



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

journal homepage: <https://jiens.org>

Dumanlı silika nanopartikülleri ile polieterimid esaslı nanokompozit membranların hazırlanması ve gaz geçirgenlik özellikleri

Dilek Dalgakıran^{a,*}, Sennur Deniz^b

^aYalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77200, Türkiye.

^bYıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34210 İstanbul, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 2 Aralık 2022

Düzeltilme 21 Aralık 2022

Kabul 27 Ocak 2023

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

CO₂/CH₄ ayırma

Dumanlı silika nanopartikülleri

Polieterimid

Membran

ÖZET

Polieterimid (PEI) membranlar solüsyon döküm yöntemi ile üretilmektedir. Döküm çözücüsü olarak N-metil pirolidon (NMP) kullanıldı. Hazırlanan membranların gaz ayırma performansı üzerindeki etkilerini araştırmak için polimer çözeltisine dumanlı silika nanopartikülü ve polietilen glikol (PEG; Mw=6000 g/mol) ilave edildi. PEI membranları, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ile analiz edildi. Membran morfolojilerini incelemek amacıyla, membranların enine kesit alanlarının morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile izlendi. PEI esaslı membranların gaz ayırma performansı, CO₂ ve CH₄'ün gaz geçirgenliği ölçülerek tahmin edildi. SEM analizine göre, saf PEI membran yoğun simetrik bir yapıya sahipti. PEI membran yapısına dumanlı silika nanopartiküllerin eklenmesi, yapıda parmak benzeri boşluklara neden oldu. Dumanlı silika nanopartikül miktarı ağırlıkça %1'den %15'e çıkarıldığında süngerimsi yoğun asimetric membran yapısının oluştuğu SEM ile izlendi. Sonuçlara göre PEI-0-15 en iyi CO₂/CH₄ seçiciliğini göstermiştir ($\alpha=36.483$ ve $P_{CO_2}=0.6967$ Barrer).

2023 JIENS Tüm hakları saklıdır.

Preparation and gas permeability properties of polyetherimide based nanocomposite membranes with fumed silica nanoparticles

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 Dec 2022

Received in revised form 21 Dec 2022

Accepted 27 Jan 2023

Available online

Keywords:

CO₂/CH₄ separation

Fumed silica nanoparticles

Polyether imide

Membrane

ABSTRACT

Polyetherimide membranes (PEIs) are made by solution-casting method. As a casting solvent, N-methyl pyrrolidone (NMP) was used for membrane solutions. For the purpose of investigating the effects of the membranes on gas separation efficiency, fumed silica nanoparticles and poly(ethylene glycol) (Mw=6000 g/mol) were added to the polymer solution. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were used to analyze PEI membranes. To investigate the membrane morphologies, scanning electron microscopy (SEM) was used to monitor the morphology of the membrane cross-sections. CO₂ and CH₄ gas permeability were measured to evaluate the performance of PEI-based membranes for gas separation. In SEM analysis, pure PEI membrane had dense, symmetrical structures. As a result of adding fumed silica nanoparticles to PEI membrane structure, finger-like voids were formed. An increase in fumed silica from 1% to 15% by weight led to a sponge-like dense asymmetric membrane structure observed by SEM. In the experiments, PEI-0-15 demonstrated the highest CO₂/CH₄ selectivity ($\alpha=36.483$ and $P_{CO_2}=0.6967$ Barrer).

2023 JIENS All rights reserved.

I. GİRİŞ

Dünyanın en büyük sorunlarından ikisi artan sera gazı emisyonları ve gelecekteki fosil yakıt kıtlığıdır. Biyogazın yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılması, geleneksel fosil yakıtlara bir alternatif olarak tercih edilmektedir. Biyogaz bileşimi, biyokütle kaynağına bağlı olarak değişebilir fakat metan (CH_4) ve karbondioksit (CO_2), biyogazın ana bileşenleridir ve biyometana yükseltilebilirler. Karbondioksit emisyonunu ve kirliliği azaltılmasını desteklediğinden dolayı biyogaza artan bir ilgi vardır [1]. CO_2 'nin CH_4 'ten ayrılması endüstriyel olarak istenen bir süreçtir. Yakıtın ısı değeri, CO_2 'nin uzaklaştırılmasıyla artırılır [2]. Ayrıca, boru hattı spesifikasyonlarını yerine getirebilmek için CO_2 'nin biyogazdan ayrıştırılması gerekmektedir. Gazın sıvılaştırılması sırasında, CO_2 ve karbonmonoksit (CO), hidrojen (H_2) ve azot (N_2) gibi diğer gazlar gibi uzaklaştırılmalı veya CO_2 'nin donmasını önlemek için mümkün olduğunca CH_4 saflaştırılmalıdır [3]. Bahsedilen nedenlerden dolayı, biyogaz ürünlerinin kalitesini artırmak için mevcut yöntemlere başvurulur. En çok kullanılan gaz ayırma teknolojileri, kimyasal/fiziksel absorpsiyon, suyla yıkama, adsorpsiyon ve kriyojenik ayırma ve membran esaslı ayırmadır [1]. Tüm bu mevcut teknolojiler arasında, membran esaslı ayırma, çevre dostu yapısı, yüksek yüzey alanı, kompakt tasarımı, bakım kolaylığı ve düşük sermaye ve işletme maliyeti gibi sayısız avantajı nedeniyle CO_2 ayırımı için umut verici bir alternatif sunmaktadır [4,5].

CO_2 'nin doğal gazdan ayrılması ve yanma sonrası süreçler için CO_2 'nin geçirgenliği ve seçiciliğine büyük önem veren farklı tipte membranlar üretilmektedir [6]. Membran teknolojilerinin başarılı bir şekilde uygulanması, öncelikle uygun membranların geliştirilmesi ve araştırılmasıyla mümkündür [2]. Gaz ayrıştırmada kullanılan membran safsızlıklara (örneğin amonyak veya hidrojen sülfür) ve biyogazdaki kirliliklere dayanıklı olmalıdır [1]. Gaz geçirgenlik membranlarının temel gereksinimleri yüksek seçicilik, üretilebilirlik, dayanıklılık, güvenilirlik ve düşük maliyettir [2]. Membranların gaz ayırma performansı, yapısı ve yönelimleri değiştirilerek artırılabilir, ancak bu, geçirgenlik ve seçicilik arasında bir denge sağlar.

Camsı polimerik membranların kullanıldığı biyogaz ayırma sistemlerinde, ticari membranlarda kullanılan selüloz[7–9] ve sülfon esaslı malzemeler öncüdür. Bu polimerler hala pazara hâkim olsa da polikarbonatlar (PC'ler) [10], poliimid (PI'ler) [11], sülfonatlı polisülfon (sPSF) [12,13], polieterimid (PEI) [14,15] ve poliamidler (PA) [16,17] gibi üstün performanslı polimerler ticari olarak piyasaya sürülmüştür [18]. 35 °C'de ve 2 atm besleme basıncında bildirilen CO_2 saf gaz geçirgenlikleri ve CO_2/CH_4 ideal ayırma faktörü Tablo 1'deki gibidir.

Tablo 1. Ticari polimerlerin CO_2 saf gaz geçirgenlikleri ve CO_2/CH_4 ayırma faktörü [19]

Polimer	PCO_2 (Barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
Polisülfon (PSf)	22	5.6
Selüloz Asetat	33	6.6
Polieterimid (PEI)	58	7-20
Poliamid (PA)	32	4.2

Membranların gaz ayırma performansı, yapısı ve yönelimleri değiştirilerek artırılabilir. Gaz geçirgenlik ve seçicilik arasında bir denge ilişkisi mevcuttur. Modifiye edilmemiş polimerik membranların gaz ayırma performansı, polimerlerin içsel özelliklerinden dolayı Robeson üst sınırının üzerine çıkarılamaz [20]. Son zamanlarda çalışmalar, polimer matrise gaz geçirgenliğini ve gaz seçiciliğini iyileştirmek için zeolitler, silika ve karbon nanotüpler [21] gibi nanopartiküllerin ve polietilen glikol (PEG) ve polivinil pirolidon [22] gibi gözenek

oluşturucu polimerlerin eklenmesine odaklanmıştır. Poly(eter-b-amid) membranların gaz geçirgenlikleri ve mekanik dayanımının yüksek olması nedeniyle gaz geçirgenlik araştırmalarında membran malzemesi olarak tercih edilebilmektedir. Yapısında yüksek gözeneklilik hacmine sahip yeni bir dolgu malzemesi olan bir çeşit metal organik kafes sistemi (MOF) kullanılarak yapılan bir çalışmada, Fe-BTC ile CO₂ absorpsiyon kapasitesinin geliştirildiği ve CO₂/CH₄ seçiciliğinin arttığı gözlenmiştir [23]. Başka bir MOF çeşidi olan zeolitik imidazolat kafes sistemi (ZIF) ile hazırlanan PEI membranlarda CO₂/N₂ seçiciliğinin saf PEI membranlara göre arttırıldığı sonucuna varılmıştır [24]. PEI esaslı membranlarla yapılan bir çalışmada kalsiyum hidroksit, ticari aktif karbon ve amin yüklü ticari aktif karbon katkı maddesi olarak kullanılarak biogazdan CO₂ uzaklaştırılması araştırılmıştır. Üretim maliyetlerinin kullanılan katkılarla düşürüldüğü aynı zamanda biogaz kalitesinin de sağlanabildiği sonucuna varılmıştır [25].

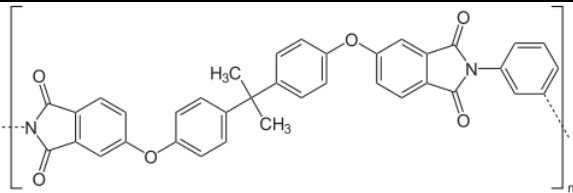
PEI, literatürde belirtildiği gibi, genel olarak üstün seçicilik özellikleri, yüksek ısı direnci, uygun maliyeti ve mükemmel membran oluşturma özellikleri sayesinde membran gaz ayırmada kullanılacak en umut verici malzemelerden biridir [26]. Fakat diğer polimerler gibi PEI da geçirgenlik ve seçicilik arasındaki ilişkinde iyileşme sağlanmalıdır [27]. Bu çalışmada, PEI membranlar çözelti-döküm yöntemiyle farklı bileşimlerde hazırlandı. Membran yapısına eklenen dumanlı silika nanopartikülleri ve PEG ile membranların gaz geçirgenlik ve seçicilik ilişkisindeki dengede iyileşme olması hedeflendi. Bileşenlerin gaz geçirgenlik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için 40 °C ve 150 °C'de 24 saat boyunca membranlara ısı işlem uygulandı. Farklı tavlama sıcaklıklarında hazırlanan PEI esaslı karışık matris gaz ayırma membranları ile CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenlik deneyleri yapıldı ve CO₂/CH₄ ayırma özellikleri değerlendirildi.

II. DENEYSEL METOD

2.1. Malzemeler

Membran hazırlamada kullanılan PEI polimerinin yapısı ve özellikleri Tablo 2’de listelendi. PEI esaslı membranın hazırlanmasında GE Plastics’ten temin edilen Ultem® 1000 (Pittsfield, MA) ticari PEI kullanıldı. Nano boyutlu dolgu malzemesi gözeneksiz yapıda ticari hidrofobik dumanlı silika (Cabosil TS 530; SiO₂) Cabot Co. firmasından temin edildi. Silika nanopartiküllerinin ortalama çapı 12 nm’dir ve trimetilsilyil yüzey fonksiyonel grupları bulunmaktadır. PEG (M_w=6000 g/mol⁻¹) Merck’ten satın alındı. Çözücü olarak polimer ve katkı maddeleri için en uygun olan NMP kullanıldı. Membranların döküm çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan NMP saflaştırılmadan kullanıldılar. PEI, PEG ve silika etüvde kurutulduktan sonra kullanıldılar.

Tablo 2. Membran hazırlamada kullanılan PEI polimerinin yapısı ve özellikleri

Kimyasal	Kimyasal Formülü	Özellikler
Polieterimid (PEI, Ultem® 1000)		GE Plastics (Pittsfield, MA) M _w =30000 g/mol Yoğunluk (g/ml) : 1.27 T _g (°C): 217

2.2. Membran karakterizasyonu

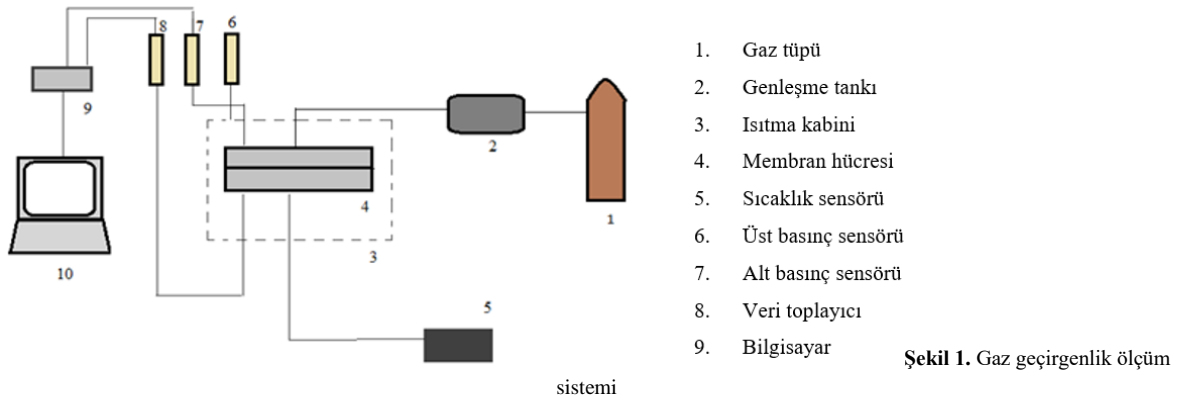
FTIR spektrumları “Perkin Elmer Spectrum One” marka FTIR cihazı ile alınmıştır. Elde edilen spektrumlar sayesinde membran yapımında kullanılan maddelerin ve fonksiyonel grupların membran molekül yapısında oluşturduğu değişim gözlenmiştir.

Nanokompozit membranların camsı geçiş sıcaklığı (T_g), N_2 atmosferi altında bir diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC) belirlendi. Bir alüminyum kaptaki numuneler, iki defa $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ tarama hızında $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldı. T_g , ikinci taramadaki geçişin başlangıcından itibaren hesaplandı.

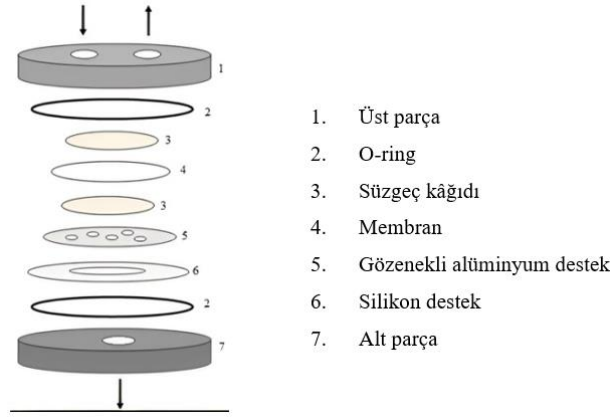
Saf ve katkılı membranların morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Bu amaçla membran numuneleri çentik açıldıktan sonra sıvı azot kullanılarak kırılmıştır. Membran kırık kesit yüzeyleri altın kaplanarak Jeol JSM-6400 Model Taramalı Elektron Mikroskopi cihazı ile incelendi. Elde edilen fotoğrafların görüntülenmesinde 15 kV elektrik voltajı kullanıldı.

2.3. Gaz Geçirgenlik Ölçüm sistemi

Bu çalışmada kullanılan gaz geçirgenlik ölçüm sistemi Şekil 1’de gösterilmektedir. Gaz geçirgenlik ölçüm deneylerinde ortam ve sistem koşullarının önemi oldukça büyüktür. Öncelikle sıcaklığın sabit tutulması için sıcaklık kabini kullanıldı ve kabinin sıcaklık kontrolü sağlandı. Geçirgenlik sisteminde sabit hacim değişken basınç yöntemi kullanılarak ölçüm yapılmaktadır. Bu nedenle hataların en aza indirgenmesi amacıyla basınç değişimlerinin istenilen hassasiyette ölçülebilmesi için hassas basınç sensörleri kullanıldı.



Ölçüm sistemlerinde kullanılan membran hücresi membranlara zarar vermeyecek şekilde tasarlandı. Membran hücresi, arasına membranın sıkıştırılabileceği alt ve üst olmak üzere iki parçadan meydana gelmektedir. Meydana gelebilecek gaz kaçaklarının önlenmesi için alt ve üst parçalarda viton malzemeden yapılmış o-ringler, gözenekli alüminyum ve silikon destek bulunmaktadır. Bu parçaların arasında gaz kaçaklarını önlemek için vazelin kullanıldı.



Şekil 2. Membran hücresi

Gaz geçirgenlik ölçüm deneyi aşağıdaki belirtilen işlemler takip edilerek yapılır:

- Hazırlanan membran, Şekil 2'de gösterildiği gibi membran hücresine yerleştirilir ve gaz kaçağı olmaması için her bir cıvata eş zamanlı olarak sıkılır.
- Isıtma kabini $35 \pm 0.01^\circ\text{C}$ sabit ölçüm sıcaklığına ayarlanır.
- Membran hücresinin sabit hacimli alt bölümüne vakum uygulanır.
- Data kayıt programı ile membran hücresi sabit hacimli bölümünde basınç değişimi en az 12 saat kaydedilerek kaçak hızı hesaplanır ve geçirgenlik ölçümünde hesaba katılır.
- Sisteme beslenecek gaz basıncı 3 ± 0.1 bar olarak sabit tutulur ve membran hücresinin üst bölümündeki vana yardımıyla sisteme gaz beslenir ve data kayıt programı ile alt basınç değişimi kaydedilir.
- Kaydedilen veriler kullanılarak membranın geçirgenlik ve time-lag yöntemi ile difüzyon katsayıları hesaplanır.

2.4. Gaz geçirgenlik testi

Gaz geçirgenlik testlerinde en çok tercih edilen yöntem olan sabit hacim değişken basınç yöntemi (manometrik yöntem) kullanıldı. Bu yöntemde göre, sabit hacimdeki basınç artışı zamana karşı izlenerek akış miktarı belirlendi ve geçirgenlik katsayısı hesaplandı. Bu çalışmada yatışkın hal yöntemi ile saf gazlar için membranların geçirgenlik katsayıları (P) belirlendi. Yöntem, membran filmin üst yüzünde sabit bir gaz basıncının korunmasına ve alt yüzünde bilinen kalınlık ve alana sahip membran filmi boyunca gaz akışının ölçülmesine dayanır. Gaz nüfuz etme hızı, bilinen bir sabit akış basıncında üst yüzeyden alt yüzeye nüfuz eden gazdan kaynaklanan basınç artışından ölçülmüştür. Basınç artışı, bir bilgisayar programı tarafından zaman bağlı olarak kaydedildi ve katsayılar hesaplandı. Geçirgenlik testi aparatının bir şeması Şekil 2'de gösterilmektedir. Bu aparatın ayrıntılı açıklaması ve membran maskeleme prosedürü de Bölüm 2.4'te yapıldı. CO_2 ve CH_4 gazları için ayrı ayrı gaz geçirgenlik testleri yapıldı. Bu yöntemde, geçirgenlik katsayısı iki yolla hesaplanabilmektedir. Bunlardan birincisi difüzyon katsayısının da aynı çalışmada hesaplanabildiği yatışkın olmayan hal (time-lag) yöntemi, diğeri ise yalnızca geçirgenliğin hesaplandığı yatışkın hal yöntemidir.

Time-lag, bir gazın bir malzemedan geçişi sırasında yatışkın hal difüzyonuna ulaşması için geçmesi gereken zaman olarak ifade edilmektedir. Bir gazın membran malzemesi tarafından adsorplanması, difüzyon ile membran içerisinde taşınımı ve desorplanması malzeme cinsine bağlı olarak değişen sürelerde gerçekleşir. Yatışkın olmayan hal difüzyonunda, membran kalınlığı boyunca gaz konsantrasyonu zamanla artar ve bir süre sonra membran

içerisindeki konsantrasyon dağılımı zamana göre sabit hale gelir. Yatışkın hale ulaşıldığı zaman ürün tarafı basıncının zaman ile değişim grafiği çizildiğinde basıncın, zamanın doğrusal bir fonksiyonu olduğu görülür. Yatışkın hali gösteren bu doğrunun zaman eksenine ekstrapolasyonu ile eksen kestiği zaman değeri time-lag olarak adlandırılır [28]. Time-lag zamanı deneysel olarak belirlendiğinde difüzyon katsayısı Eş. 1'den hesaplanabilir. Eş. 1'de verilen “ θ ” yatışkın hale ulaşma zamanını (saniye), “ l ” membran kalınlığını (cm) ve “ D ” ise difüzyon katsayısını ifade etmektedir. Yatışkın halde elde edilen doğrunun eğiminden ise akı ve geçirgenlik hesaplanabilir.

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad (1)$$

Geçirgenlik katsayısı (P) ve ideal seçicilik (α), gaz ayırma işleminde membran performansını değerlendirmek için kullanılan iki önemli parametredir [29]. Geçirgenlik katsayısının birimi Barrer'dir (1 Barrer = 10^{-10} cm³ (STP)cm/(cm² s)/(cm² s cm-Hg). Geçirgenlik katsayısı (P), Eş. 2 'e göre membran kalınlığı (l) ile normalize edilen geçirgenliktir (J):

$$J = P/l \quad (2)$$

İdeal seçicilik α_{12} , aşağıdaki şekilde gösterilen iki saf gazın geçirgenlik katsayısı veya geçirgenlik oranı olarak tanımlanır (Eş. 3):

$$\alpha_{12} = \frac{J_1}{J_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

2.5 Membranların Hazırlanması

Polimer+katkı/çözücü oranı ön denemelerden sonra ağırlıkça 10/90 olarak belirlendikten sonra PEI kullanılarak saf ve nano boyutta silika içeren polimerik membran döküm çözeltileri çözücü olarak seçilen NMP ile hazırlandı. Elde edilen membran döküm çözeltileri homojen dağılımın sağlanması için manyetik karıştırıcı ile 30 dk. karıştırıldıktan sonra silika nanopartiküllerinin kümeleşmesini engelleyerek homojen dağılması ve hava kabarcıklarını uzaklaştırmak için 40 °C'de ultrasonik banyoda 30 dk. bekletildi ve petri kaplarına döküldü. Petri kaplarındaki membran çözeltilerine 70 °C'de 24 saat, 90 °C'de 1 saat, 120 °C'de 1 saat ve 150 °C'de 2 saat şeklinde bir ısı program uygulanarak vakumda çözücü uzaklaştırıldı. PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranlar yukarıda belirtilen ısı program uygulandığında yüzeyde derin çatlaklar meydana geldiğinden 40 °C'de bir hafta vakum etüvünde NMP uzaklaştırıldı. Ağırlıkça %1-15 oranında PEG ve silika içeren PEI membranlar hazırlandı. Hazırlanan membranların kalınlıkları dijital mikrometre ile 5 farklı noktadan yapılan ölçümün ortalaması alınarak belirlendi (90-125 µm) ve membranlar gaz geçirgenlik ölçümünde kullanılıncaya kadar oda sıcaklığında

desikatörde muhafaza edildiler. Membranlar, CO₂ ve CH₄ gaz geçirgenliklerinin ölçülmesi amacıyla membran hücrelerine yerleştirildi. Membranlar aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

Membran kodu: *PEI-X-Y*

X: PEG ağırlık yüzdesi

Y: Silika ağırlık yüzdesi

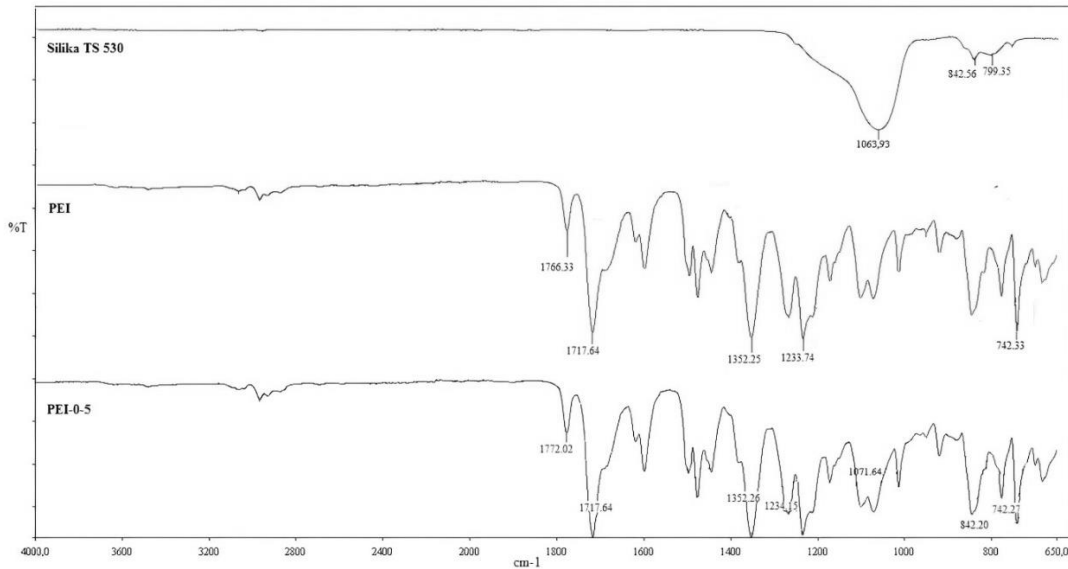
Örnek: *PEI-5-15* (ağırlıkça % 5 PEG ve % 15 silika)

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Membran Karakterizasyonu

5.1.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

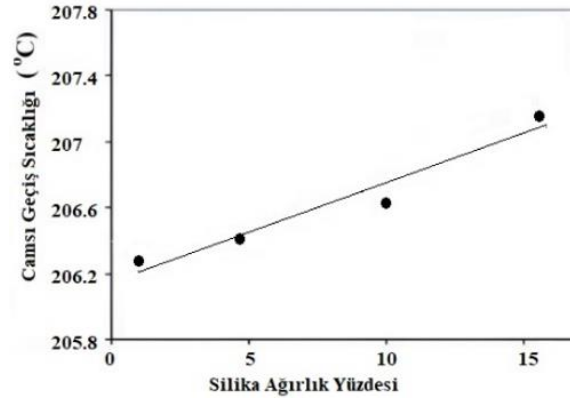
Şekil 3'te silika, saf PEI ve PEI-0-5 membranların spektrumları görülmektedir. Silika nanopartikülerinin spektrumunda, Si-O bağlarının simetrik ve asimetrik titreşimleriyle ilgili absorpsiyon bantları sırasıyla 799 ve 1063 cm⁻¹'de gözlemlendi [30]. Ayrıca, Si-OH bağlarının titreşim bandı 942 cm⁻¹'de görünmektedir. Saf PEI membranının FTIR spektrumunda, aromatik eter bantları C-O-C 1234 ve 1071 cm⁻¹'de, C-N gerilim bandı 1352 cm⁻¹'de ve C=O asimetrik ve simetrik gerilim bantları 1766 ve 1717 cm⁻¹'de karakterize edilmektedir [30]. PEI-0-5 kodlu membranının FTIR spektrumunda dumanlı silika ve PEI'ya ait karakteristik bantların bulunduğu ve organik/inorganik bileşenlerin birbirlerine fiziksel olarak karıştığı anlaşılmaktadır. Karışım membranların FTIR spektrumları, PEI membranınıninkine benzer olmasının nedeni bu membranlardaki düşük silika içeriğine ve PEI'nin 1071 cm⁻¹'deki güçlü C-O gerilme bandı ile saf dumanlı silikanın 1063 cm⁻¹'deki geniş Si-O-Si bandıyla örtüşmesine bağlanabilir [30].



Şekil 3. Silika, saf PEI ve PEI-0-5 membranların FTIR spektrumları

5.1.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

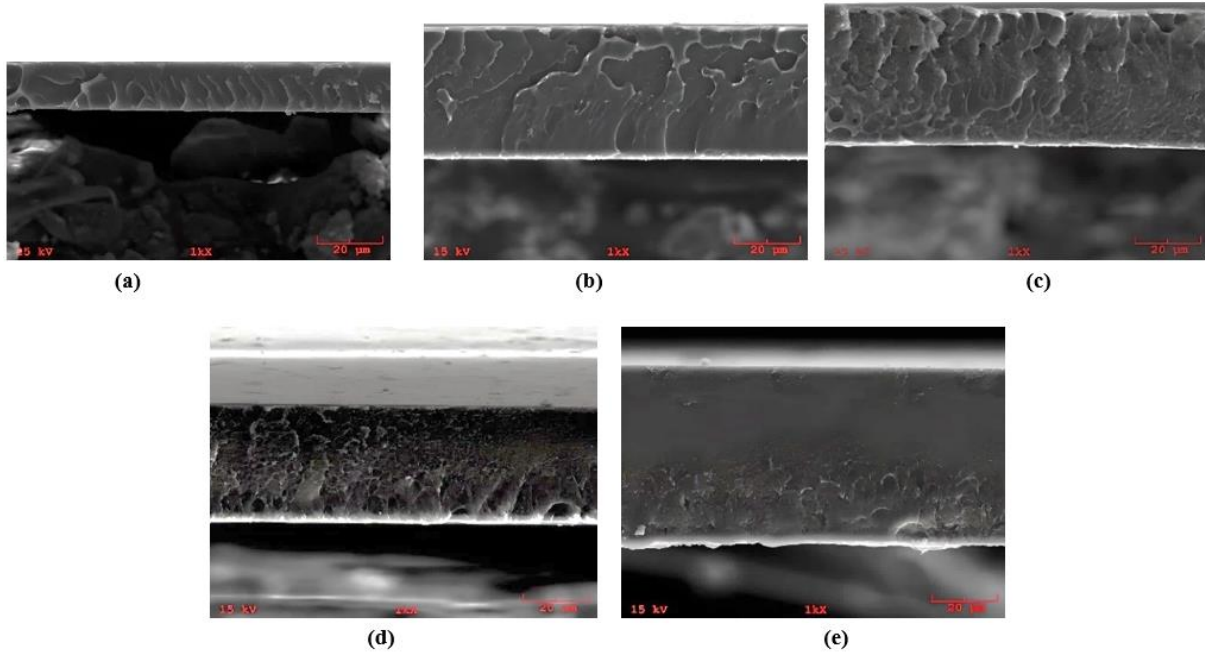
Dumanlı nano silika partiküllerinin PEI matrise dahil edilmesiyle hazırlanan membranların DSC ile T_g değerleri belirlendi ve birbirleriyle karşılaştırıldı (Şekil 4). PEI membranı, literatürde bildirilen PEI membranlarına ait T_g değerleri ile uyumlu ve 206,3 °C'lik bir cam geçiş sıcaklığı sergiledi [15,31,32]. PEI membran için T_g 'nin en düşük olduğu, membrandaki dumanlı silika içeriğinde artışla birlikte T_g 'nin orantısız yükseldiği görüldü. Silika ilavesiyle T_g 'de artış da geçmiş çalışmalarda rapor edilmiştir. Bu da dumanlı nano silika ve PEI matris arasında güçlü bir etkileşim olduğunu ve PEI-silika membranlarında silika arayüzeyinin oluştuğunu göstermektedir [12,15].



Şekil 4. PEI/Silika membranların camı geçiş sıcaklıkları (T_g)

5.1.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Şekil 5'te PEI/Silika membranlarının kesit alanlarına ait SEM görüntülerine yer verilmektedir. SEM görüntüsünde PEI membranın (Şekil 5a) yoğun yapıda bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. PEI membran çözeltisine dumanlı silika nanopartikülleri eklendiğinde homojen filmler elde edildi. Silika miktarı arttıkça gözenek çapı küçülmektedir ve asimetrik yapıda membranların oluştuğu görülmektedir (Şekil 5 b-e). Dumanlı silika nanopartikül miktarının ağırlıkça %1'den %15'e çıkarılmasıyla membran morfolojisi parmak benzeri boşluklardan süngerimsi boşluklara geçiş yapmıştır. PEI-0-15 kodlu membrana ait fotoğrafta, membranın süngerimsi yapıda morfolojiye sahip olduğu ve faz ayrımı olmadan dumanlı silika nanopartiküllerinin etrafının polimer ile sarıldığı anlaşılmaktadır. Benzer sonuçlar Ahn ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir; PSF, dumanlı silika ve çözücü olarak NMP ile hazırlanan membranlarda dumanlı silika miktarı arttıkça yapıdaki boşluklar küçülmüş ve yapı kompozit bir hal almıştır [33]. Romero ve ark. yaptıkları çalışmada saf PEI membran yapısının yoğun yapıya olduğu, TEOS eklenmesiyle parmak benzeri gözenekli yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. TEOS miktarı arttıkça ise gözeneklerin süngerimsi yapıya geçiş yaptığı belirtilmiştir [30] Membran morfolojisindeki değişiklik, silika nanopartiküllerin polimerlerin hizalanmasında bozulmasına neden olabilir [2].



Şekil 5. Saf ve silika nanopartikül katkılı PEI membranların kesit alanlarının SEM fotoğrafları: (a) PEI; (b) PEI-0-1; (c) PEI-0-5; (d) PEI-0-10; (e) PEI-0-15

5.2 Gaz Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

Membran matrisi olarak seçilen PEI'in CO₂ gaz geçirgenliğini ve CO₂/CH₄ seçiciliğini arttırmak amacıyla PEG ve hidrofobik yüzey fonksiyonel grupları bulunduran dumanlı silika nanopartikülleri polimer matrise eklenerek PEI/PEG/Silika, PEI/Silika ve PEI/PEG kompozit membranları hazırlandı. Membran hazırlama işlemlerinde çözücü uzaklaştırmak için iki farklı sıcaklıkta (40 °C ve 150 °C) tavlama işlemi yapıldı. PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranları 40 °C ısıtma işlemi sırasında hazırlanabildi fakat PEI matris ve PEG arasındaki uyumsuzluktan dolayı oluştuğu düşünülen gözle görülmeyen mikroçatlaklar nedeniyle bu membranların gaz geçirgenlik ölçümleri yapılamadı. 150 °C'de ısıtma işlemi sırasında ise PEI/PEG ve PEI/PEG/Silika membranlarda yüzeyde çatlaklar meydana geldiği için gaz geçirgenlik ölçümleri yapılamadı.

Tavlama işleminin ve membran matrisinde kullanılan dumanlı silika nanopartiküllerinin hazırlanan nanokompozit membranların gaz taşıma özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek için PEI/Silika membranlarının gaz geçirgenliği deneyleri yapıldı. 40 °C ve 150 °C'de tavlama işlemi yapılan membranlar için CO₂ ve CH₄ geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerleri Tablo 3'te rapor edildi. 150 °C'de hazırlanan membranların CH₄ geçirgenliği silika içeriğinin artmasıyla önemli ölçüde azalmaktadır. Bu azalış çoğunlukla difüzyon katsayısındaki önemli orandaki düşüşe bağlanmıştır. Nanokompozit membranların CO₂ geçirgenliklerinin, artan dumanlı silika içeriği ile artma eğiliminde olduğu bulundu, bu esas olarak difüzyondan ziyade çözünürlüklerdeki artışla ilişkilendirilmektedir. Gazların gözeneksiz polimerik membranlardan çözelti-difüzyon mekanizmasıyla nüfuz ettiği ve gaz halindeki bir bileşenin bir polimerdeki çözünürlüğünün, polimerin ve nüfuz eden gazın özelliklerine ve sıcaklık ve basınç gibi çevresel koşullara bağlı olduğu iyi bilinmektedir [34]. Artan çözünürlüklerin, gözenekli dumanlı silika yapısından ve/veya polimer-silika arayüzü çevresinde oluşturulan serbest hacim boşluklarından kaynaklandığı söylenebilir. Benzer gaz taşıma davranışları Park ve ark. tarafından gözlemlenmiştir [35]. Poli(imid-co-siloksan)-silika hibrit membranları için silika miktarının artmasıyla artan çözünürlüklerin gözenekli silika yapısından ve/veya polimer – silika arayüzü çevresinde oluşturulan serbest hacim boşluklarından kaynaklandığı öne sürülmüştür. Bu durumun

aksine, silika içeriği arttıkça nanokompozit membranların CH₄ geçirgenliği azaldı. Bu durum ise difüzyon ortamındaki azalmaya bağlı bir durum olabilir. CH₄'ün kinetik çapının (3,8 Å) CO₂'ninkinden (3,3 Å) olduğu göz önüne alındığında [34], PEI-silika arayüzünün çevresinde oluşan silika parçacıklarının gözenek boyutunun ve/veya serbest hacim boşluğunun çap olarak yaklaşık 3,7 Å olduğu düşünülmektedir. Suzuki ve Yamada'nın yaptığı çalışmada poliimid-silika hibrit membranlarında artan gaz geçirgenlikleri gaz çözünürlüklerindeki artışa bağlanmıştır. Buna karşılık, hibrit membranların CH₄ geçirgenliği, silika miktarının artmasıyla CH₄ difüzyon ortamındaki azalma nedeniyle azalmış ve hibrit membranların CO₂/CH₄ seçiciliği önemli ölçüde artmıştır [13]. Bu sonuçlara benzer şekilde, Ahn ve ark. PSF matrisine nano boyutlu hidrofobik silika ekleyerek hazırladıkları PSF/Silika nanokompozit membranlarında eklenen nano boyutlu silikanın CO₂ gaz geçirgenliğini arttırdığı bulunmuştur [33].

Tablo 3'te görüldüğü gibi, 40 °C'de hazırlanan PEI/Silika membranların seçicilik değerleri 150 °C'de hazırlanan membranlara göre daha düşüktür. 150 °C'de hazırlanan membranlarda dumanlı silika miktarı arttıkça seçicilik değerinin saf PEI membrana göre yaklaşık 35 kat arttığı (PEI-0-15) gözlemlendi. Bunun nedeni Demirciyeve ve Öztürk tarafından yapılan çalışmada da belirtildiği gibi, düşük sıcaklıkta hazırlanan membran yapısında kalabilecek NMP çözücüsünün gaz taşınımını olumsuz etkileyebileceği şeklinde açıklanabilir [36]. Polimer zincirleri arasındaki ara yüzey boşluklarında kalan çözücünün çoğu, yüksek tavlama sıcaklıklarında salınır ve gaz taşınması için kısmi serbest hacimde bir artışa neden olur. Bu sonuç, membran yapısında kalan çözücünün membranın gaz geçirgenlik performansını etkilediğini ve membranların çözücünün polimerin Tg değerinin altında bir sıcaklıkta tavlama gerektirdiğini göstermektedir [36].

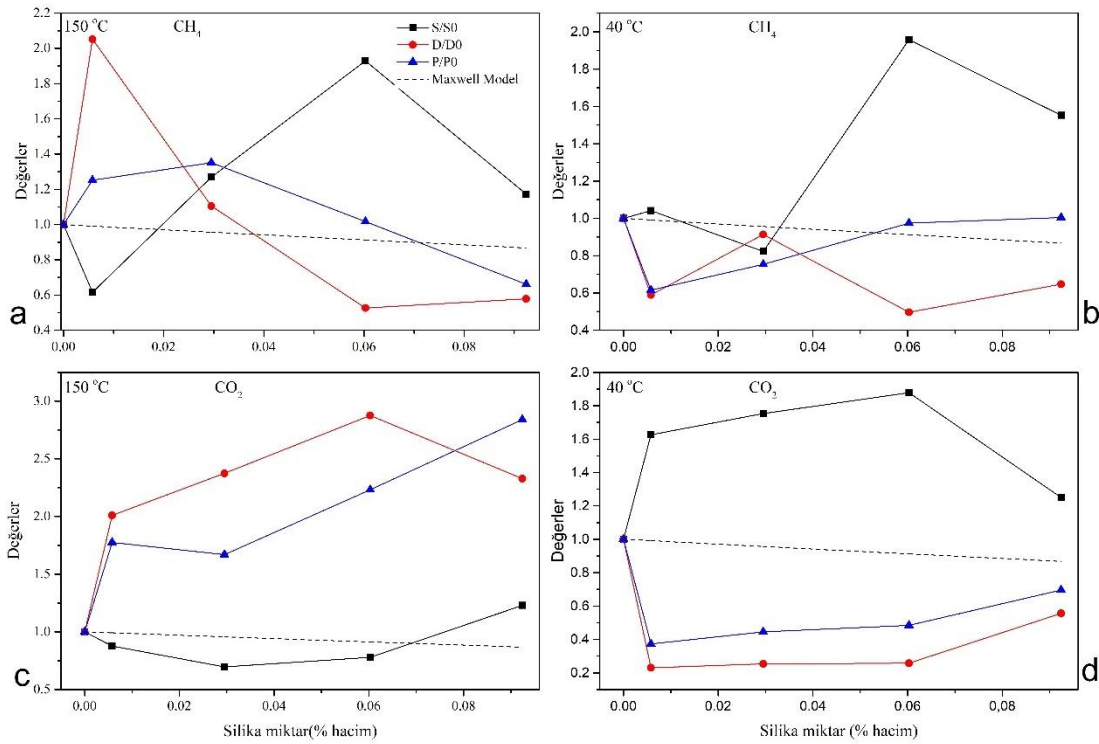
Tablo 3. PEI/silika membranların CO₂ ve CH₄ gazları için geçirgenlik, CO₂/CH₄ seçicilik değerleri, çözünürlük ve difüzyon katsayıları

T (°C)	Membran kodu	Geçirgenlik Katsayısı, P (Barrer*)			(α_{CO_2/CH_4})	Difüzyon Katsayısı, D (10 ⁻⁸ cm ² /s)		Çözünürlük Katsayısı, S (m ³ (STP)/cm ³ atm)	
		CH ₄	CO ₂	CH ₄		CO ₂	CH ₄	CO ₂	
40	PEI 0-0	0.166	1.189	7.16	1.73	2.48	0.096	0.479	
	PEI 0-1	0.102	0.444	4.35	1.02	0.57	0.100	0.779	
	PEI 0-5	0.125	0.529	4.23	1.58	0.63	0.079	0.840	
	PEI 0-10	0.162	0.576	3.56	0.86	0.64	0.188	0.900	
	PEI 0-15	0.167	0.827	4.96	1.12	1.38	0.149	0.599	
150	PEI 0-0	0.040	0.340	8.487	0.19	0.219	0.156	1.183	
	PEI 0-1	0.050	0.604	12.036	0.39	0.44	0.096	1.037	
	PEI 0-5	0.054	0.568	10.480	0.21	0.52	0.198	0.824	
	PEI 0-10	0.041	0.759	18.615	0.10	0.63	0.301	0.921	
	PEI 0-15	0.026	0.967	36.483	0.11	0.51	0.183	1.455	

* 1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP)cm/(cm² s)/(cm² s cm-Hg)

PEI/Silika nanokompozit membranları için elde edilen sonuçlar Şekil 6'da rölatif gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük katsayıları ile silika hacim yüzdelerinin değişimi olarak gösterildi. Dumanlı silikanın PEI matrisine katılmasıyla hem 40 °C hem de 150 °C'de hazırlanan PEI/Silika karışım membranların, rölatif difüzyon ve rölatif geçirgenlik katsayılarının birbirleriyle orantılı olarak değiştiği fark edilmektedir. 150 °C'de hazırlanan membranların CO₂ için rölatif geçirgenlik değerleri doğrusal olarak ve Maxwell eğrisinin aksine artmaktadır. Nanokompozit membranlarda, saf PEI membranın difüzyon katsayıları dumanlı silika ile hazırlanan membranlarınkine benzer olduğundan, dumanlı silika nanopartikülleri geçirgen yapıdadır, bu da silikanın ve

PEI'in benzer gaz taşıma özelliklerine sahip olduğunu düşündürmektedir. PI ve organo-silikatlarla yapılan başka bir gaz geçirgenlik çalışmasında da elde edilen veriler değerlendirildiğinde benzer sonuçlar elde edilmiştir [37].



Şekil 6. PEI/Silika membranlarının CO₂ ve CH₄ gazları için gaz geçirgenlik, difüzyon ve çözünürlük değerlerinin silika hacim yüzdesi ile değişimi

IV. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada, PEI polimerinin ve bu polimerlere organik ve inorganik katkıların katılmasıyla elde edilen membranların CH₄ ve CO₂ gaz geçirgenlikleri incelendi. Çalışmalarımızda matris olarak PEI' in seçilmesinin nedeni CO₂ geçirgenliğinin yüksek olduğunun bilinmesidir. Yapılan gaz geçirgenlik ölçümlerinde, yüksek tavlama sıcaklığında hazırlanan membranlar tümü düşük tavlama sıcaklığında hazırlanan membranlara göre daha düşük CH₄ geçirgenliğine ve yüksek CO₂/CH₄ seçicilik değerlerine sahipti. Gaz geçirgenliği sonuçları, polimer çözeltisine uygun miktarda dumanlı silika nanopartiküllerin eklenmesinin hazırlanan membranların gaz ayırma performansını etkileyebileceğini gösterdi. Ağırlıkça %15 dumanlı silika nanopartikülü içeren PEI polimer çözeltisinden hazırlanan membran, 0.6967 Barrer değerinde CO₂ geçirgenliği ve 36.483 değerinde en iyi CO₂/CH₄ seçiciliği sergiledi.

KAYNAKLAR

- [1] Baena-Moreno FM, le Saché E, Pastor-Pérez L, Reina TR (2020) Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review. Environ Chem Lett. 18:1649–1658. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01036-3>
- [2] Kujawski W, Li G, Van der Bruggen B, Pedišius N, Tonkonogij J, Tonkonogovas A, Stankevičius A, Šereika J, Jullok N, Kujawa J (2020) Preparation and characterization of polyphenylsulfone (Ppsu) membranes for biogas upgrading. Materials 13:1–22. <https://doi.org/10.3390/ma13122847>

- [3] Lin W, Xu J, Zhang L, Gu A (2017) Synthetic natural gas (SNG) liquefaction processes with hydrogen separation. *Int J Hydrogen Energy* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.141>
- [4] Chawla M, Saulat H, Masood Khan M, Mahmood Khan M, Rafiq S, Cheng L, Iqbal T, Rasheed MI, Farooq MZ, Saeed M, Ahmad NM, Khan Niazi MB, Saqib S, Jamil F, Mukhtar A, Muhammad N (2020) Membranes for CO₂ /CH₄ and CO₂/N₂ Gas Separation. *Chem Eng Technol.* 43:184–199. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201900375>
- [5] Norahim N, Yaisanga P, Faungnawakij K, Charinpanitkul T, Klaysom C (2018) Recent Membrane Developments for CO₂ Separation and Capture. *Chem Eng Technol.* 41:211–223. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201700406>
- [6] Scholes C, Kentish S, Stevens G, Scholes CA, Kentish SE, Stevens GW (2008) Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications Hydrocarbon removal from Soil and Groundwater in Cold Regions. View project GOS production View project Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications, Recent Patents on Chemical Engineering. 1:52–66. <https://doi.org/10.2174/1874478810801010052>
- [7] Mubashir M, Yeong YF, Lau KK, Chew TL (2019) Effect of spinning conditions on the fabrication of cellulose acetate hollow fiber membrane for CO₂ separation from N₂ and CH₄. *Polym Test.* 73:1–11. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2018.10.036>
- [8] Sundell BJ, Harrigan DJ, Hayden SC, Vaughn JT, Guzan KA, Lawrence JA, Ostraat ML (2019) Improved gas transport properties of cellulose acetate via sub-T_g acid-catalyzed silanation. *J Memb Sci.* 573:448–454. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.11.077>
- [9] Tanvidkar P, Jonnalagedda A, Kuncharam BVR (2023) Fabrication and testing of mixed matrix membranes of UiO-66-NH₂ in cellulose acetate for CO₂ separation from model biogas. *J Appl Polym Sci.* 140, e53264. <https://doi.org/10.1002/APP.53264>
- [10] Moghadassi AR, Rajabi Z, Hosseini SM, Mohammadi M (2013) Preparation and Characterization of Polycarbonate-Blend-Raw/Functionalized Multi-Walled Carbon Nano Tubes Mixed Matrix Membrane for CO₂ Separation. *Sep. Sci. Techno.* 48:1261–1271. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.730597>
- [11] Karimi S, Firouzfard E, Khoshchereh MR (2019) Assessment of gas separation properties and CO₂ plasticization of polysulfone/polyethylene glycol membranes, *J Pet. Sci. Eng.* 173:13–19. <https://doi.org/10.1016/J.PETROL.2018.10.012>
- [12] Suzuki T, Yamada Y (2005) Physical and gas transport properties of novel hyperbranched polyimide - Silica hybrid membranes, *Polymer Bulletin.* 53:139–146. <https://doi.org/10.1007/s00289-004-0322-9>
- [13] Suzuki T, Yamada Y (2007) Effect of end group modification on gas transport properties of 6FDA-TAPOB hyperbranched polyimide-silica hybrid membranes, *High Perform Polym.* 19:553–564. <https://doi.org/10.1177/0954008307081197>
- [14] Alqaheem Y, Alomair A (2019) Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation, *Journal of the Chinese Chemical Society.* 66:1738–1744. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900060>
- [15] Zid S, Alcouffe P, Zinet M, Espuche E (2022) Mixed-Matrix Membranes Based on Polyetherimide, Metal–Organic Framework and Ionic Liquid: Influence of the Composition and Morphology on Gas Transport Properties. *Polymers* . <https://doi.org/10.3390/polym14173489>
- [16] Awad A, Aljundi IH, Layer-by-layer assembly of carbide derived carbon-polyamide membrane for CO₂ separation from natural gas. *Energy.* 157:188–199. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2018.05.136>
- [17] González-Díaz MO, Sulub-Sulub R, Herrera-Kao W, Vázquez-Torres H, Zolotukhin MG, Aguilar-Vega A (2018) Enhanced Gas Transport Performance of Polyamide Membranes by Postpolymerization Modification. *Ind Eng Chem Res.* 57:8989–8996. https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.8B01772.SUPPL_FILE/IE8B01772_SI_001.PDF
- [18] Kadir Khan F, Goh PS, Ismail AF, Wan Mustapa WNF, Halim MHM, Soh WK, Yeo SY (2022) Recent Advances of Polymeric Membranes in Tackling Plasticization and Aging for Practical Industrial CO₂/CH₄ Applications—A Review. *Membranes.* <https://doi.org/10.3390/membranes12010071>
- [19] Alaslai N, Ghanem B, Alghunaimi F, Litwiller E, Pinnau I (2016) Pure- and mixed-gas permeation properties of highly selective and plasticization resistant hydroxyl-diamine-based 6FDA polyimides for CO₂/CH₄ separation. *J Memb Sci.* 505:100–107. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.12.053>
- [20] Sethunga GSMDP, Rongwong W, Wang R, Bae TH, (2018) Optimization of hydrophobic modification parameters of microporous polyvinylidene fluoride hollow-fiber membrane for biogas recovery from

- anaerobic membrane bioreactor effluent. *J Memb Sci.* 548:510–518. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2017.11.059>
- [21] Ghandashtani MB, Ashtiani FZ, Karimi M, Fouladitajar A (2015), A novel approach to fabricate high performance nano-SiO₂ embedded PES membranes for microfiltration of oil-in-water emulsion. *Appl Surf Sci.* 349:393–402. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.05.037>
- [22] Amirilargani M, Saljoughi E, Mohammadi T, Moghbeli MR (2010) Effects of coagulation bath temperature and polyvinylpyrrolidone content on flat sheet asymmetric polyethersulfone membranes, *Polym Eng Sci.* 50:885–893. <https://doi.org/10.1002/PEN.21603>
- [23] Dorosti F, Alizadehdakhel A (2018) Fabrication and investigation of PEBAX/Fe-BTC, a high permeable and CO₂ selective mixed matrix membrane. *Chemical Engineering Research and Design.* 136:119–128. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2018.01.029>
- [24] Vega J, Andrio A, Lemus AA, Díaz JAI, del Castillo LF, Gavara R, Compañ V (2019) Modification of polyetherimide membranes with ZIFs fillers for CO₂ separation. *Sep Purif Technol.* 212:474–482. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.11.033>
- [25] China L, Slopiecka K, Bartocci P, Alissa Park AH, Wang S, Jiang D, Fantozzi F (2023) Methane enrichment of biogas using carbon capture materials. *Fuel.* <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.126428>
- [26] Alqaheem Y, Alomair A (2019) Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation. *Journal of the Chinese Chemical Society.* 66:1738–1744. <https://doi.org/10.1002/jccs.201900060>
- [27] Freeman BD (1999) Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules.* 32:375–380. <https://doi.org/10.1021/MA9814548>
- [28] Lin CW, Mak WH, McVerry BT, Kaner RB (2019) Separation Techniques Using Conjugated Polymers. *Conjugated Polymers: Properties, Processing, and Applications.* <https://doi.org/10.1201/9780429190520-21/SEPARATION-TECHNIQUES-USING-CONJUGATED-POLYMERS-CHENG-WEI-LIN-WAI-MAK-BRIAN-MCVERRY-RICHARD-KANER>
- [29] Li P, Wang Z, Qiao Z, Liu Y, Cao X, Li W, Wang J, Wang S (2015) Recent developments in membranes for efficient hydrogen purification. *J Memb Sci.* 495:130–168. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2015.08.010>
- [30] Romero AI, Parentis ML, Habert AC, Gonzo EE (2011) Synthesis of polyetherimide/silica hybrid membranes by the sol-gel process: Influence of the reaction conditions on the membrane properties. *J Mater Sci.* 46:4701–4709. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5380-4>
- [31] Ma J, Ying Y, Guo X, Huang H, Liu D, Zhong C (2016) Fabrication of mixed-matrix membrane containing metal–organic framework composite with task-specific ionic liquid for efficient CO₂ separation. *J Mater Chem A Mater.* 4:7281–7288. <https://doi.org/10.1039/C6TA02611G>
- [32] Eirasa D, Labreche Y, Pessan LA (2016) Ultem®/ZIF-8 mixed matrix membranes for gas separation: Transport and physical properties. *Materials Research.* 19:220–228. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0621>
- [33] Ahn J, Chung WJ, Pinnau I, Guiver MD (2008) Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *J Memb Sci.* 314:123–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.03>
- [34] Li W, Li Y, Caro J, Huang A (2022) Fabrication of a flexible hydrogen-bonded organic framework based mixed matrix membrane for hydrogen separation. *J Memb Sci.* 643, 120021. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2021.120021>
- [35] Park HB, Kim JK, Nam SY, Lee YM (2003) Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation, characterization and gas separation properties. *J Memb Sci.* 220:59–73. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00215-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00215-1)
- [36] Ozturk B, Demirciyeva F (2013) Comparison of biogas upgrading performances of different mixed matrix membranes. *Article in The Chemical Engineering Journal.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.062>
- [37] Hibshman C, Cornelius CJ, Marand E (2003) The gas separation effects of annealing polyimide-organosilicate hybrid membranes. *J Memb Sci.* 211:25–40. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00306-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00306-X)

