



Preparation and characterization of supported PES membranes

Berna Topuz¹, Levent Yılmaz², Halil Kalıpçılar²

¹Ankara University, Chemical Engineering Department, Ankara 06100, Turkey

²Middle East Technical University, Chemical Engineering Department, Ankara, 06800, Turkey

Highlights:

- PES membranes were prepared on ceramic supports with a thickness range of 1-35 μm .
- The effect of PES concentration on membrane formation was investigated.
- The highest H_2/CH_4 ideal selectivity was 73.

Keywords:

- Polymer membrane
- Gas separation
- Polyethersulfone
- Al_2O_3 support

Article Info:

Research Article

Received: 11.05.2017

Accepted: 21.09.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416472

Acknowledgement:

This study is supported by TUBITAK with a grant number BİDEB-2218

Correspondence:

Author: Berna Topuz

e-mail:

topuzb@ankara.edu.tr

phone: +090 312 203 3555

Graphical/Tabular Abstract

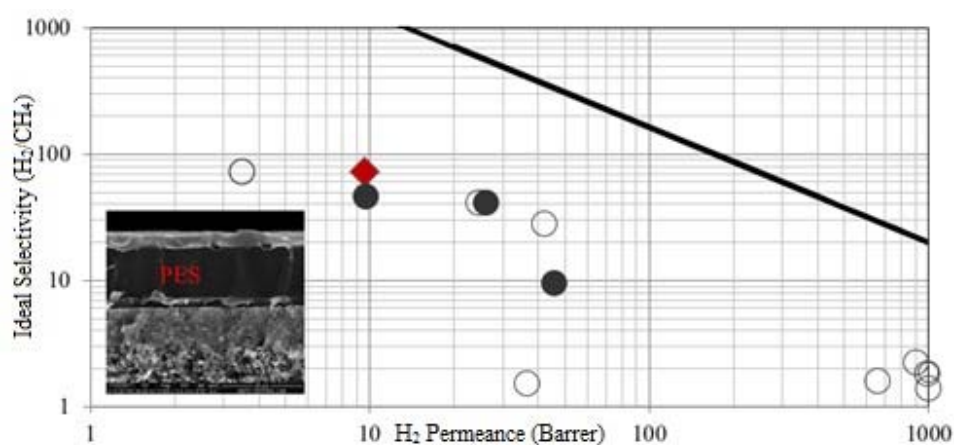


Figure A. Membrane Performance

Purpose:

The purpose of this study is to prepare polyethersulfone (PES) membranes on a macroporous alumina support to separate H_2/CH_4 mixture.

Theory and Methods:

A solution deposition strategy was used to prepare supported PES membranes on alumina supports. The effect of PES concentration (1-30 % wt) on membrane formation was investigated. H_2 and CH_4 permeances were measured at 35°C by constant volume-variable pressure method.

Results:

Supported PES membranes with a thickness 1-35 μm range have been successfully prepared by solution-deposition method. The membrane casting solution with 20% PES concentration provided the formation of *defectless* single-layer supported membrane. At lower concentrations, the penetration of membrane casting solution into the pores of support was prevented by using intermediate layer, hence the prepared 2-layered membrane performance was improved.

Conclusion:

H_2/CH_4 ideal selectivity of 1-layered supported PES membrane is 73 at 35°C, which shows promise for H_2 /Hydrocarbon separation.



Destekli PES membranların hazırlanması ve karakterizasyonu

Berna Topuz^{1*}, Levent Yılmaz², Halil Kalıpçılar²

¹Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06100, Türkiye

²Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06800, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- 1-35 µm kalınlık aralığında PES membranlar seramik destek üzerinde hazırlanmıştır
- PES konsantrasyonunun membran oluşumuna etkisi incelenmiştir
- En yüksek H₂/CH₄ ideal seçicilik değeri 73'tür

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 11.05.2017

Kabul: 21.09.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416472

Anahtar Kelimeler:

Polimer membran,
polietersülfon
Al₂O₃ destek,
gaz ayırımı

ÖZET

Bu çalışmada Polietersülfon (PES) membranlar makrogözenekli alumina destek üzerinde solüsyon biriktirme metodu ile H₂/CH₄ ayırımı için hazırlanmıştır. Polimer konsantrasyonunun destek üzerinde seçici membran oluşumuna etkisinin anlaşılması için membran solüsyonu viskoziteleri belirlenmiştir. Destekli PES membranlar X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve tek gaz (H₂ ve CH₄) geçirgenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. %20 PES konsantrasyonuna sahip membran çözeltisi hatasız tek katmanlı membran oluşumunu sağlamıştır. Daha düşük konsantrasyonlarda membran destek gözenekleri içerisine membran çözeltisinin süzülmesi ara katman kullanımı ile önlemiş ve böylelikle 2 katmanlı membranların performansı geliştirilmiştir. En iyi membranın H₂/CH₄ ideal seçicilik değeri 35 °C'de 73'tür ve bu değer seramik destekli PES membranların H₂/hidrokarbon ayırımı için potansiyelini desteklemektedir.

Preparation and characterization of supported PES membranes

HIGHLIGHTS

- PES membranes were prepared on ceramic support with a thickness in the 1-35 µm range
- The effect of PES concentration on membrane formation was investigated
- The highest H₂/CH₄ ideal selectivity was 73

Article Info

Research Article

Received: 11.05.2017

Accepted: 21.09.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416472

Keywords:

Polymer membrane,
polyethersulfone,
Al₂O₃ support,
gas separation

ABSTRACT

In the present study, polyethersulfone (PES) membranes on a macroporous alumina support was prepared by solvent-deposition method to separate H₂/CH₄ mixture. The membrane solution viscosities were determined in order to understand the effect of PES concentration on the formation of selective membranes over a support. Supported PES membranes were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and single gas permeability measurements of H₂ and CH₄. The membrane casting solution with 20% PES concentration provided the formation of *defectless* single-layer supported membrane. At lower concentrations, the penetration of membrane casting solution into the pores of support was prevented by using intermediate layer, hence the prepared 2-layered membrane performance was improved. H₂/CH₄ ideal selectivity of best membrane exhibited is 73 at 35 °C, which shows promise for H₂/Hydrocarbon separation.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: topuzb@ankara.edu.tr, lyilmaz@metu.edu.tr, kalipcil@metu.edu.tr / Tel: +90 312 203 3555

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hidrojen, karbon dioksit, metan gibi gazların maliyet ve enerji verimli yönetimi global enerji ekonomisi için büyük önem taşımaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmış olsa da petrol hala en çok kullanılan enerji kaynağıdır [1]. Doğalgaz düzeltmesi ve su-gaz değişimi tepkimeleri sonucu oluşan hidrojen, safsızlıklardan genel olarak basınç salınımlı adsorpsiyon ve kriyojenik distilasyon yöntemleriyle ayrılmaktadır. Bunlara ek olarak düşük enerji tüketimleri ve yatırım maliyetleri nedeniyle membranlı ayırma süreçleri de kullanım potansiyelleri olan süreçlerdir ve genel olarak polimerik [2, 3], metalik, inorganik ve metal organik çerçeve (MOF) membranların kullanılması öngörülmektedir [4, 5]. Membranların büyük ölçekte kullanımının yaygınlaşması adına yapısal kararlılıklarının artırılması yanında fiyatlarının düşürülmesi önemli bir adım olacaktır. Bu da temel anlamda üretim yönteminin basitleştirilerek tekrarlanabilirliğinin artırılmasına ve membranların çok ince üretilerek seçici aynı zamanda da yüksek akılara sahip olmasına dayanmaktadır [5, 6].

Robeson endüstriyel önemi olan gaz karışımlarının ayırımında kullanılan farklı polimerik membranlara ait geçirgenlik ile seçicilik arasındaki ilişkiyi ortaya koyarak bir üst sınır doğrusu tanımlamıştır Freeman Robeson'un tanımlamış olduğu üst-sınır eğrisini camı polimerlerin sahip olduğu sert-zincir yapısıyla ilişkilendirmiştir [7]. Karbon moleküler elek ve zeolitlerin (SAPO-34, DDR, gibi) gaz ayırım performansı bu doğrunun üzerinde yer almasına rağmen inorganik membranlar yüksek fiyat, düşük tekrarlanabilirlik, modül hacmine göre düşük membran alanı, kullanım ve hazırlama zorlukları gibi bazı dezavantajlara sahiptir [8]. Polimerik membranların kolay ve ucuz kullanım özellikleri uygulanabilirliklerini arttırmaktadır. Bu sınıır yeni polimerik membran malzemeleri kullanmak yerine polimer matrisinde yapılacak modifikasyonlar ya da membran içine katılacak farklı malzemeler ile aşılabileceği yönündeki görüşler oluşmuştur [7]. Membranların ayırma işlemindeki başarısı seçiciliğine ve geçirgenliğine bağlıdır. Yüksek seçicilikler ürün saflığının artmasını ve işletme maliyetinin düşmesini, yüksek geçirgenlikler ise membran alanının küçülmesi ve yatırım maliyetinin düşmesini sağlar. Dolayısıyla, membranların endüstriyel uygulamalara yönelik verimlilikleri yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleriyle değerlendirilir. Polimerik membranlar genellikle 50-150 µm kalınlığına ince filmler olarak hazırlanırlar. Membran geçirgenlik değerlerinin artırılabilmesi için film kalınlığının düşürülmesi gerekmektedir fakat membranların kalınlıklarının azaltılması ise önemli mekanik sorunlar ortaya çıkaracaktır. Bu nedenlerle polimerik membranların bir destek üzerinde ince bir film halinde üretilmesi endüstriyel kullanım açısından daha anlamlıdır.

Rezac ve Koros [9] çalışmalarında yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin kullanımıyla kalınlıkları 150-2000 nm arasında değişen seçici ince polimerik membranları mikrogözenekli

alumina destek üzerine (20 nm gözenek çaplı) solüsyon biriktirme yöntemiyle hazırlamışlardır. Polimer konsantrasyonunun ağırlıkça %0,11 den %1,2 ye çıkarılmasıyla 6FDA-IPDA membranın kalınlığı 160 nm'den yaklaşık 1800 nm'ye çıkmıştır. Membran kalınlığının artmasıyla O₂, N₂ ve He akıları azalmış olup seçicilik değerlerinin yükseldiği saptanmıştır.

Peters vd. [10] tarafından yürütülen çalışmada kalınlığı 300-800 nm aralığında olan hatasız PVA membranlar mezogözenekli ara katman içeren makro gözenekli alumina destekler üzerinde hazırlanmıştır Daldırma metodu kullanılarak hazırlanan membranlarda polimer konsantrasyonu ağırlıkça %0,75 olarak belirlenmiştir. Pervaporasyon uygulamaları için hazırlanan membranlarda 80°C'de membran performansı azalışı maleik asitin yapıdan uzaklaşmasıyla çapraz bağların azalışına bağlanmıştır.

Dong vd. [11] çalışmalarında 2-10 µm kalınlık aralığında polidimetilsiloksan (PDMS) pervaporasyon membranları seramik kovuklu elyaf tipi seramik destekler üzerinde daldırma metodu kullanılarak hazırlamışlardır. Membran mikroyapısı ve n-butanol/su ayırım performansının PDMS çözelti viskozitesinin yanında seramik destek yüzey ve gözenek-yapı özelliklerine bağlı olduğu vurgulanmıştır. Hazırlanan membranlarda en yüksek n-butanol/su ayırım seçiciliği 42,9 olarak bulunmuştur.

Wei vd. [12] tarafından yürütülen diğer bir çalışmada, PDMS molekül ağırlığının seramik destek üzerinde PDMS membran oluşturmaya ve membran pervaporasyon performansına etkileri araştırılmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı PDMS kullanımı ile membran yüzeyindeki hatalar giderilmiş ve etanol-su ayırımı için kararlı kompozit membranlar geliştirilmiştir.

Destekli polimerik membranların hazırlanması içerikli literatürdeki çalışmalar daha çok kauçuksu polimerik membranlar üzerine yoğunlaşmıştır. Camı bir polimer olan polietersülfon (PES) (T_g= 220°C) yüksek gaz geçirgenlikleri ve makul seçicilikleri ile literatürde çokça kullanılan camı polimerik membran malzemelerinden biridir [13]. Literatürde bir destek üzerinde PES membranların üretildiği çok az sayıda çalışma vardır. Literatürde ilk kez üçlü karışık matris (PES/SAPO-34/2-hidroksi-5-metil anilin (HMA)) membranlar seramik destek üzerinde solüsyon-biriktirme metodu ile hazırlanmıştır [14]. Alumina desteklerin üzerine ara katman olarak kullanılan saf PES katmanı, membran çözeltisinin destek gözenekleri içerisine girişini önlemiş, yüksek H₂/C_n seçicilik değerine sahip PES bazlı sürekli/hatasız üçlü karışık matris membranların destek üzerinde üretilmesini olanaklı kılmıştır. Bu çalışmada amaçlanan seçici saf PES membranların seramik destek üzerinde üretilmesidir. Bu amaçla PES konsantrasyonunun gözenekli destek üzerinde membran oluşumuna etkisi incelenmiştir. Seramik destek olarak makro gözenekli ticari alumina diskler kullanılmış ve çalışmada hazırlanan destekli membranların H₂/CH₄ ayırımında kullanımı araştırılmıştır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

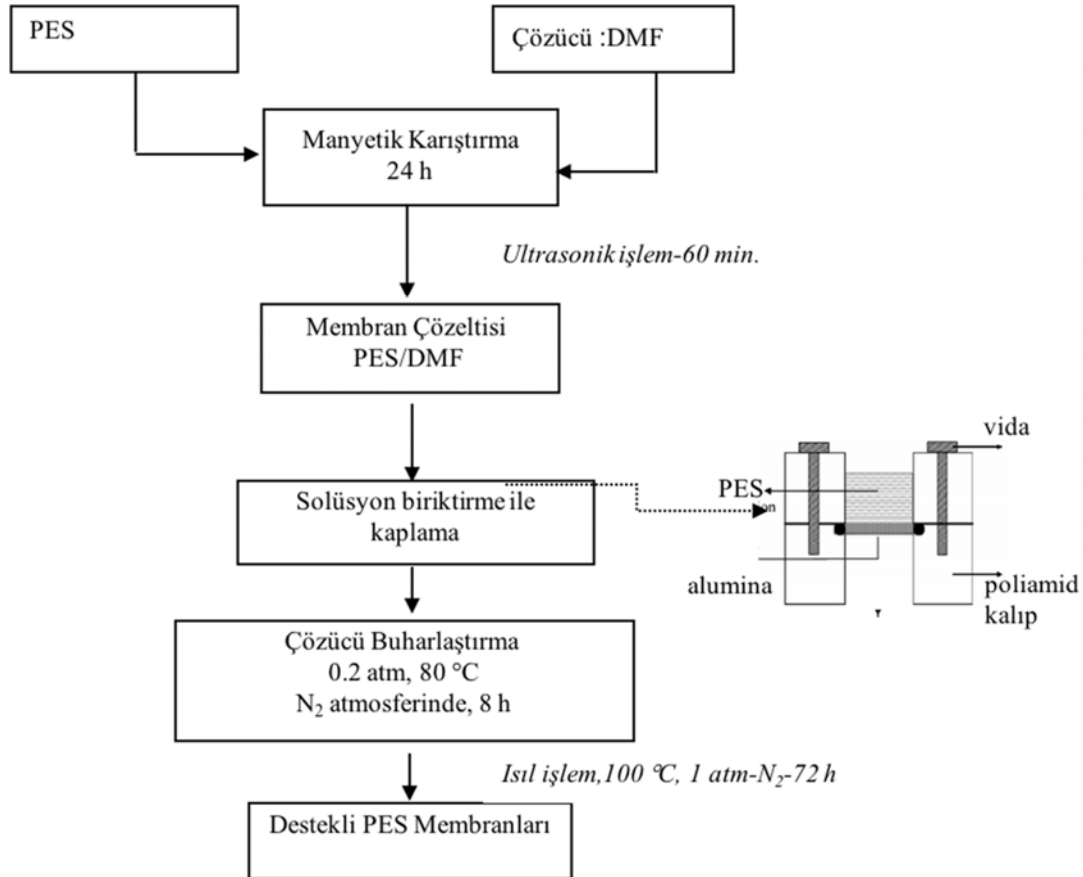
Destekli PES membranlar solüsyon biriktirme metodu kullanılarak çözücü-buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Membran hazırlama ana adımları;

- membran çözeltisinin hazırlanması,
- ince membran tabakanın destek üzerinde oluşturulması ve çözücünün buharlaştırılması,
- destekli membrana ısıl işlem uygulanması (tavlama) olarak sıralandırılabilir.

Membran çözeltisinin ve destekli PES membranların hazırlama metodu Şekil 1'de akım şeması halinde gösterilmiştir [14, 15]. Membranların hazırlanmasında ağırlıkça %1-%30 aralığında konsantrasyona sahip Dimetilformamid (DMF-Acros, $T_{K.N.} = 153$ °C) içerisinde PES (Polietersulfon, Radel A-100; MW=53000) membran çözeltileri kullanılmış olup, 24 saat süresince karışan çözeltilere 1 saat ultrasonik işlem (Branson 2510, 40 kHz) uygulanmıştır. Şekil 1'de detaylandırılmış olan solüsyon biriktirme metodunda özel tasarlanmış modül içerisine yerleştirilen α -Al₂O₃ disk şeklindeki destek (Inocermic, çap: 2 cm, kalınlık:1 mm) üzerine belirli miktarda (0,2 ml) membran çözeltisi uygulanarak membranlar hazırlanmıştır. Çözücü buharlaştırma işleminin polimerlerin camı geçiş sıcaklıklarından (T_g) düşük bir sıcaklıkta, 80°C-0,2 atm'de

azotlu ortamda, 8 saat süreyle yapılmıştır (Binder, VD53). Çözücü buharlaştırma işleminden sonra elde edilen membran filmlerinin daha kararlı bir hal almaları ve içlerinde kalan çözücülerin çıkması için 100°C, 1 atm'de azotlu ortamda 72 saat süreyle ısıl işlem yapılmıştır. İki katmanlı membranlarda her katman için tüm hazırlama aşamaları uygulanmış olup, ilk (ara) katman için %10 (M6, M8) ve %15 (M7) konsantrasyona sahip PES membran çözeltileri kullanılmıştır. Membran hazırlama koşulları ve membran kodları Tablo 1'de verilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan membran çözeltilerinin vizkositeleri (DV-III Brookfield, Ultra Rheometer) belirlenmiştir. Hazırlanan membranlar taramalı elektron mikroskobu (SEM, Jeol JSM-6400) ve XRD (XRD, Philips PW 1840) analizleriyle karakterize edilmiştir.

Hazırlanan membranların 35 °C'de CH₄ ve H₂ geçirgenlik değerleri sabit hacim ve değişken basınç metodu kullanılarak saptanmıştır. Besleme kısmı ve geçen kısım olmak üzere iki kısımdan oluşan sistem membran hücresi ile ayrılmaktadır. Besleme tarafında basınçlı gaz bulunurken (3 bar) geçen kısım ise gerekli potansiyel farkı sağlamak için vakumda bulunmaktadır. Besleme tarafından gelen basınçlı gaz membran hücresinden geçip, geçen kısım tarafında basınç artışına neden olmaktadır. Membrana ait tek gaz geçirgenlik (P_i) ve ideal seçicilik (α_{ij}) değerleri Eş. 1 ve Eş. 2'de verildiği gibi hesaplanmıştır [16].



Şekil 1. Destekli PES membranları hazırlama metodu (Flowchart for the preparation of supported PES based membranes)

Tablo 1. Destekli PES membran kodları ve hazırlanma koşulları (Supported PES membrane codes and synthesis parametres).

Membran Kodu	Katman Sayısı	1.Katman PES Konsantrasyonu % (ağırlık/hacim)	2.Katman PES Konsantrasyonu % (ağırlık/hacim)
M1	1	1	-
M2	1	2,5	-
M3	1	10	-
M4	1	15	-
M5	1	20	-
M6	2	10	15
M7	2	15	15
M8	2	10	10

$$P(\text{Barrer}) = \frac{v_{STP} \cdot \delta}{\Delta p \cdot A} \quad (1)$$

Burada, v_{STP} , hacimsel akış hızı ($\text{cm}^3/\text{s STP}$); δ , membran kalınlığı (cm); Δp , transmembran basınç farkı (cmHg); A membran alanı (cm^2). $1\text{Barrer} = 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Membranlarda yüksek akı membran kalınlığı ile kontrol edilirken, seçicilik mikro-yapı ve ideal olmayan hatalar ile kontrol edilmektedir. Destekli membranların performansı/ayırma yeteneği membran/destek kompozitinin mikroyapısına büyük oranda bağlıdır. Hatasız, ince membran katmanının tasarımı gözenek boyutu ve dağılımı, gözenek fazının miktarı gibi destek mikro-yapısına bağlı olmakla birlikte membran solüsyonunun konsantrasyonu ve vizkositesi membran film oluşumuna ve kalınlığına büyük oranda etki etmektedir. Düşük konsantrasyon ince filmlerin oluşmasına neden olurken, konsantrasyonun artması film kalınlığını arttırmaktadır. Çok kalın film tabakası geçirgenliğin azalmasına neden olurken membran yüzeyinde ısı işlem esnasında çatlakların oluşumuna da neden olabilir. Ancak konsantrasyonun azalması ile solüsyon akıcılığının artması destek gözeneklerinin içine solüsyonun girerek destek üzerinde katman oluşumunu önlediği saptanmıştır. Eş. 3'te verilmiş olan Einstein-Viskozite denkleminde göre PES zincirlerinin çözücü içerisinde (DMF) hidrodinamik çapı 1,1 nm olarak hesaplanmıştır.

$$[\eta]M = \varphi (6)^{1/2} R_g \quad (3)$$

φ (sabit) : $2,8 \times 10^{21}$

R_g : Polimer zincir yarıçapı

η : İntersik viskozite

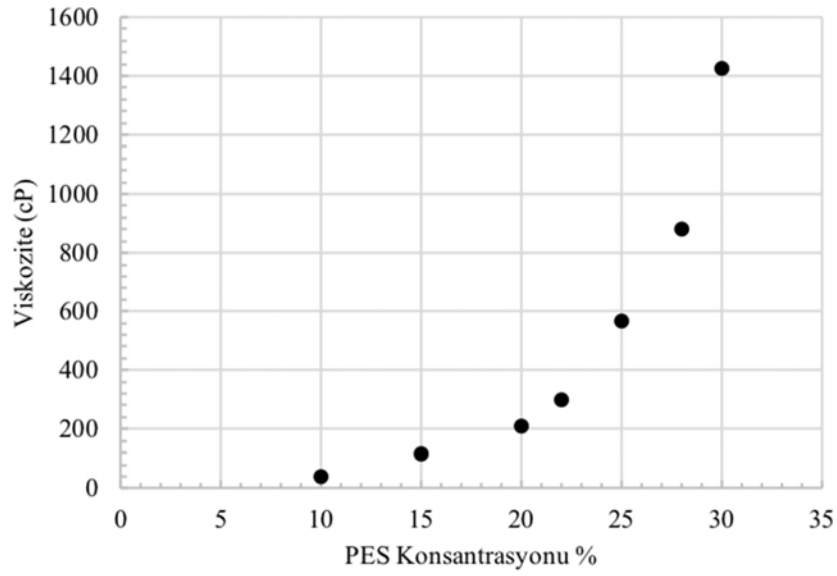
M : Polimer moleküler ağırlığı

Bu nedenle, membran çözeltisinin vizkositesi solüsyonun yaklaşık 200 nm olan destek gözenekleri içerisine sızmasını önlemek amacıyla iyi kontrol edilmelidir [17]. PDMS membran çözeltisinin alumina destek gözeneklerinin

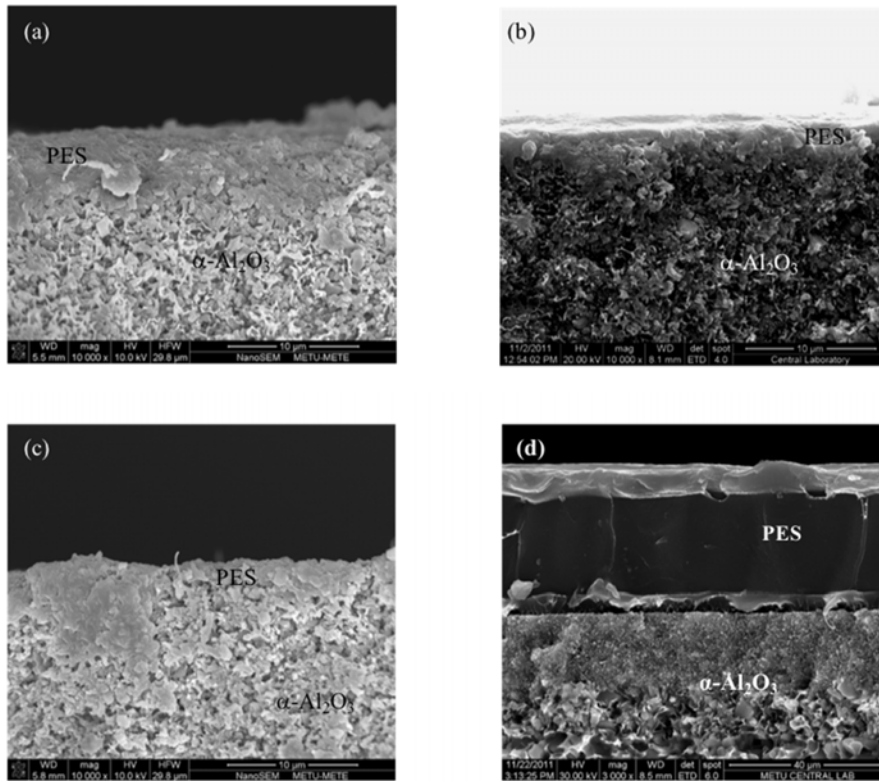
içerisine sızması solüsyon viskozitesi artırılarak önlenmiştir [18]. Ayrıca polimer zincirlerinin alumina yüzeyinde paketlenme davranışlarının solüsyon viskozitesi ile doğrudan ilişkili olduğu rapor edilmiştir [16]. Kovuklu elyaf seramik destekler üzerinde daldırma metodu ile hazırlanan PEBA membran kalınlığı kaplama solüsyonunun viskozitesi ile 2 ve 5 μm aralığında kontrol edilmiştir [19].

PES konsantrasyonuna bağlı viskozite değerleri Şekil 2'de verilmiştir. Konsantrasyonun %10 oranından %20 oranına değişmesi viskozitenin iki kat artmasına neden olurken %30 oranında PES içeren membran çözeltisinin viskozite değeri yaklaşık 15 kat artmıştır. Viskozite değerinin aniden artmaya başladığı konsantrasyon yaklaşık %20 olarak belirlenmiş ve bu konsantrasyon hatasız tek katlı membranların hazırlanabilmesi için membran çözelti konsantrasyonu olarak öngörülmüştür.

Solüsyon biriktirme metodu ile hazırlanan destekli membranlarda membran çözeltisi konsantrasyon, viskozite ve miktarı membran kalınlığını ve hatasız membran oluşumunun doğrudan etkilemektedir [20]. Şekil 3'de farklı konsantrasyonlu membran çözeltileri kullanılarak (%2,5-%25 (ağırlık/hacim)) hazırlanan tek katmanlı membranlara ait kesit taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Membran çözelti konsantrasyonu %2,5 oranında olduğunda destek üzerinde sürekli membran katmanı oluşmazken, konsantrasyonun %15'e çıkarılmasıyla alumina yüzeyi ince PES katmanı ile kaplanmıştır. Ancak membran çözeltisinin destek gözeneklerinin içine girdiği saptanmıştır. Alumina desteğin gözenek boyutu (200 nm) PES zincirlerinin sarmal boyutundan çok daha fazla olduğu için gözeneklerin içerisine akarak üst yüzeyde membran katmanını özellikle düşük konsantrasyonlarda oluşturamamaktadır. Membran çözelti konsantrasyonu %25 olduğunda yaklaşık 35 μm kalınlığında homojen PES katmanı alumina üzerinde oluşmuştur (Şekil 3.d). SEM görüntülerinden elde edilmiş olan bilgiler PES konsantrasyonunun %25 oranına artmasıyla destek üzerinde sıkı membran oluşumunun gerçekleştiği ve ancak bu konsantrasyonda membran kalınlığının arttığını göstermiştir. Membran kalınlığının düşürülmesi için düşük konsantrasyona sahip membran çözeltilerinin ara katman membran çözeltisi olarak kullanılması uygun bulunmuştur. Böylelikle çok ince olan ara katman PES solüsyonunun destek



Şekil 2. PES Membran solüsyonu viskozite değerlerinin PES konsantrasyonu ile değişimi
(The change in membrane solution viscosities with PES concentration)



Şekil 3. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan tek katmanlı destekli PES membranların elektron mikroskobu görüntüleri a) 2,5% (w/v) b) 10% (w/v) c) 15% (w/v) d) 25% (w/v) (SEM micrographs of 1-layered supported PES membranes prepared by different membrane solution concentration (a) 2.5% (w/v), (b) 10% (w/v), (c) 15% (w/v), (d) 25% (w/v))

gözenekleri içerisine girmesine engel olarak daha düşük konsantrasyonlarda daha ince membranların hazırlanmasına izin verecektir. Destek üzerinde sıkı membran oluşumu tahribatsız bir yöntem olan XRD desenleri kullanılarak tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bu yöntem ayrıca membran

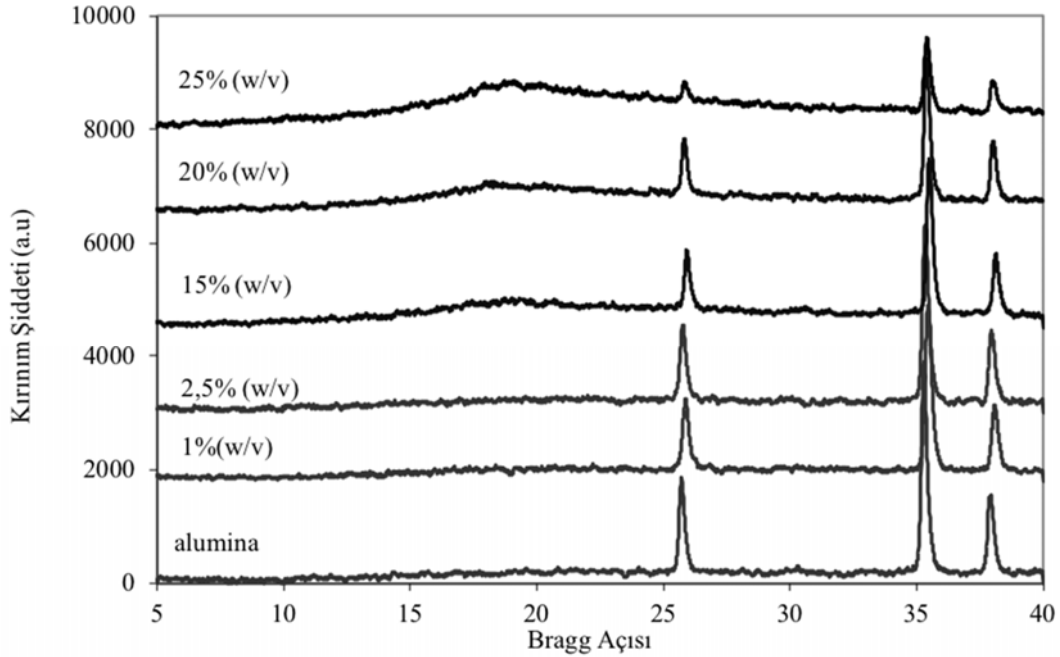
kalınlığı hakkında yarı-kantitatif bir değer verirken belli bir bölge için sonuç veren SEM analizine göre üstünlük sağlamaktadır. Farklı çözeltilerde hazırlanan destekli PES membranlara ve α -alumina desteğe ait XRD desenleri Şekil 4'de verilmiştir. Membran çözelti konsantrasyonu arttıkça

destek α -alumina piklerinin şiddeti azalmaktadır (Bragg açıları, $2\theta=26^\circ$, 35° ve 38° [ICDD Referans Desen No:00-005-0712]) [21]. Membran çözeltisi konsantrasyonu %1'den %25'e arttığında alumina pik şiddetlerinin büyük oranda düşüşü tek katmanlı homojen PES sıkı membran oluşumu ve membranın kalınlığının artışı ile ilişkilendirilebilir. Membran çözelti konsantrasyonu %15 ve daha yüksek olduğunda polimere ait amorf yapı $2\theta = 18^\circ$ 'de gözlemlenen geniş pik ile desteklenmektedir. Daha düşük konsantrasyonlarda bu pikin gözlemlenmemesi sıkı membran katmanının devamlı bir şekilde oluşmadığının, destek gözenekleri içerisine sızdığının göstergesi olabilir. Bu sonuçlar taramalı elektron mikroskobu sonuçları ile uyumlu bulunmuştur. PES konsantrasyonu ile α -alumina piklerinin şiddetindeki değişim XRD desenleri kullanılarak hesaplanmış olup Şekil 5'de verilmiştir. Tanımlanan $I_{\text{membran}}/I_{\text{alumina}}$ oranı, Bragg açıları 26° , 35° ve 38° 'de membranlara ait kırınım şiddetlerinin toplamının, aynı açılarda Şekil 4'de XRD deseni verilmiş olan α -alumina desteğe ait kırınım şiddetleri toplamına oranlanarak hesaplanmıştır. Membran çözelti konsantrasyonu attıkça $I_{\text{membran}}/I_{\text{alumina}}$ oranı azalmaktadır.

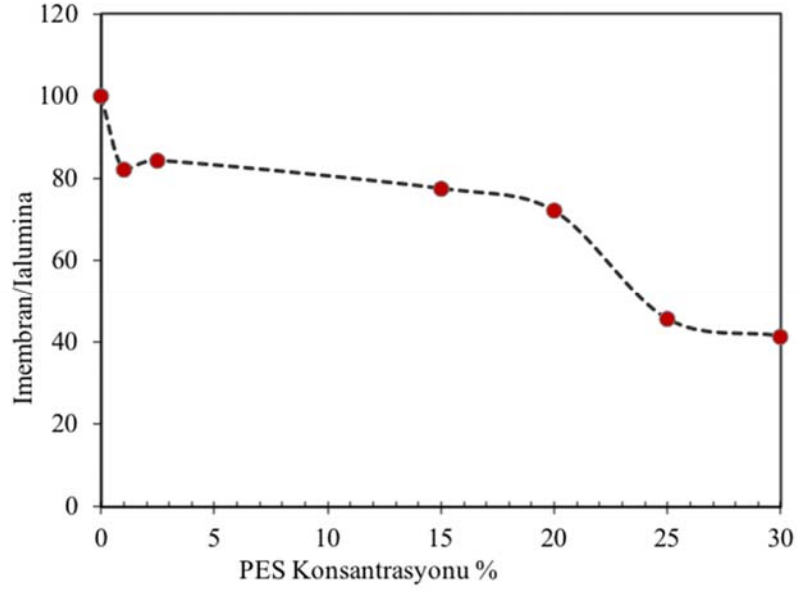
Hazırlanan destekli PES membranların H_2 geçirgenlik ve H_2/CH_4 ideal seçicilik değerleri Tablo 2'de ve PES membranların H_2/CH_4 gaz çifti için Robeson üst sınırı, desteksiz PES membran ile birlikte performans karşılaştırılması Şekil 6'da verilmiştir [15, 22]. Robeson üst sınırı doğrusu, çok sayıda polimerik membranlar için farklı gaz karışımlarının literatür geçirgenlik/seçicilik ilişkisini

gösteren grafiklerde Robeson tarafından empirik olarak belirlenen seçicilik-geçirgenlik sınır çizgisidir [22, 23]. Membran performansını gösteren üst sınır doğrusuna göre geçirgenlik artarken seçicilik azalmaktadır

Destek ve membran geçirgenlik değerleri ayrıca membran kalınlığına bölünerek (P/δ) mol/m²sPa olarak hesaplanmış ve Tablo 2'de verilmiştir. Gözenekli alumina destek H_2/CH_4 seçicilik ve geçirgenlik değerleri sırasıyla 1,7 ve $6,3 \times 10^{-5}$ mol/(m²sPa)'dır. Tek katmanlı ve düşük konsantrasyonda membran çözeltisiyle hazırlanan membranlar çok yüksek geçirgenlik değerine sahip olup H_2/CH_4 ideal seçicilik değerleri Knudsen seçicilik değerine çok yakın olarak saptanmıştır (2,8). Knudsen seçicilik değeri ($\alpha_{A/B} = (M_B/M_A)^{0,5}$), gaz moleküllerinin moleküler ağırlıkların kare kökü ile ters orantılıdır. Çok düşük seçicilik ve yüksek geçirgenlik değerleri membran katmanının polimer seramik arayüzeyi hataları ve destek gözenekleri içerisine sızan membran çözeltisi nedeniyle oluşmadığının göstergesi olabilir. Daha yüksek konsantrasyonlarda hazırlanan membranlarda ideal seçicilik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. En yüksek H_2/CH_4 seçicilik değeri %20 PES konsantrasyonu ile hazırlanan tek katmanlı membran (M5) için 73 olarak bulunmuş fakat geçirgenlik değeri diğer membranlarla karşılaştırıldığında kalınlığın artması nedeniyle düşmüştür (3,5 Barrer). Bir önceki çalışmamızda farklı zamanlarda aynı koşullarda üretilen (% 20 PES konsantrasyonu) tek katmanlı destekli membranın H_2/CH_4 seçicilik değeri 41, H_2 geçirgenlik değeri 24,5 Barrer olarak rapor edilmiştir [14]. Destekli üretilen membranlarda membran performansını belirleyen en önemli etkenlerden



Şekil 4. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan destekli PES membranların XRD desenleri (XRD patterns of supported PES based membranes)



Şekil 5. I_{membran}/I_{alumina} oranının PES konsantrasyonu ile değişimi (The change in I_{membran}/I_{alumina} ratio with PES concentration)

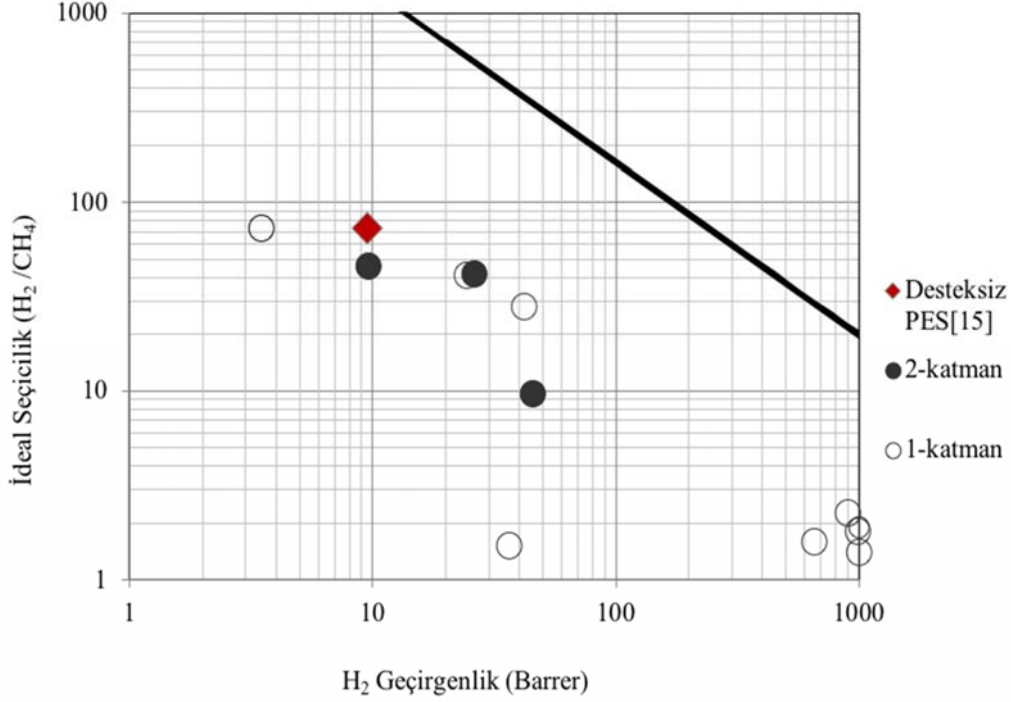
Tablo 2. Destekli PES membranların H₂ geçirgenlik ve H₂/CH₄ ideal seçicilik değerleri (H₂ permeabilities and H₂/CH₄ ideal selectivities of PES based supported membranes)

Membran Kodu	Katman Sayısı	H ₂ Geçirgenlik (mol/m ² sPa)	H ₂ Geçirgenlik (Barrer)	H ₂ /CH ₄ İdeal Seçicilik
Destek	-	7,70x10 ⁻⁵	-	1,7
M1	1	3,30x10 ⁻⁷	990	1,82
M2	1	3,35x10 ⁻⁷	1000	1,88
M3	1	2,20x10 ⁻⁷	654	1,6
M4	1	1,20x10 ⁻⁸	36,5	1,52
M5	1	1,20x10 ⁻¹¹	3,5	73
M6	2	8,75x10 ⁻¹¹	26,1	41,7
M7	2	3,25x10 ⁻¹¹	9,7	46
M8	2	1,50x10 ⁻¹⁰	45,7	9,6

biri destek ve membran malzemesi arasındaki güçlü etkileşimdir. Destek malzemesi yüzey ve gözenek yapı özelliklerinin az da olsa değişimi destek/polimer arayüzey hatalarına neden olabilir, bu nedenle destek malzemesinin özelliklerinin homojen olması önemlidir. Membran performans farklılığı, gözenekli destek yapının hatasız membran oluşumunda belirleyici olduğunu göstermiştir. Karmaşık morfolojileri nedeniyle seramik destekli membranların tekrarlanabilir özellikte üretimi önemli olup, geliştirilmesi için literatür ve grubumuzda yoğun bir çaba bulunmaktadır.

Membran destek gözenekleri içerisine membran çözeltisinin süzülmesini önlemek amacıyla destek üzerinde kullanılan ara katman membran performansında ciddi olarak artışa neden olmuştur. M6 membrani iki katman polimer ile kaplı olup, birinci katman %10 konsantrasyona sahip çözeltiden, ikinci katman ise %15 PES konsantrasyonuna sahip olan çözeltiden hazırlanmıştır. Elde edilen membranın geçirgenliği 26,1 Barrer ve H₂/CH₄ seçicilik değeri ise

41,7'dir. %10 konsantrasyona sahip membran çözeltisiyle hazırlanan tek katmanlı membranda (M3) H₂ geçirgenlik değeri destek ile hemen hemen aynı olarak bulunurken ikinci katmanın (%15 PES konsantrasyonu) uygulanmasıyla membran hatalarından kaynaklanan akış engellenmiş, geçirgenlik değerinde 654 Barrer'den 26 Barrer'e yaklaşık 25 kat azalma gözlenmiştir. Bu da seçicilik değerinin yaklaşık 25 kat artmasına neden olmuş ve H₂/CH₄ seçicilik değerleri 41,7 olarak bulunmuştur (M6). İki katmanlı membranlarda (M6, M7, M8) ara katmanın uygulanması ile ayrıca tek katmanlı seçici membran geçirgenlik değerlerinde en az 3 kat artış sağlanmıştır. İki katmanlı her iki katmanı %10 PES konsantrasyonu içeren membran çözeltisi ile hazırlanan membran yüksek geçirgenlik gösterirken H₂/CH₄ seçicilik değeri en düşük olarak bulunmuştur. İkinci katman PES konsantrasyonunun %15 olduğu (M6 ve M7) membranlarda yaklaşık olarak benzer H₂/CH₄ seçicilik değerleri elde edilmesine rağmen (42 ve 46) ara katman konsantrasyonunun %10'dan %15'e çıkarılmasıyla geçirgenlik değeri 26 Barrer'den 10 Barrer'e düşmüştür. Bu çalışma



Şekil 6. Destekli PES membranların H_2/CH_4 gaz çifti için Robeson eğrisi üzerinde karşılaştırılması [15, 22]
(The comparison of H_2/CH_4 selectivities on Robeson plot)

kapsamında hazırladığımız destekli membranlarda elde edilen H_2/CH_4 seçicilik ve H_2 geçirgenlik değerleri literatürde hazırlanmış desteksiz PES membranların H_2-CH_4 ayırımı performans değerleri ile uyumludur [15, 24].

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışma kapsamında literatürde ilk defa PES konsantrasyonun destekli membran oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Farklı kalınlıklardaki PES membranlar alümina destek üzerinde kolay ve ucuz bir teknik olan solüsyon-biriktirme metodu ile hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların kalınlıkları 1-35 μm aralığında olup ince membranların H_2/CH_4 ayırımı performansları destek malzemesi ile aynı bulunmuştur. Alumina desteklerin üzerine ara katman olarak kullanılan saf PES, membran çözeltisinin destek gözenekleri içerisine girişini önlemiş sürekli/hatasız PES membranların destek üzerinde hazırlanmasını olanaklı kılmıştır. Karmaşık morfolojiye sahip seramik destekli membranların destek/polimer ara yüzey hataları, ara katmanın kullanımı iyileştirilmiş ve membran yapısında hata oluşumu kısıtlanabilmiştir. En yüksek H_2/CH_4 seçicilik değeri %20 PES konsantrasyonu ile hazırlanan membran için 73 olarak bulunmuş ve bu değer literatürde desteksiz olarak üretilen membranlar ile karşılaştırılabilir ölçüdedir. Bu çalışma, seramik destek üzerine uygulanan ara katman ve membran formülasyonunda kullanılan polimer konsantrasyonu ile yüksek H_2/CH_4 seçiciliğine sahip membranların üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir. Daha yüksek akıların elde edilebilmesi nedeniyle çalışmanın bundan sonraki adımında

membran kalınlığının düşürülmesi yönünde çalışmaların yapılması önerilmektedir. Bu amaçla daha düşük gözenek boyutuna sahip destek malzemelerinin kullanımı öngörülmüştür.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma BİDEB-2218 kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Bredesen R., Jordal K., Bolland O., High-temperature Membranes in Power Generation with CO_2 Capture, *Chem. Eng. Process.*, 43, 1129–1158, 2004.
2. Shaoa L., Low B., Chung T.S., Greenberg A.R., Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future, *J. Membr. Sci.*, 327, 18–31, 2009.
3. Baker R.W., Future directions of membranes gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1393–1411, 2002.
4. Qui S., Xue M., Zhu G., Metal–organic framework membranes: from synthesis to separation application, *Chem. Soc. Rev.* 43, 6116–6140, 2014.
5. Rangnekar N., Mittal N., Elyassi B., Caro J., Tsapatsis M., Zeolite membranes – a review and comparison with MOFs, *Chem. Soc. Rev.*, 44, 7128–7154, 2015.
6. Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J., Ultrapermeable reverse-selective nanocomposite membranes, *Science*, 31, 639–642, 2006.

7. Freeman B.D., Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, 32, 375-381, 1999.
8. Lin Y.S., Duke M.C., Recent progress in polycrystalline zeolite membrane research, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2 (2), 209-2016, 2013.
9. Rezac M.E., Koros W.J., Preparation of polymer-ceramic composite membranes with thin defect-free separation layer, *J. App. Polym. Sci.*, 46, 1927-1938, 1992.
10. Peters T. A., Benes N. E., Keurentjes Jos T.F., Hybrid ceramic-supported thin PVA pervaporation membranes: Long-term performance and thermal stability in the dehydration of alcohols, *J. Membr. Sci.* 311, 7–11, 2008.
11. Dong Z., Liu G., Liu S., Liu Z., Jin W., High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery, *J. Membr. Sci.* 450, 38–47, 2014.
12. Wei W., Xia S., Liu G., Dong X., Xu N., Effects of polydimethylsiloxane (PDMS) molecular weight on performance of PDMS/ceramic composite membranes, *J. Membr. Sci.* 375, 334–344, 2011.
13. Mannan H.A., Mukhtar H., Shaharun M.S., Othman M.R., Murugesan T., Polysulfone/poly(ether sulfone) blended membranes for CO₂ separation *J. App. Polym. Sci.* 133 (5), 42946-42954, 2016.
14. Topuz B., Yılmaz L., Kalıpçılar H., Development of alumina supported ternary mixed matrix membranes for separation of H₂/light-alkane mixtures, *J. Membr. Sci.* 415-416, 725-733, 2012.
15. Çakal U., Natural gas purification by zeolite filled polyethersulfone based mixed matrix membranes, Master Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1999.
16. Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., Gas sorption, diffusion and permeation in poly(dimethylsiloxane), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 38 (3), 415-434, 2000.
17. Wei W., Xia S., Liu G., Gu X., Jin W., Xu N., Interfacial adhesion between polymer separation layer and ceramic support for composite membrane, *AIChE Journal*, 56 (6) 1584-1592, 2010.
18. Dutczak S.M., Luiten-Olieman M.W.J., Zwijnenberg H.J., Bolhuis-Versteeg L.A.M., Winnubst L., Hempenius M.A., Benes N.E., Wessling M., Stamatialis D., Composite capillary membrane for solvent resistant nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, 372 (1-2), 182-190, 2011.
19. Li Y., Shen J., Guan K., Liu G., Zhou H., Jin W., PEBA/ceramic hollow fiber composite membrane for high-efficiency recovery of bio-butanol via pervaporation, *J. Membr. Sci.* 510, 338-347, 2016.
20. Wang N., Wu T., Wang L., Li X., Zhao C., Li J., Ji S., Hyperbranched polymer composite membrane using water as solvent for separating aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures, *Sep. Purif. Technol.*, 179, 225-235, 2017.
21. Chauruka S.R., Hassanpour A., Brydson R., Roberts K.J., Ghadiri M., Stiit H., Effect of mill type on the size reduction and phase transformation of gamma alumina, *Chem. Eng. Sci.*, 134, 774-783, 2015.
22. Robeson L.M., The upper bond revisited, *J. Membr. Sci.*, 320, 390-400, 2008.
23. Robeson L.M., Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Membr. Sci.*, 62, 165-185, 1991.
24. Oral E.E., Yılmaz L., Kalıpçılar H., Effect of gas permeation temperature and annealing procedure on the performance of binary and ternary mixed matrix membranes of polyethersulfone, SAPO-34, and 2-hydroxy-5-methyl aniline, *J. App. Polym. Sci.*, 131 (17), 40679-40686, 2014.