K membranlarına ait FT-IR spektrum sonuçları incelendiğinde literatür ile uyumlu olduğu ve çözücü kaynaklı bir farklılık olmadığı görülmektedir. Membran spektrumunda 1747 cm^{-1} merkezli pikin C=O gerilmesinden, 1449 cm^{-1}'teki bantın CH_3'teki –C-H'ın bükülme titreşiminden kaynaklandığı [20], 1600-600 cm^{-1} aralığında bulunan piklerin ise $–CH_2$ ve C=O bağlarındaki esneme ve titreşimlerden oluştuğu yorumu yapılabilir [15].

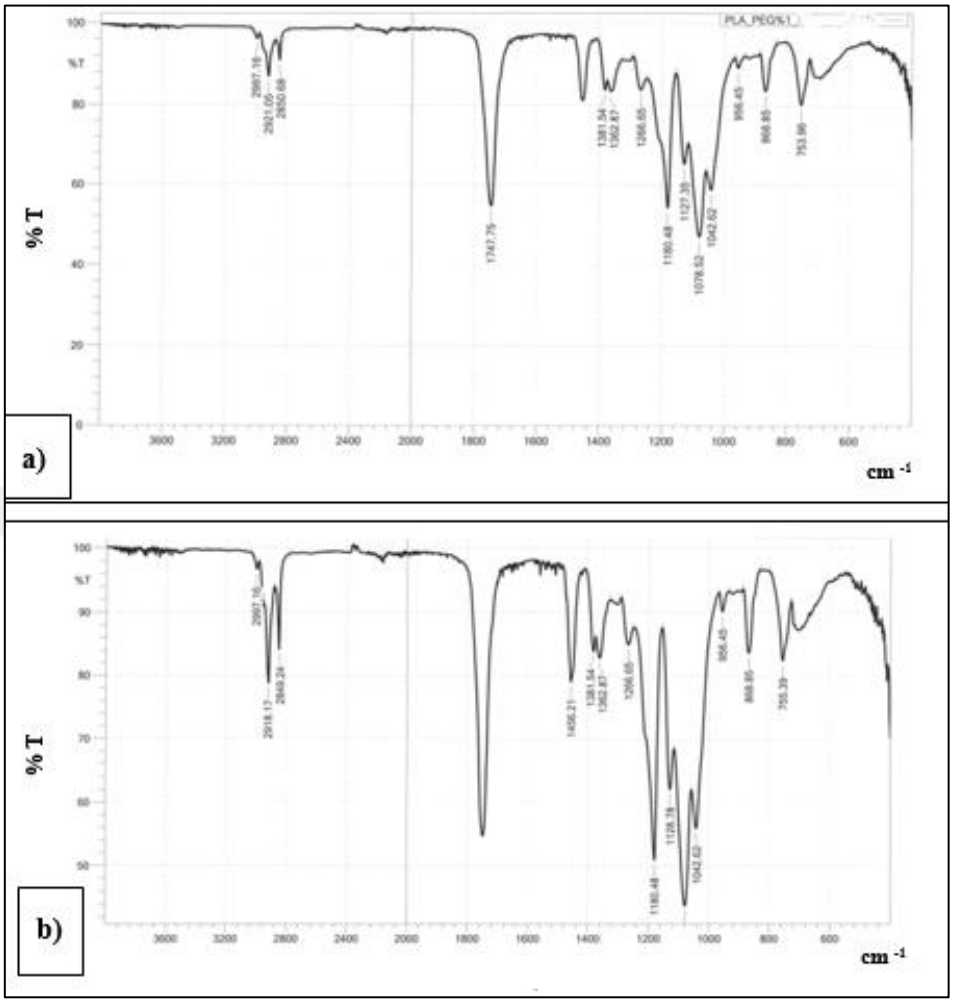


Şekil 6.10 PLA membranların FTIR spektrumları a) PLA-D, b) PLA-K

- **PLA/PEG membranlar**

PLA/PEG membranları için Şekil 6.11'de gösterilen FTIR spektrumları incelendiğinde, literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [16]. PEG moleküllerindeki hidroksil grupları (–OH), PLA moleküllerindeki karboksil grupları (–COOH) ile reaksiyona girer. Spektrumda da 1747 cm^{-1} ve 1042 cm^{-1} bölgelerindeki yoğun ve keskin bantlar için karboksilik ester (C=O) ve eterin (C–O) varlığından dolayı oluştuğu yorumu yapılabilir. 1747 cm^{-1} bölgesi PLA'daki karboksilik asit için CO gerilmesine karşılık gelmektedir. PLA polimerine PEG eklenmesi spektrumda da görüldüğü gibi C-H bükülmesi, CO gerilmesi ve C-O-C esnemesi tepe yoğunluğunu arttırmıştır. Yaklaşık 1456 cm^{-1}, 1360 cm^{-1}, 956 cm^{-1}

ve 870 cm^{-1} bölgelerindeki karakteristik PEG pikleri PLA/PEG karışımlarının spektrumlarında da gözlenmiştir [17].

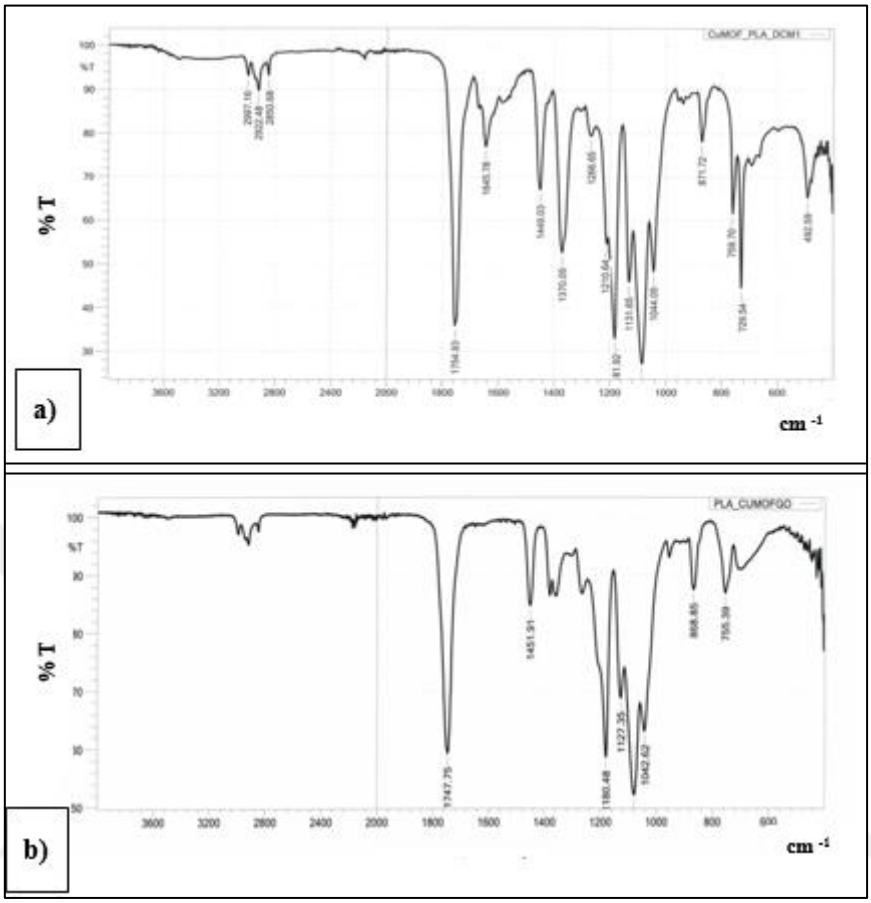


Şekil 6.11 PLA/PEG membranların FTIR spektrumu a) PLA/PEG(%1), b) PLA/PEG(%5)

- **PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranlar**

PLA membranların spektrumunda görülen karakteristik pikler karışık matrisli membranların FTIR spektrumlarında da görülmektedir (Şekil 6.12). Bu durum PLA'nın moleküler yapısının değişmediğini göstermektedir. Literatür incelendiğinde CuMOF parçacıkları için 1665 cm^{-1} bölgesinde karakteristik tepe noktası COOH'nin C-O titreşimi olarak, yaklaşık 750 cm^{-1} bölgesindeki soğurma tepe noktası C-H benzen halkası varlığı ile açıklanabilir. Hazırlanan MOF katkılı PLA membranlarında, katkı maddesinin düşük orana sahip olması

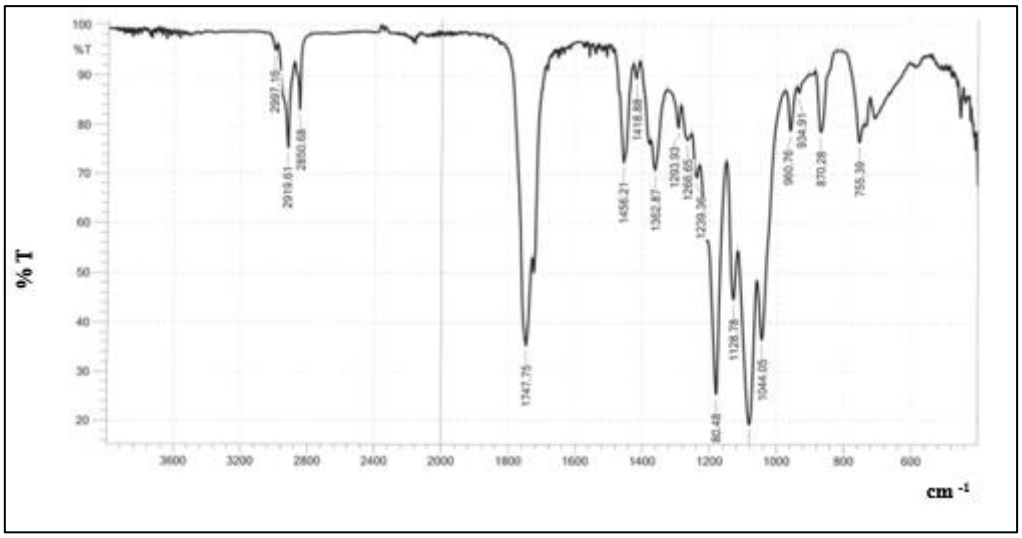
nedeniyle CuMOF'a ait karakteristik pikler iyi bir şekilde ayırt edilemez yorumu yapılabilir [20].



Şekil 6.12 a) PLA/CuMOF ve b) PLA/CuMOF@GO FTIR spektrumu

- **PLA/PCL membranlar**

PLA/PCL karışımlı membranların Şekil 6.13'teki FTIR spektrumu incelendiğinde PLA membranlarında da görülen $–CH_2$ esneme titreşimine ve –C=O bağlarından dolayı meydana gelen bölgelere rastlanmaktadır [15]. PLA ve PCL benzer yapılara sahip alifatik polyesterler olarak adlandırabilir. IR spektrumunda C=O, C-O-C ve C-C pikleri sırasıyla 1750, 1180 ve 1230 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir [93].



Şekil 6.13 PLA/PCL membranların FTIR spektrumu

6.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

Tez çalışmasında hidrojen (H_2), azot (N_2), metan (CH_4) ve karbondioksit (CO_2) gazlarının ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan tüm polimerik membranların gaz geçirgenlik ölçümleri 3 bar sabit basınç ve 35 °C sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen tüm geçirgenlik değerleri Barrer cinsinden kaydedilmiştir (1 Barrer $=10^{-10}$ cm^3 (STP) cm/cm^2s cmHg). Geçirgenlik değerlerine bağlı olarak difüzyon ve çözünürlük katsayıları ise time-lag metodu ile hesaplanmıştır.

6.2.1 PLA Karışık Matris Membranlar

- **PLA-K ve PLA-D membranlar**

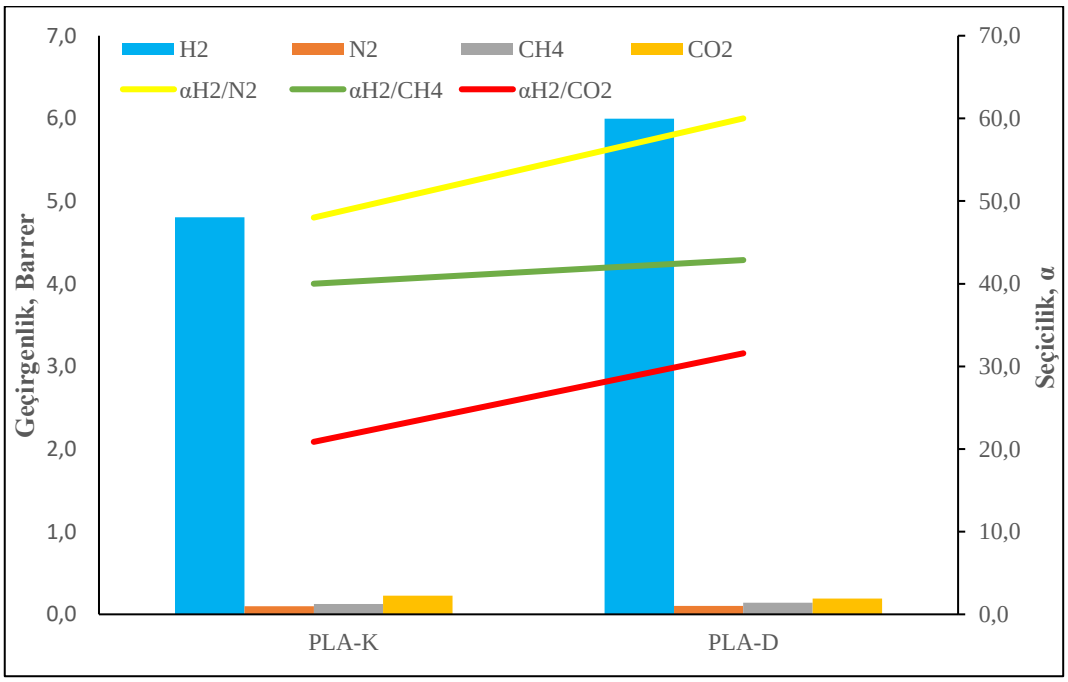
PLA polimeri içeren ve iki farklı çözücü ile hazırlanan membranların gaz geçirgenlik sonuçları ve seçicilik değerleri Tablo 6.2'de görülmektedir.

Tablo 6.2 PLA-K ve PLA-D membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları ve seçicilik değerleri

Membran	**Geçirgenlik Katsayısı, (Barrer)***				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha_{H2/CO2}$	$\alpha_{H2/CH4}$	$\alpha_{H2/N2}$
PLA-K	4,80	0,10	0,12	0,23	20,87	40,00	48,00
PLA-D	6,00	0,10	0,14	0,19	31,58	42,86	60,00

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

Yapılan literatür araştırmalarına göre PLA polimerinin diklorometan ve kloroform çözücüleriyle uyumlu olduğu görüldüğünden iki farklı çözücü ile hazırlanan membranların gaz geçirgenlik ölçüm değerleri incelendiğinde, çözücü etkisiyle farklılıklar olduğu görülmektedir. Diklorometan ile hazırlanan membranlarda H_2 geçirgenliğinin kloroform ile hazırlanana göre daha yüksek olduğu, N_2 ve CH_4 için gözle görülür bir değişim olmadığı, CO_2 geçirgenliğinin ise azaldığı görülmektedir. Değişen gaz geçirgenliklerine bağlı olarak ideal seçicilikler de artış göstermektedir. Geçirgenlik ve bu ölçümlere dayalı seçiciclik değerleri Şekil 6.14'teki gibidir.



Şekil 6.14 PLA-K ve PLA-D membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri

Membran kalınlığının gaz geçirgenliğine etkisi incelenerek membranların difüzyon ve çözünürlük katsayıları hesaplanmıştır. Difüzyon kinetik çapa bağlıyken çözünürlük kimyasal değişkenlere bağlı olarak değişen bir faktördür. Literatürde yapılan çalışmalara göre PLA polimerinin H_2 moleküllerine karşı yüksek afinitesi olduğu görülmektedir. Tablo 6.3 ve 6.4'teki değerler incelendiğinde de H_2 gazı için difüzyon katsayısı ve çözünürlük katsayısının diğer üç gaza göre yüksek olması hazırlanan membranların literatürle uyumlu olduğunu göstermeketdir.

Tablo 6.3 PLA-K ve PLA-D membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Difüzyon Katsayısı (D) ($x10^{-8}$ cm^2 /s)**				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha D_{H2/CO2}$	$\alpha D_{H2/CH4}$	$\alpha D_{H2/N2}$
PLA-K	1,55	0,12	0,16	0,10	15,5	9,69	12,92
PLA-D	1,23	0,16	0,09	0,06	20,5	13,67	7,69

Tablo 6.4 PLA-K ve PLA-D membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Çözünürlük Katsayısı (S) (m^3 .(STP)/cm^3 .atm)**				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha S_{H2/CO2}$	$\alpha S_{H2/CH4}$	$\alpha S_{H2/N2}$
PLA-K	4,49	1,07	1,48	1,60	2,81	3,03	4,20
PLA-D	7,3	1,35	1,67	1,39	5,25	4,37	5,41

- **PLA/PEG membranlar**

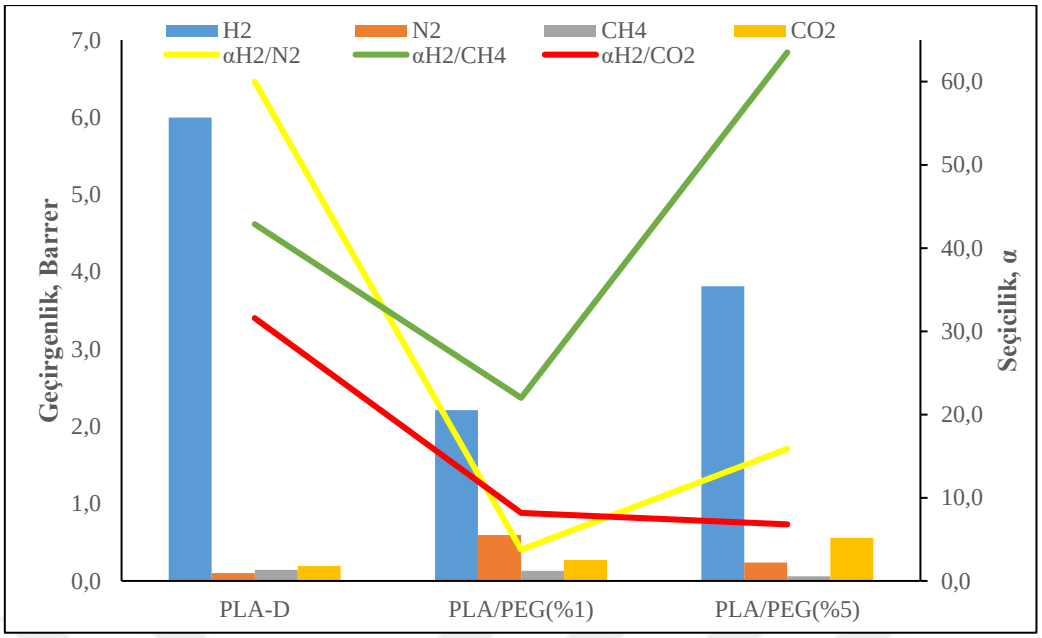
PLA polimeri içeren ve katkı maddesi olarak PEG eklenerek hazırlanan membranların gaz geçirgenlik sonuçları ve seçicilik değerleri Tablo 6.5'tedir.

Tablo 6.5 PLA/PEG membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları ve seçicilik değerleri

Membran	**Geçirgenlik Katsayısı, (Barrer)***				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha_{H2/CO2}$	$\alpha_{H2/CH4}$	$\alpha_{H2/N2}$
PLA-D	6,00	0,10	0,14	0,19	31,58	42,86	60,00
PLA/PEG (%1)	2,21	0,59	0,13	0,27	8,19	17,00	3,75
PLA/PEG (%5)	3,81	0,24	0,06	0,56	6,80	63,5	15,88

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

Yapılan literatür araştırmalarında membran içerisine belli bir orandan sonra eklenen PEG miktarının artışı ile H_2 gazı geçirgenliğinin azaldığı görülmektedir. Bu bilgi doğrultusunda, içerisinde PEG katkı maddesi az olacak şekilde hazırlanan membranların sadece PLA ile hazırlananlara göre H_2 geçirgenliğini azalttığı, N_2, CH_4, CO_2 gaz geçirgenliklerini arttırdığı ve bu değerlere bağlı olarak $\alpha_{H2/CO2}$, $\alpha_{H2/CH4}$, $\alpha_{H2/N2}$ seçiciliklerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 6.15). CO_2 gaz geçirgenliğindeki değişim N_2 ve CH_4 gazlarına göre fazla olması, CO_2 gazının diğer gazlara göre daha hareketli ve hızlı olması sebebiyle açıklanabilir.



Şekil 6.15 PLA/PEG membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri

Gaz geçirgenlik ölçüm deneylerinden elde edilen geçirgenlik sonuçlarından PLA/PEG membranların H_2, N_2, CH_4 ve CO_2 gazları için difüzyon katsayıları ve seçicilikleri ile çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri sırasıyla Tablo 6.6 ve 6.7'de listelenmiştir.

Tablo 6.6 PLA/PEG membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Difüzyon Katsayısı (D) ($x10^{-8}$ cm^2 /s)**				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha D_{H2/CO2}$	$\alpha D_{H2/CH4}$	$\alpha D_{H2/N2}$
PLA-D	1,23	0,16	0,09	0,06	20,5	13,67	7,69
PLA/PEG (%1)	1,02	0,56	0,16	0,34	3,0	6,38	1,82
PLA/PEG (%5)	0,85	0,06	0,09	0,73	1,16	9,44	14,17

Tablo 6.7 PLA/PEG membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Çözünürlük Katsayısı (S) (m^3 .(STP)/cm^3 .atm)**				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha S_{H2/CO2}$	$\alpha S_{H2/CH4}$	$\alpha S_{H2/N2}$
PLA-D	7,3	1,35	1,67	1,39	5,25	4,37	5,41
PLA/PEG (%1)	2,60	1,11	0,94	1,10	2,36	2,77	2,34
PLA/PEG (%5)	5,45	4,12	0,69	1,60	3,41	7,90	1,32

- **PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranlar**

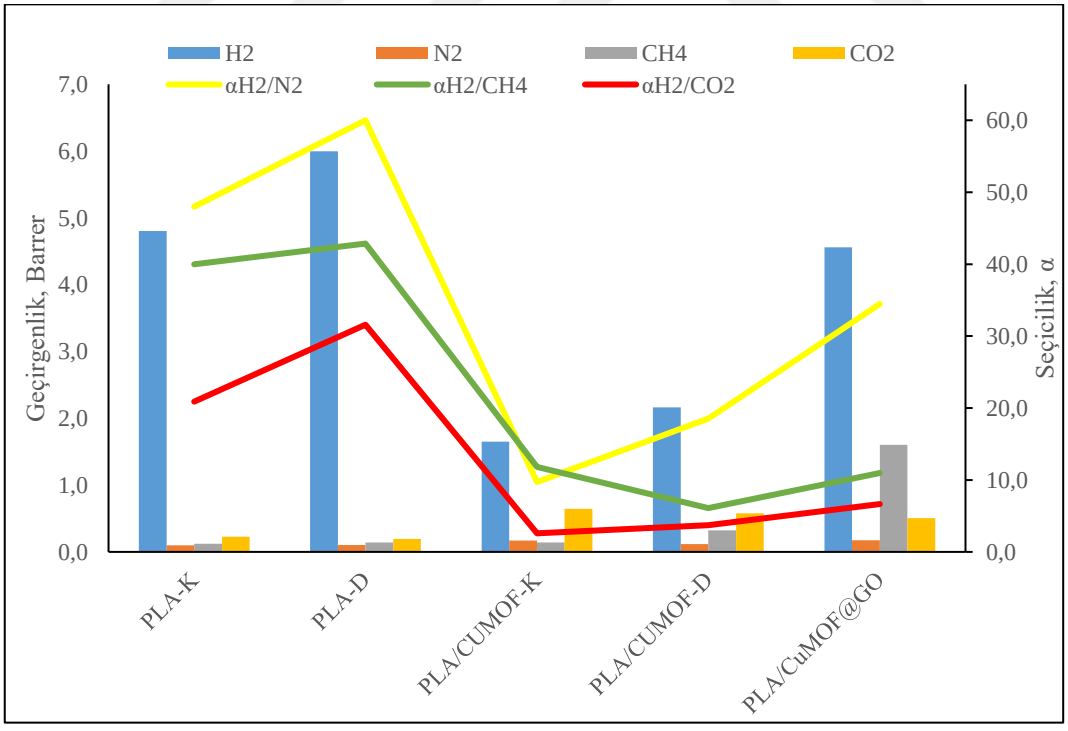
Şekil 6.16'da görüldüğü gibi PLA matrisine CuMOF nanopartiküllerinin eklenmesi ile H_2 gazında düşüşlerin olduğu gözlemlenmektedir. İki farklı çözücü ile hazırlanan membranlara CuMOF eklenerek gaz geçirgenlikleri ölçüldüğünde özellikle H_2 gaz geçirgenliğinin gözle görülür düzeyde azaldığı görülmektedir. Bu durum, sentezlenen CuMOF kristallerinin aglomerasyonu nedeniyle membran hazırlama sürecinde PLA matrisine homojen dağılımının sağlanamadığı için gaz moleküllerinin difüzyonunu olumsuz yönde etkilediği şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte, membran çözeltilerinin dökümü ve ısıl işlemi basamaklarında olabilecek hatalardan kaynaklanabileceği de düşünülmektedir. H_2 geçirgenliği azalması ile tüm seçiciliklerin de azaldığı görülmektedir.

CuMOF@GO katkısı eklenerek hazırlanan membranlarda H_2 geçirgenliğinde azalış diğer gazlarda ise artış gözlemlenmiştir. Gaz geçirgenliklerindeki artış ve azalış seçiciliği de etkilemiştir. H_2 gazındaki azalma ve diğer gazlardaki artış $\alpha_{H2/CO2}$, $\alpha_{H2/CH4}$, $\alpha_{H2/N2}$ seçiciliklerinde azalmaya sebep olmuştur. PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranlarına ait gaz geçirgenlik değerleri Tablo 6.8'de verilmiştir.

Tablo 6.8 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları ve seçicilik değerleri

Membran	Geçirgenlik Katsayısı, (Barrer)*				Seçicilik, α		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha_{H2/CO2}$	$\alpha_{H2/CH4}$	$\alpha_{H2/N2}$
PLA-K	4,80	0,10	0,12	0,23	20,87	40,00	48,00
PLA-D	6,00	0,10	0,14	0,19	31,58	42,86	60,00
PLA/CuMOF-K	1,65	0,17	0,14	0,64	2,58	11,79	9,71
PLA/CuMOF-D	2,16	0,12	0,32	0,58	3,72	6,75	18,00
PLA/CuMOF@GO	4,56	0,18	1,60	0,50	9,12	2,85	25,33

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



Şekil 6.16 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri

Gaz geçirgenlik değerlerine ve membran kalınlığı gibi faktörlere bağlı olarak hesaplanan difüzyon katsayısı ve seçiciliği ile, çözünürlük katsayısı ve seçiciliği Tablo 6.9 ve 6.10'daki gibidir.

Tablo 6.9 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Difüzyon Katsayısı (D) ($x10^{-8}$ cm^2 /s)**				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha D_{H2/CO2}$	$\alpha D_{H2/CH4}$	$\alpha D_{H2/N2}$
PLA-K	1,55	0,12	0,16	0,10	15,5	9,69	12,92
PLA-D	1,23	0,16	0,09	0,06	20,5	13,67	7,69
PLA/CuMOF-K	2,26	0,48	0,38	0,62	3,65	5,95	4,71
PLA/CuMOF-D	1,05	0,55	0,83	0,51	2,06	1,27	1,91
PLA/CuMOF@GO	0,30	0,51	0,12	0,34	0,88	2,5	0,59

Tablo 6.10 PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri

Membran	**Çözünürlük Katsayısı (S) (m^3 .(STP)/cm^3 .atm)**				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha S_{H2/CO2}$	$\alpha S_{H2/CH4}$	$\alpha S_{H2/N2}$
PLA-K	4,49	1,07	1,48	1,60	2,81	3,03	4,20
PLA-D	7,3	1,35	1,67	1,39	5,25	4,37	5,41
PLA/CuMOF-K	0,74	0,34	0,32	0,74	1,00	2,31	2,18
PLA/CuMOF-D	2,33	0,26	1,82	0,54	4,31	1,28	8,96
PLA/CuMOF@GO	17,59	0,32	18,02	1,56	11,28	0,98	54,97

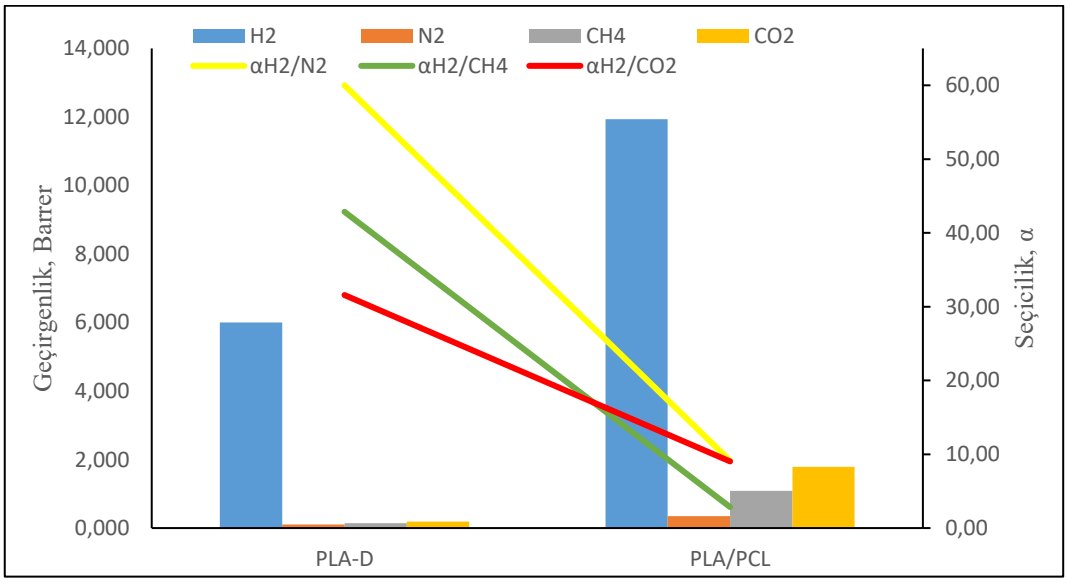
➢ **PLA/PCL membranlar**

Ağırlıkça % 3 polimer (%80 PLA + %20 PCL) içeren membranların gaz ölçümleri gerçekleştirildiğinde PCL polimerinin H_2 geçirgenliğini yaklaşık 2,5 kat arttırdığı bunun yanı sıra diğer üç gazın geçişinde de artış sağladığı görülmektedir. H_2 geçirgenliğinin artmasının yanında N_2, CH_4, CO_2 gazlarının geçirgenliğinin artması $\alpha_{H2/CO2}$, $\alpha_{H2/CH4}$, $\alpha_{H2/N2}$ seçiciliklerinin azalmasına sebep olmaktadır. Yapılan ölçümlere ait gaz geçirgenlik sonuçları ve seçicilik değerleri Tablo 6.11'de, grafiksel gösterimi Şekil 6.17'de verilmiştir.

Tablo 6.11 PLA/PCL membranların gaz geçirgenlik ölçüm sonuçları ve seçicilik değerleri

Membran	**Geçirgenlik Katsayısı, (Barrer)***				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha_{H2/CO2}$	$\alpha_{H2/CH4}$	$\alpha_{H2/N2}$
PLA-D	6,00	0,10	0,14	0,19	31,58	42,86	60,00
PLA/PCL	11,93	0,35	1,09	1,79	6,66	10,96	34,44

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



Şekil 6.17 PLA/PCL membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri

Gaz geçirgenlik değerlerine ve membran kalınlığı gibi faktörlere bağlı olarak hesaplanan difüzyon katsayısı ve seçiciliği ile çözünürlük katsayısı ve seçiciliği Tablo 6.12 ve 6.13'teki gibidir.

Tablo 6.12 PLA/PCL membranların difüzyon katsayıları ve seçicilikler

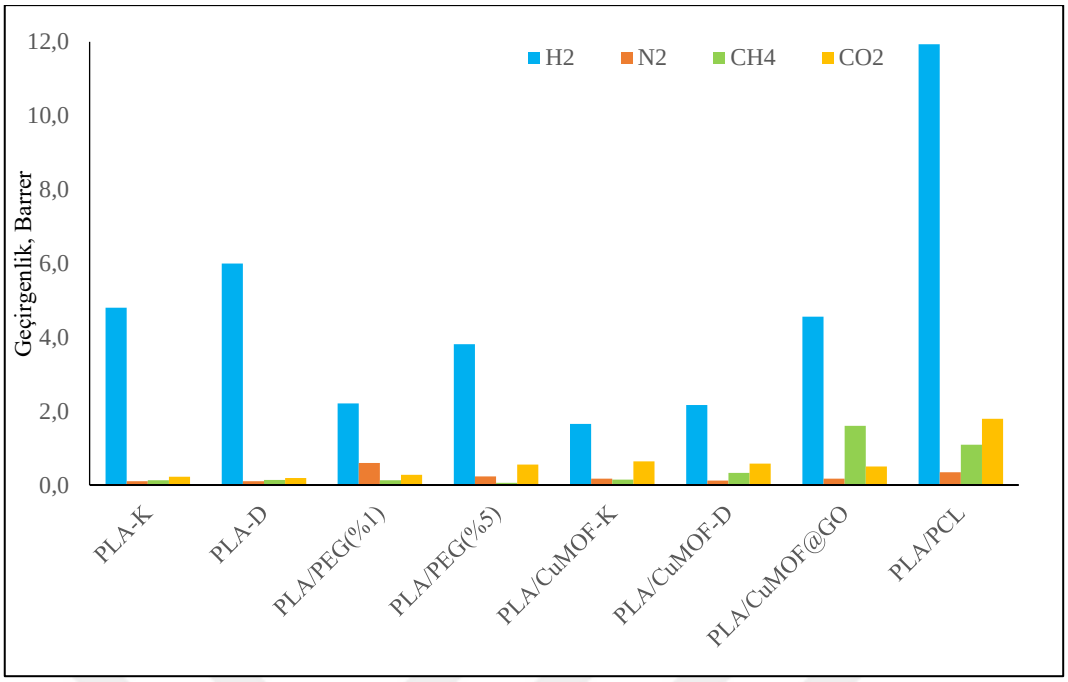
Membran	**Difüzyon Katsayısı (D) ($x10^{-8}$ cm^2 /s)**				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha D_{H2/CO2}$	$\alpha D_{H2/CH4}$	$\alpha D_{H2/N2}$
PLA-D	1,23	0,16	0,09	0,06	20,5	13,67	7,69
PLA/PCL	0,23	0,31	4,57	0,11	2,09	0,05	0,74

Tablo 6.13 PLA/PCL membranların çözünürlük katsayıları ve seçicilikleri

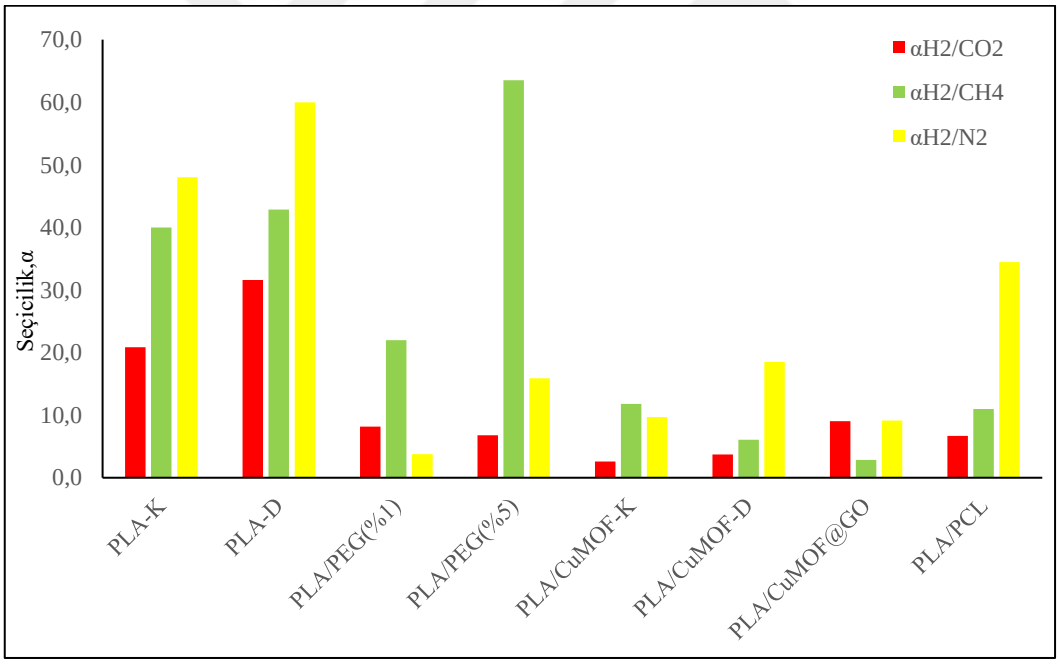
Membran	**Çözünürlük Katsayısı (S) (m^3 .(STP)/cm^3 .atm)**				**Seçicilik, α**		
	H_2	N_2	CH_4	CO_2	$\alpha S_{H2/CO2}$	$\alpha S_{H2/CH4}$	$\alpha S_{H2/N2}$
PLA-D	7,3	1,35	1,67	1,39	5,25	4,37	5,41
PLA/PCL	55,91	1,42	2,41	16,95	3,30	23,2	39,37

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

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta deneyleri gerçekleştirilmek üzere hazırlanan PLA karışık matris membranların H_2, N_2, CH_4 ve CO_2 gaz geçirgenlik değerlerinin karşılaştırılması Şekil 6.18'deki grafikte verildiği gibidir. Gaz geçirgenliklerine bağlı olarak hesaplanan $\alpha_{H2/CO2}$, $\alpha_{H2/CH4,}$ $\alpha_{H2/N2}$ seçicilik değerleri de Şekil 6.19'da görülmektedir.



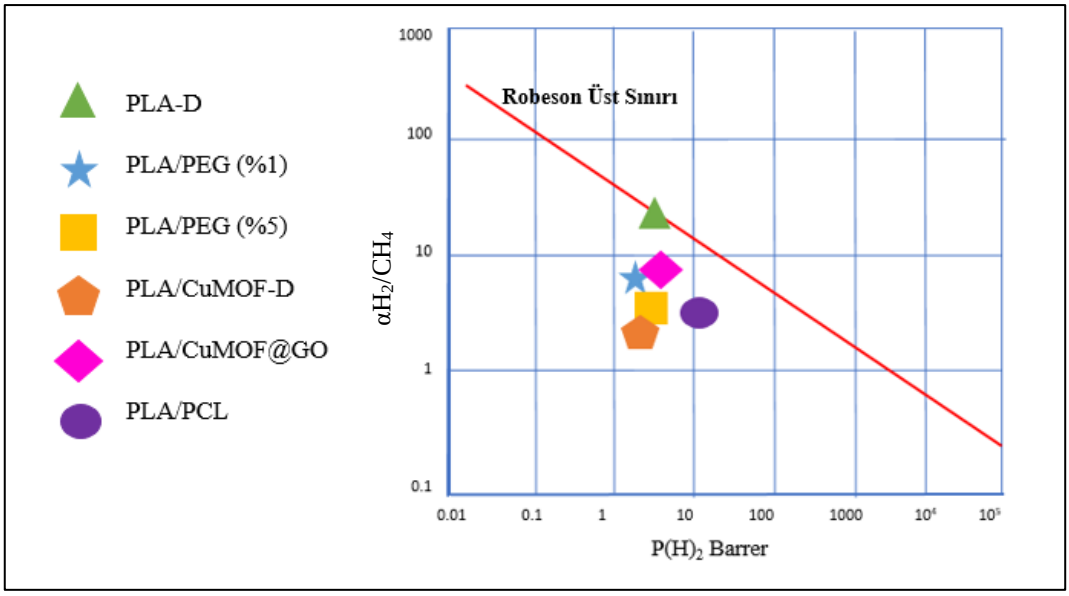
Şekil 6.18 PLA karışık matris membranların H_2, N_2, CH_4, CO_2 geçirgenlik değerleri



Şekil 6.19 PLA karışık matris membranların $\alpha_{H2/CO2}$, $\alpha_{H2/CH4}$, $\alpha_{H2/N2}$ seçicilik değerleri

6.3 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçlarının Robeson Üst Sınır Grafiğinde Konumlandırılması

Polimerik membranların gaz geçirgenlik ölçüm yetenekleri araştırılırken temel hedef membranın gaz geçirgenlik ve seçicilik değerlerine bağlı olarak Robeson üst sınır doğrusunun üzerinde konumlanabilmesidir. Robeson üst sınır doğrusunun altında konumlanan membranlar endüstriyel olarak kullanılabilir değildir ve geliştirilmeleri gerekir.



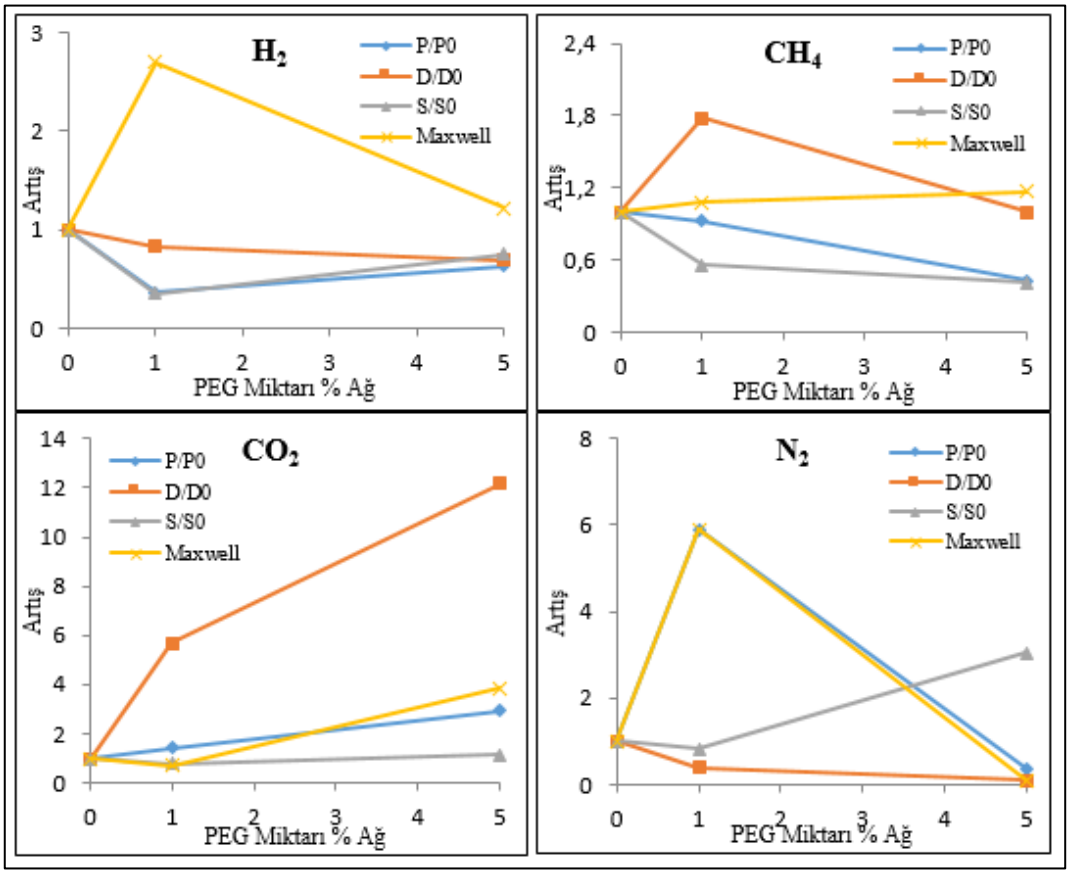
Şekil 6.20 Robeson üst sınır doğrusu grafiği

Bu çalışma kapsamında hazırlanan membranların geçirgenlik ve seçicilik değerleri Robeson üst sınır doğrusu grafiğine yerleştirildiğinde PLA membranı sınır üzerinde, karışık matrisli membranlar ise üst sınırın altında konumlanmıştır (Şekil 6.20). Bu da hazırlanan membranların ticari amaçla kullanılması için geliştirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

6.4 Karışık Matrisli Membranların Gaz Geçirgenlik Özelliklerinin Maxwell Modeline Uygunluğunun İncelenmesi

PLA/PEG karışık matrisli membranların rölatif geçirgenliklerinin, difüzyon katsayılarının ve çözünürlük katsayılarının membran artan PEG miktarlarına göre değişimleri Maxwell modeline göre hesaplanmıştır. %1'lik ve %5'lik PEG katkılı

membranların Maxwell model ile benzerliklerinin incelenmesi Şekil 6.21'de görülmektedir.



Şekil 6.21 PLA/PEG membranlarının rölatif geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlüklerinin PEG miktarı ile değişimini Maxwell model ile incelenmesi

H_2 gazı için değerler Maxwell modeli ile benzerlik göstermemektedir. Değerlerin Maxwell modeline göre sapma gösterdiği gözlenmiş olup, bu sapmanın deneysel hatalardan kaynaklanmış olabileceği öngörülmektedir. CH_4 gazı için rölatif geçirgenlik Maxwell modeline uygun değilken, difüzyon katsayısı değerleri PEG miktarının yüksek olduğu noktada model ile kesişmektedir. Çözünürlük katsayısı değerleri ise model ile benzerlik göstermektedir. CO_2 gazı için rölatif geçirgenlik değerlerinin Maxwell modeli ile yüksek PEG miktarında kesişip paralellik gösterdiği yorumu yapılabilir. Difüzyon katsayısı model ile uyumlu olmayıp, çözünürlük katsayısı Maxwell modeli ile kesiştiği noktadan sonra sapma göstermektedir. N_2 gazı için rölatif geçirgenlik Maxwell modeli ile uyumludur. Difüzyon ve çözünürlük katsayısı model ile benzerlik göstermemektedir.

7
SONUÇ

Bu tez çalışmasında, gaz geçirgenliğine etkisini araştırmak amacıyla iki farklı çözücü kullanılarak ağırlıkça %3'lük membran çözeltilerinden çözelti-döküm yöntemi ile PLA, PLA/PCL karışım membranları ve farklı katkı maddeleri eklenerek PLA karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların gaz geçirgenlikleri deneysel olarak ölçülmüştür ve seçicilikleri hesaplanmıştır. PLA membranlarını hazırlanmasında çözücü olarak kloroform ve diklorometan kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak PEG (Mw: 600 g/mol) ve tez kapsamında sentezlenen CuMOF, CuMOF@GO metal organik kafes yapılı nanokristalleri eklenerek PLA karışık matrisli membranlar hazırlanmıştır. Saf polimer matrisin ve hazırlanan karışık matrisli membranların H_2, N_2, CH_4 ve CO_2 gazlarını geçirgenlikleri ölçülerek H_2/CO_2, H_2/N_2 ve H_2/CH_4 seçicilikleri hesaplanmıştır. PEG ve CuMOF katkılarının PLA membranların gaz ayırma özelliklerine etkileri incelenmiştir. Gaz geçirgenlik ölçümleri, her bir gaz için 3 bar sabit besleme basıncı ve 35 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

CuMOF nanokristalleri ile membranların moleküler, kristal yapı tayini ve morfolojik özelliklerini belirlemek için karakterizasyonu yapılmıştır. Membranların ve sentezlenen CuMOF nanokristallerinin; fonksiyonel gruplarını ve moleküler yapılarını incelemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), morfolojisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM), kristal yapısını belirlemek için X-Işını Kırınımı (XRD) ve BET analizleri yapılmıştır. SEM analizlerinden, sentezlenen CuMOF nanokristallerinde bir miktar aglomerasyon meydana geldiği anlaşılmıştır. CuMOF nanokristallerinin BET analizi sonucunda BET yüzey alanı, ortalama gözenek hacmi ve gözenek çapı değerleri ölçülmüştürr ve literatürde bulunan değerler ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. PLA/CuMOF membranlarının SEM görüntülerinde de CuMOF nanokristallerinin aglomerasyonu nedeniyle uniform olarak dağılım sağlanamadığı görülmüştür. PLA/CuMOF membranların XRD difraktogramı ve FTIR spektrumundan PLA ve CuMOF'un moleküler yapısına özgü bağların karakteristik pikleri literatür ile uyumlu olarak belirlenmiştir. Yapılan tüm membranların XRD

difraktogramları ve FTIR spektrumları incelendiğinde literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.

Farklı çözücü kullanımı PLA membranın gaz geçirgenlik değerlerinde farklılıklar meydana getirmiştir. Diklorometan ile hazırlanan membranların H_2 geçirgenliği daha yüksek olarak bulunmuştur ve PLA karışık matris membranları diklorometan ile hazırlanmıştır. Literatür çalışmalarında polimerik membran yapısına eklenen MOF yapılarının gaz geçirgenliğine olumlu katkısı olduğu belirtilmektedir. Fakat, bu tez çalışması için hazırlanan PLA/CuMOF ve PLA/CuMOF@GO membranların ölçülen gaz geçirgenlik ve seçicilik değerleri incelendiğinde CuMOF nanokristallerinin PLA'nın gaz geçirgenliğini azalttığı görülmüştür. Gaz geçirgenliklerinin ve seçiciliklerinde belirlenen azalma, sentezlenen CuMOF kristallerinin aglomerasyonu nedeniyle membran hazırlama sürecinde PLA matrisine homojen dağılımının sağlanamadığından gaz moleküllerinin difüzyonunu olumsuz yönde etkilemesi şeklinde açıklanabilir.

PLA membran yapısına eklenen PEG katkı maddesinin de gaz geçirgenliği değerlerinde belirgin bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. PEG katkı maddesinin düşük konsantrasyonda eklenmesi ile hazırlanan membranların, PLA membranlara göre H_2 geçirgenliğinin azaldığı, N_2, CH_4, CO_2 gaz geçirgenliklerinin arttığı ve hesplanan H_2/CO_2, H_2/CH_4 ve H_2/N_2 seçiciliklerinin azaldığı anlaşılmıştır. CO_2 gaz geçirgenliğindeki değişim N_2 ve CH_4 gazlarına göre fazla olması, CO_2 gazının diğer gazlara göre daha hareketli ve hızlı olması sebebiyle açıklanabilir.

PLA membranlara göre PLA/PCL membranları H_2 gaz geçirgenliğini yaklaşık 2 kat arttırmıştır. H_2 geçirgenliği dışında diğer gazlarda da artış olması H_2'ye bağlı seçicilik değerlerinin azalmasına sebep olmuştur.

Bu tez çalışması verilerine göre PLA veya PCL biyopolimerleri kullanılarak farklı bileşim ve özelliklerde membran matrisleri hazırlanabilir. Farklı MOF yapıları ile PLA/MOF karışık matris membranlar hazırlanabilir ve gaz ayırma özellikleri araştırılabilir. Katkı maddesi olarak farklı molekül ağırlıklı PEG'ler veya farklı katkı maddeleri ile karışık matrisli membranlar hazırlanarak gaz ayırma performansları araştırılabilir.

KAYNAKÇA

[1] H. David, E.G. Patrick, L. Jim and R. Jed, "Natural fibers, biopolymers and biocomposites/polylactic acid", Technologhy book chapter 16.

[2] M. Nampoothiri *et al*., "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research", Bioresource Technology, 101(22), 8493–8501.

[3] H. Soo, H.S. Yang and H.J. Kim, "Biodegradability and mechanical properties of agro-flour–filled polybutylene succinate biocomposites", Journal of Applied Polymer Science, 97: 1513-21

[4] B.H. Guo *et al*., " Poly (butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization", Biotechnology journal, 5: 1149-63.

[5] Garlotta and Donald, "A literature review of poly (lactic acid)", Journal of Polymers and the Environment, 9: 63-84.

[6] Rasal, A.V. Janorkar and D.E Hirt, "Poly (lactic acid) modifications", Progress in polymer science, 35: 338-56.

[7] L. Lifang, J. Yu, L. Cheng and W. Qu, "Mechanical properties of poly (butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre", Applied Science and Manufacturing, 40: 669-74.

[8] M. Kalaj, K.C. Bentz, " MOF-polymer hybrid materials:from simple composites to tailored architectures", Chem Rev. 2020;10.1021.

[9] J. Hu, "Mixed-Matrix Membrane Hollow Fibers of $Cu_3(BTC)_2$MOF and Polyimide for Gas Separation and Adsorption", American Chemical Society, 12605–12612.

[10] C. Dey, T. Kundu, B.P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee, "Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function", Physical and Materials Chemistry Division, 411008.

[11] H. Sanaeepur, "A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly (ether-*block*-amide) (Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO_2 separation", Journal of Membrane Science, 573, 234-246.

[12] Majano, Gerardo ve J.P. Ramírez, "Scalable room-temperature conversion of copper (II) hydroxide into HKUST-1", Advanced Materials 25.7, 2013, 1052-1057.

[13] Azad, F. Nasiri, "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", Ultrasonics sonochemistry 31, 2016: 383-393.

[14] M. Kalani, R. Yunus, "Effect of supercritical fluid density on nanoencapsulated drug particle size using the supercritical antisolvent method", International Journal of Nanomedicine 2012:7 2165–2172.

[15] W.H. Hoidy, "Preparation and characterization of polylactic acid/polycaprolactone clay nanocomposites", Journal of Applied Sciences 10(2):97-106, 2010.

[16] H. Jeong *et al*., "Preparation and drug release behavior of nifedipine-loaded poly (lactic acid)/polyethylene glycol microcapsules", Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 21, 1–7, 2021.

[17] H. Danafar, *et al*., "PLA-PEG-PLA copolymer-based polymersomes as nanocarriers for delivery of hydrophilic and hydrophobic drugs: preparation and evaluation with atorvastatin and Lisinopril", Drug Development and Industrial Pharmacy 2014; 40(10): 1411–1420, Informa Healthcare USA, Inc.

[18] A.S. Luyt, S. Gasmi, "Influence of blending and blend morphology on the thermal properties and crystallization behaviour of PLA and PCL in PLA/PCL blends", J Mater Sci, 2016.

[19] M. Coban, A. Aytac, "Combustion and thermal behavior of plasticized and flame retardant poly (lactic acid) with increasing nanoclay content", International Conference on Advances in Science and Arts, (ICASA), İstanbul, Turkey, 29-31 March 2017.

[20] H. Wu, *et al*., "CuMOF-decorated biodegradable nanofibrous membrane: facile fabrication, high-efficiency filtration/separation and effective antibacterial property", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 114 (2022) 475–482.

[21] H.A Ozen, B. Ozturk, "Gas separation characteristic of mixed matrix membrane prepared by MOF-5 including different metals", Separation and Purification Technology, 211, 514-521, 2019.

[22] S. Majumdar *et al*., "Mg–MOF–74/polyvinyl acetate (PVAc) mixed matrix membranes for CO_2 separation", Separation and Purification Technology, (IF 5.107), 2019.

[23] M. Mozafari *et al*., "Zr-MOFs incorporated thin film nanocomposite-Pebax 1657 membranes dip coated on polymethylpentyne layer for efficient separation of CO_2/CH_4", Journal of Material Chemistry, 6(26), 12380-12392, 2018.

[24] E. Adatoz *et al*., "Opportunities and Challenges of MOF-based Membranes in Gas Separations", Separation and Purification Technology, 152, 207-237, 2015.

[25] V. Vatanpour, A. Dehqan, I. Koyuncu *et al*, "Polylactic acid in the fabrication of separation membranes: A review", Separation and Purification Technology 296 (2022) 121433

[26] W. N. Jami'an, H. Hasbullah, F. Mohamed, W. N. Wan Salleh, N. Ibrahim and R. Rasit Ali, "Biodegradable gas separation membrane preparation by manipulation of casting parameters", Chemical Engineeringtransactions Vol. 43, 2015

[27] R. Checchetto, M. Scarpa *et al*, "Mixed gas diffusion and permeation of ternary and quaternary $CO_2/CO/N_2/O_2$ gas mixtures in matrimid®,

polyetherimide and poly(lactic acid) membranes for CO_2/CO separation", Journal of Membrane Science 659 (2022) 120768.

[28] H.J. Lehermeier, J.R. Dorgan, J.D. Way, "Gas permeation properties of poly(lactic acid) ", Journal of Membrane Science 190 (2001) 243–251.

[29] T. Komatsuka, A. Kusakabe, K. Nagai, "Characterization and gas transport properties of poly(lactic acid) blend membranes", Science Direct Desalination 234 (2008) 212–220.

[30] L. Bao, J. R. Dorgan, D. Knauss, S. Hait, N. Oliveira, I. M. Maruccho, "Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited", Journal of Membrane Science 285 (2006) 166–172.

[31] A. Iulianelli, C. Algieri, L. Donato, A. Garofalo, F. Galiano, G. Bagnato, A. Basile, A. Figoli, "New PEEK-WC and PLA membranes for H_2 separation", International journal of hydrogen energy 42 (2017) 22138-22148.

[32] H. Sawada, Y. Takahashi, S. M. Shinji Kanehashi, S. Sato and K. Nagai, "Gas transport properties and crystalline structures of poly (lactic acid) membranes", Transactions of the Materials Research Society of Japan 35[2] 241-246 (2010).

[33] Carla, M.B. Gonçalves, L.C. Tomé, H. Garcia, L. Brandão , A. M. Mendes, I.M. Marrucho, "Effect of natural and synthetic antioxidants incorporation on the gas permeation properties of poly(lactic acid) films", Journal of Food Engineering 116 (2013) 562–571.

[34] M. K. Barillas, R.M. Enicka, M. O'Brienc, R. Perry, D. R. Luebkea, B. D. Morreale, "The CO_2 permeability and mixed gas CO_2/H_2 selectivity of membranes composed of CO_2-philic polymers", Journal of Membrane Science 372 (2011) 29–39.

[35] N. Liu, J. Cheng, W. Hou, X. Yang, J. Zhou, "Pebax-based mixed matrix membranes loaded with graphene oxide/core shell ZIF-8@ZIF-67 nanocomposites improved CO_2 permeability and selectivity", J Appl Polym Sci. 2021;138:e50553.

[36] S. Wang, X. Li, H. Wu *et al.*, "Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO_2 separations", Energy & Environmental Science, 2016.

[37] T. Komatsuka and K. Nagai, "Temperature dependence on gas permeability and permselectivity of poly(lactic acid) blend membranes", Polymer Journal, Vol. 41, No. 5, pp. 455–458, 2009.

[38] A. M. Pinto, J. Cabral, D. A. Tanaka, A. M. Mendes and F. Magalhaes, "Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly (lactic acid) films", Society of Chemical Industry, 2012.

[39] H.A. Ozen, B. Ozturk, "Gas separation characteristic of mixed matrix membrane prepared by MOF-5 including different metals", Separation and Purification Technology 211 (2019) 514–521.

[40] M. Sadeghi, M. Talakesh, B. Ghalei, M. Shafiei, "Preparation, characterization and gas permeation properties of a polycaprolactone based polyurethane-silica nanocomposite membrane", Journal of Membrane Science 427 (2013) 21–29.

[41] Y. Makino, T. Hirata, "Modified atmosphere packaging of fresh produce with a biodegradable laminate of chitosan-cellulose and polycaprolactone", Postharvest Biology and Technology IO (1997) 247-254.

[42] H. Sawada, Y. Takahashi, S.M.S. Kanehashi, S. Sato and K. Nagai, "Gas transport properties and crystalline structures of poly (lactic acid) membranes", Transactions of the Materials Research Society of Japan 35[2] 241-246 (2010).

[43] Li, Xueqin *et al*., "Efficient CO_2 capture by functionalized graphene oxide nanosheets as fillers to fabricate multi-permselective mixed matrix membranes", ACS applied materials & interfaces 7.9, 2015, 5528-5537.

[44] M. Aslan, Membran Teknolojileri (1. Baskı). Ankara: Türkiye Çevre Koruma Vakfı, 2016.

[45] H. Hasar *et al*., Membran prosesler. İ. Koyuncu, (Ed.), Membran Teknolojileri ve Uygulamaları (59-83). Ankara: Yıldızlar Ofset Mat. Yayınları, 2018.

[46] H. Aksu, "Türkiye'de İçmesuyu Arıtımında Membran Uygulamaları Ve Uygulama Aşamasında Karşılaşılan İşletme Problemleri", Uzmanlık tezi, T.C. Tarım Ve Orman Bakanlığı.

[47] E. Doğan, "Polimer Esaslı Gaz Ayırma Membranlarının Hazırlanması", Yüksek lisans tezi. İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.

[48] Sridhar *et al*., "Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations", Membrane Elsevier Science, 1383-5866. 25, 2014.

[49] J.M. Duval, "Adsorbent Filled Polymeric Membrane, Application to Pervaporation and Gas Separation". Ph. D. thesis. University of Twente, Enchede, Netherlands, 1993.

[50] J.R. Fried, "Polymer Science and Technology", USA: Pearson Education,399-402, 2002.

[51] H.B. Park, "Gas Separatıon Membranes", John Wiley & Sons, Inc., 2013.

[52] Furukawa, H. Cordova, K.E., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O.M., "The chemistry and applications of metal-organic frameworks", Science, 341(6149), 974-984, 2013.

[53] M. Ranocchiari and J. Bokhoven, "Catalysis by metal–organic frameworks: fundamentals and opportunities", Physical Chemistry Chemical Physics, 6388-6396, 2011.

[54] T. Wang, C. Yang, "Enhanced separation performance for CO_2 gas of mixed-matrix membranes incorporated of TiO_2/graphene oxide: synergistic effect of

graphene oxide and small TiO_2 particles on gas permeability of membranes", Ind. Eng. Chem. Res., 8981–8990, 2017.

[55] C. Dey, T. Kundu, B.P Biswal, A. Mallick and R. Banerjee, "Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function", Physical and Materials Chemistry Division, 411008, 2013.

[56] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites", American Chemical Society, 1196–1231, 2012.

[57] J. Hu, "Mixed-matrix membrane hollow fibers of $Cu_3(BTC)_2$MOF and polyimide for gas separation and adsorption", American Chemical Society, 12605–12612, 2010.

[58] M. Kalaj, K.C. Bentz, "MOF-polymer hybrid materials: from simple composites to tailored architectures", Chem Rev. 2020;10.1021/acs.chemrev.9b00575.

[59] Ç. Atalay, "Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranlarında taşınım mekanizmalarının incelenmesi", Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.

[60] A. Şenatalar, "Zeolit katkılı polimerik gaz ayırma membranları". İtü dergisi, 5, 91- 93, 2006.

[61] M. Mulder, "Basic principles of membrane technology (2nd ed.)", Kluwer Academic Publishers,1996.

[62] W.J. Koros, "Gas separation, in membrane seperation systems (Chap 3) ", United States Department of Energy: 30133, 1990.

[63] E. Marand, "Mixed gas transport study through polymeric membranes: a novel technıque", Doctoral thesis. University of Virginia State. Institute of Polytechnic, Blacksburg, 1997.

[64] Robeson, M. Lloyd, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes." Journal of membrane science 62.2, 1991, 165-185.

[65] Robeson, M. Lloyd, "The upper bound revisited." Journal of membrane science 320.1-2, 2008, 390-400.

[66] S. Sen, "Kopoliimid membranlarla gaz ayırma", Yüksek Lisans Tezi . İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2004.

[67] Maier, Gerhard., "Gas separation with polymer membranes", Angewandte Chemie International Edition 37.21, 1998, 2960-2974.

[68] Ahmadpour, Ehsan *et al*, "Fabrication of mixed matrix membranes containing TiO_2 nanoparticles in Pebax 1657 as a copolymer on an ultraporous PVC support", Journal of Natural Gas Science and Engineering 35, 2016, 33-41.

[69] J.Y. Park, D.R. Paul, "Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method", Journal of Membrane Science, 125, 23-39, 1997.

[70] W.J. Koros and R.T. Chern, "Separation of gaseous mixtures using polymer membranes", Braz. J. Chem. Eng., 31(4), 1997.

[71] Q. Nguyen, Z. Brok and P. Uchytil, "Methods for the determination of transport parameters of gases in membranes", Czechoslovak Academy of Sciences,165(2),1992.

[72] J.P.G Vıllaluenga and B. Seoane "Experimental estimation of gas-transport properties of linear low-density polyethylene membranes by an integral permeation method", International Journal of Polymer Science Volume 2018.

[73] Woodruff, M. Ann, and D.W. Hutmacher, "The return of a forgotten polymer-polycaprolactone in the 21st century", Progress in polymer science, 35: 1217-56, 2010.

[74] Labet, Marianne and W.Thielemans, "Synthesis of polycaprolactone: a review", Chemical Society Reviews, 38: 3484-504, 2009.

[75] A.M. Clarinval, "Classification and comparison of thermal and mechanical properties of commercialized polymers", In International Congress & Trade Show, The Industrial Applications of Bioplastics, 3-5, 2002.

[76] Farashi, Zahra, N. Azizi and R. Homayoon, "Applying Pebax-1657/ZnO mixed matrix membranes for CO_2/CH_4 separation", Petroleum Science and Technology 37.24, 2019, 2412-2419.

[77] H. Sanaeepur, "A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly(ether-*block*-amide) (Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO_2 separation", Journal of Membrane Science, 573, 234-246, 2018.

[78] H. Pekediş, "Az ayırma işlemleri için silikon modifiye poliimid membranların sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.

[79] M.K. Ghosh and K.L. Mittal, "Polyimides: fundamentals and applications", New York: plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.).

[80] S.P. Nunes and K.V. Peinemann, "Membrane technology in the chemical industry", New York: Wiley-Vch, 2001.

[81] Y.S. Shengnan, "Elevated pervaporation performance of polysiloxane membrane using channels and active sites of metal organic framework CuBTC", Journal of Membrane Science, 481, 73-81, 2015.

[82] H. A .Ozen, "Synthesis, characterization and gas separation properties of MOF-5 mixed matrix membranes", Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi Cilt 6(ICOCEE 2017 Özel Sayı) 415-423, 2107.

[83] A. Taher, "Highly efficient metal organic framework (MOF)- based copper catalysts for the base-free aerobic oxidation of various alcohols", Journal of View,7(29), 17806-17812, 2017.

[84] K. Lin and Y. Hsieh, "Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water", Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 50.

[85] J. Ahmad and M.B. Hägg, "Preparation and characterization of polyvinyl acetate/zeolite 4A mixed matrix membrane for gas separation", Journal of Membrane Science, 427, 73–84, 2012.

[86] Bernardo, Paola, Enrico Drioli ve G. Golemme., "Membrane gas separation: a review/state of the art." Industrial & engineering chemistry research 48.10, 2009, 4638-4663.

[87] R.W. Baker, "Membrane technology and applications (3rd ed.) ", California: A John Wiley & Sons, Ltd., Publication, 2012.

[88] S. Thomas, R. Wilson, A. Kumar and S. George "Transport Properties of Polymeric Membranes", USA: Elsevier, 2017.

[89] R. Auras, L.T. Lim, S.E.M Selke and H.Tsuji, "Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications", A John Wiley & Sons,Inc., Publication, 2010.

[90] R. Huang, X. Zhu, T. Zhao, A. Wan, "Preparation of tissue engineering porous scaffold with poly(lactic acid) and polyethylene glycol solution blend by solvent-casting/particulate-leaching", Materials Research Express 1 (2014) 045403.

[91] M.D. Chomachayi, A. Jalali *et al*., "Biodegradable nanocomposites developed from pla/pcl blends and silk fibroin nanoparticles: study on the microstructure, thermal behavior, crystallinity and performance", Journal of Polymers and the Environment

[92] P.C. Sahoo, N.S. Sambudi, *et al*., "Immobilization of carbonic anhydrase on modified electrospun poly(lactic acid) membranes: quest for optimum biocatalytic performance", Catal Lett (2015) 145:519–526

[93] T. Kemala, E. Budianto, B. Soegiyono, "Preparation and characterization of microspheres based on blend of poly(lactic acid) and poly(e-caprolactone) with poly(vinyl alcohol) as emulsifier ", Arabian Journal of Chemistry (2012) 5, 103-108

[94] S. Dhingra, "Poly(amide-imide)/TiO_2 nanocomposite gas separation membranes: Fabrication and characterization", Journal of Membrane Science, 135, 65-79,1997.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. O. Yerci, S. Deniz, "Bakır esaslı mof'lar ile biyopolimer karışık matris membranların hazırlanması ve gaz geçirgenlikleri", 9. Uluslararası Mühendislik Ve Teknoloji Yönetimi Kongresi, 2023. (Sözlü Sunum).