



Yakıt biyokatki maddesi ve yeşil solvent metilalin UiO-66 katkılı PEI nanokompozit membran kullanılarak pervaporasyon prosesi ile saflaştırılması

Purification of fuel bioadditive and green solvent methylal by pervaporation process using UiO-66 doped PEI nanocomposite membrane

Derya Ünlü^{1,*} 

¹ Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, metilal/metanol ikili karışımlarının pervaporasyon prosesi ile saflaştırılması için UiO-66 katkılı PEI nanokompozit membranlar hazırlanmıştır. Membranlar, Taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Termogravimetrik analiz (TGA) ile karakterize edilmiştir. Pervaporasyon testleri farklı operasyon sıcaklıklarında, besleme metanol konsantrasyonunda, UiO-66 yükleme oranında ve membran kalınlığında gerçekleştirilmiştir. Optimum çalışma koşulları 30°C çalışma sıcaklığı, ağırlıkça %6 besleme metanol konsantrasyonu, ağırlıkça %0.5 UiO-66 katkılı PEI nanokompozit membran ve 50 µm membran kalınlığı olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında akı ve metanol seçicilik değerleri sırasıyla 1.48 kg/m².h ve 80126 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, pervaporasyon işlemi ile yüksek saflıkta metilal yakıt biyokatki maddesi ve yeşil solvent elde edilebileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Metilal, Nanokompozit membran, UiO-66, Pervaporasyon

1 Giriş

Biyoyakıtlar ve yakıt biyokatki maddeleri; çevre dostu olmaları, ülkelerin enerji kaynaklarını çeşitlendirmeleri ve enerjide dışa bağımlılığı azaltmaları nedeniyle stratejik öneme sahip sürdürülebilir yakıt malzemeleridir. Metilal, asit katalizörü varlığında formaldehit ile metanolün reaksiyonu sonucu elde edilen önemli bir yakıt biyokatki maddesidir. Dizel ve biyodizel ile % 100 karışabilen metilal, yakıtın yanma özelliklerini ve emisyon seviyelerini önemli ölçüde iyileştirerek, çevreye zararlı emisyon salınımının azalmasını sağlar [1-3]. Metilal ayrıca yüksek çözücü gücü, oldukça düşük viskozitesi, yüksek buharlaşma hızı gibi özelliklerinden dolayı endüstride yeşil solvent olarak kullanılmaktadır [4].

Metilal üretimi sırasında yan ürün olarak su elde edilirken, karışımda reaksiyona girmemiş metanolün de varlığı söz konusudur. Metilal ve metanol ağırlıkça %94.06 oranında metilal içeren karışımda atmosferik basınç altında azeotrop karışım oluşturmaktadır [1]. Geleneksel ayırma yöntemleri ile bu azeotrop karışımları ayırmak oldukça güçtür. Literatürde pervaporasyon, reaktif distilasyon ve

Abstract

In this study, UiO-66 doped PEI nanocomposite membranes were prepared for the purification of methylal/methanol binary mixtures by pervaporation process. Membranes were characterized by Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric analysis (TGA). Pervaporation tests were performed at different operation temperature, feed methanol concentration, UiO-66 loading ratio and membrane thickness. The optimum operation conditions were determined as 30°C of operation temperature, 6 wt. % of feed methanol concentration, 0.5 wt. % doped PEI membrane and 50 µm of membrane thickness. Under these conditions, flux and methanol selectivity values were 1.48 kg/m².h and 80126, respectively. The obtained results show that high purity methylal fuel bioadditive and green solvent can be acquired by pervaporation process.

Keywords: Methylal, Nanocomposite membrane, UiO-66, Pervaporation

ekstraktif distilasyon gibi ayırma proseslerinin metilal/metanol karışımlarını ayırmak için kullanıldığı görülmüştür. Carretier ve arkadaşları pervaporasyon ile metilal/su, metilal/metanol ve metilal/metanol/su gibi ikili ve üçlü karışımları ayırmayı denemiş ve %99.5 saflıkta metilal elde etmişlerdir. Ancak ticari membranların kullanıldığı bu çalışmada membranların aktif tabakasının zamanla zarar görüp bozunmasına bağlı olarak uzun süreli ve tekrar kullanım mümkün olmamıştır. Ayrıca ticari membran kullanımı ekonomik bir proses olan pervaporasyonun maliyetini arttırmaktadır [4]. Liu ve arkadaşları katalitik distilasyon ile ekstraktif distilasyonu tek bir kolonda birleştirerek metilal üretimini incelemişlerdir. Farklı operasyon parametrelerinin de incelendiği proseste metilal saflığı %98.7 olarak elde edilmiştir. Wang ve arkadaşları da metilal/metanolü ekstraktif distilasyon ile ayırmışlar ve yüksek saflıkta metilal elde etmişlerdir. Ekstraktif distilasyonda sürükleyici kimyasal adı altında ilave bir solvent kullanılarak metilalin metanole uçuculuğu artırılır. Metilal/metanol karışımlarını ayırmak için kullanılan en yaygın solvent dimetilformamiddir. Wang ve arkadaşları

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: derya.unlu@btu.edu.tr (D. Ünlü)

Geliş / Received: 21.09.2022 Kabul / Accepted: 18.11.2022 Yayınlanma / Published: 15.01.2023

doi: 10.28948/ngumuh.1178087

gibi literatürdeki diğer ekstraktif distilasyon uygulamalarında da dimetilformamid sürükleyici kimyasal olarak kullanılmaktadır. Dimetilformamid güçlü bir karaciğer toksinidir. Deri yoluyla emilmektedir ve cilt problemlerine neden olduğu bilinmektedir. İlave kimyasal kullanımı gerektirmesi, aynı zamanda sürükleyici kimyasal olarak kullanılan bu solventin çevre ve insan sağlığına zararlı olması ekstraktif distilasyon prosesinin önemli dezavantajlarıdır [3]. Zhang ve arkadaşları ise katalitik distilasyon kullanarak hem metilalin sentezini hem de saflaştırma işlemini gerçekleştirmişlerdir. İşlem sonucunda %92.1 saflıkta metilal elde etmişlerdir [5]. Kullanılan tüm bu prosesler çevreye zararlı ilave kimyasal gerektiren, atık üreten, yoğun enerji tüketen, yüksek maliyetli proseslerdir. Bu çalışmada kullanılan pervaporasyon prosesi ise düşük enerji tüketimi ve maliyeti, ilave kimyasal gerektirmemesi gibi özelliklerinden dolayı geleneksel ayırma proseslerine önemli bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır.

Pervaporasyon, sıvı-sıvı karışımları ayırmak için seçici geçirgen membranların kullanıldığı membran destekli bir ayırma prosesidir. İtici güç kimyasal potansiyel farkıdır. Bu proseste, membranın ilgisine göre besleme karışımındaki bileşenlerden biri membranın yüzeyinde çözünür, çözünen madde membran boyunca difüze olur. Bu bileşene “geçen akım” adı verilir. Çözünemeyen madde ise ‘kalan akımı’ oluşturmaktadır. Membran çıkışında uygulanan vakum basıncı, atmosferik basınçtaki besleme karışımının buhar basıncından düşük olduğundan dolayı sıvı madde membranı buhar olarak terk eder. Buharlaşan akım kaparlarda yoğunlaştırılarak tekrar sıvı olarak elde edilir. Membrandaki bu taşınım çözünme difüzyon mekanizması olarak adlandırılır. Bu proses ekonomik, enerji ve çevre dostudur [6-7].

Pervaporasyon prosesinde taşınım, beslemedeki bileşenler ve membran arasındaki etkileşim temellidir. Başarılı bir ayırma performansı elde etmek için doğru membran malzemesi seçimi oldukça önemlidir [8]. Ayırma için polimerik malzeme seçiminde üç önemli faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar; yüksek kimyasal direnç, sorpsiyon kapasitesi ve polimerik filmin mekanik dayanımıdır. İyi bir ayırma performansı elde etmek için istenilen özellikte membranların hazırlanması oldukça önemlidir [9]. Bu projede metilalin saflaştırılması amaçlandığından metilal ile karışım halinde bulunan bileşenler olan metanolün giderimi hedeflenmektedir. Bu sebeple metanole seçici özellikte olan Polieterimid (PEI) polimeri kullanılarak hazırlanan membranlar ile çalışılacaktır.

Polieterimid (PEI) ise yüksek camsı geçiş sıcaklığı (216°C) nedeniyle plastik deformasyona uğramadan yüksek basınç ve sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılabilir. Ayrıca yüksek ısı, kimyasal, mekanik kararlılığı ve ekonomik olması dolayısıyla polimerik membran malzemeleri arasında yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [10].

Polimerik membranların üretimi kolaydır ve diğer membran türlerine göre nispeten daha ucuzdur. Ancak polimerik membranlar şişme özelliği gösterirler ve genel anlamda polimerik membranların geçirgenlik değerleri,

seçicilik ile ters orantılı olarak değişmektedir. Bu nedenle, yüksek geçirgenliğe sahip membranlar istenen seçicilik değerlerine ulaşamamaktadır. Ayrıca kimyasallara ve sıcaklığa karşı sınırlı direnç gösterirler. Bu nedenle, bu sorunların üstesinden gelmek için, yeni tip organik-inorganik kompozit membranlar geliştirilmiştir. Bu membranlarda zeolitler, gözenekli moleküler elekler, karbon nanotüpler ve silisler gibi birçok katkı maddesi kullanılabilir. Ancak hem organik hem de inorganik yapılara sahip olduklarından dolayı, polimerlerle etkileşimleri daha iyi olacağı öngörülen metal organik kafes yapıların katkı maddesi olarak kullanımı oldukça popülerdir. Bu çalışmada da PEI membrana metanole seçici özellikte UiO-66 metal organik kafes yapı ilave edilerek ayırma performansının iyileştirilmesi amaçlanmıştır.

UiO-66, yüksek gözeneklilik, mükemmel kimyasal ve termal dayanım ve ayarlanabilir kimyasal özellikler gibi membranda kullanılabilir özelliklere sahiptir [11-12].

Bu çalışmada sentezlenen UiO-66 katkılı PEI nanokompozit membran yakıt biyokatki maddesi ve yeşil solvent metilalin pervaporatif saflaştırılmasında kullanılmıştır. Hazırlanan nanokompozit membranda polimer ile katkı maddesinin uyumluluğu SEM analizi ile görüntülenmiştir. Membranın kimyasal bağ yapısı FTIR ile termal dayanımı TGA ile belirlenmiştir. UiO-66 katkı miktarının, besleme metanol konsantrasyonunun, operasyon sıcaklığının ve membran kalınlığının ayırma performansına etkisi incelenerek optimum operasyon koşulları belirlenmiştir.

2 Materyal ve metot

2.1 Malzemeler

Membran hazırlamada kullanılan polimer PEI (Eriyik Akış İndisi: 9 g/10 dak, 337°C/6.6 kg) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çözücü N-Metil-2-Pirolidon Carlo Erba'dan satın alınmıştır. UiO-66 sentezinde kullanılan tereftalik asit, asetik asit ve dimetil formamid Sigma Aldrich'ten zirkonyum klorid ise abcrGmbH firmasından tedarik edilmiştir. Ayırmada kullanılacak olan metilal Acros'tan, metanol ise Merck'ten temin edilmiştir.

2.2 UiO-66 sentezi

Ağırlıkça %0.375 tereftalik asit ve ağırlıkça %0.535 Zirkonyum (IV) klorür, ağırlıkça %2 asetik asit içeren 30 mL dimetil formamid (DMF) içerisine ilave edilerek oda sıcaklığında homojen karışım elde edene kadar karıştırılmıştır. Karışım ardından teflon hidrotermal reaktöre alınarak 120°C'de 24 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutulduktan sonra UiO-66 parçacıkları santrifüj ile ayrılmış ve saflaştırmak için birkaç kez DMF ile yıkanmıştır. Ardından 80°C'de 48 saat kurumaya bırakılmıştır [11].

2.3 UiO-66 katkılı PEI nanokompozit membran sentezi

Ağırlıkça %15 PEI polimeri, N-Metil-2-Pirolidon (NMP) solventi içerisinde 90°C'de homojen bir polimerik membran çözeltisi elde edilinceye kadar oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra içerisine ağırlıkça %0.125, %0.25, %0.5 ve %0.75 oranlarında UiO-66 eklenerek

karıştırılmıştır. Ardından cam yüzeye dökülerek 90°C'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır [13-14].

2.4 Nanokompozit membran karakterizasyonu

Polimerik ve nanokompozit membranların karakterizasyonu SEM, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), kullanılarak yapılmıştır. Membran yüzeyinde bulunan katkıların morfolojik yapısı SEM (Carl Zeiss/Gemini 300) ile analiz edilmiştir. Katkılı ve saf membranların bağ yapılarındaki fark FTIR (PerkinElmer, Spectrum Two) ile belirlenmiştir. Membranların ısı kararlılıkları ve ısı davranışları TGA (TA Instruments, SDT650) kullanılarak incelenmiştir.

2.5 Pervaporasyon prosesi ile metilalin saflaştırılması

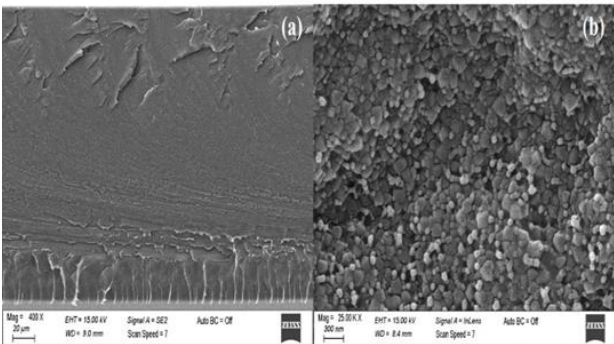
Üretim prosesi sonucunda metilal/metanol ikili azeotropik karışımları şeklinde elde edilen metilal pervaporasyon sistemi ile saflaştırılmıştır. Saf ve nanokompozit membranlarda akı ve seçicilik değerlerine operasyon sıcaklığının, besleme konsantrasyonunun, UiO-66 yükleme miktarının ve membran kalınlığının etkisi incelenmiştir. Membran hücresinin sıcaklık kontrolü etüv ile sağlanmıştır. Besleme karışımı, bir mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Pervaporasyon prosesinde membranın üst akımı atmosfer basıncında iken, diğer yanında vakum bulunmaktadır. Metanole yüksek afinite gösteren PEI membran ve UiO-66 katkı maddesi kullanıldığından metanol membrandan geçerek saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Alt ve üst akım arasındaki basınç farkından dolayı, alt akımdan elde edilen metanol düşük basınçta buharlaştığı için buhar fazında elde edilmektedir. Buhar fazında elde edilen metanol, sıvı azot ile yoğunlaştırılıp tekrar sıvı fazda elde edilmiştir. Ürün ve beslemeden alınan örnekler gaz kromatografisi (Shimadzu - GC-2014AFsc) cihazı ile analiz edilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Nanokompozit membran karakterizasyonu

3.1.1 SEM

PEI membranın yapısal analizi SEM ile belirlenmiştir. Katkısız PEI ve UiO-66 katkılı PEI membranın SEM kesit görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir.

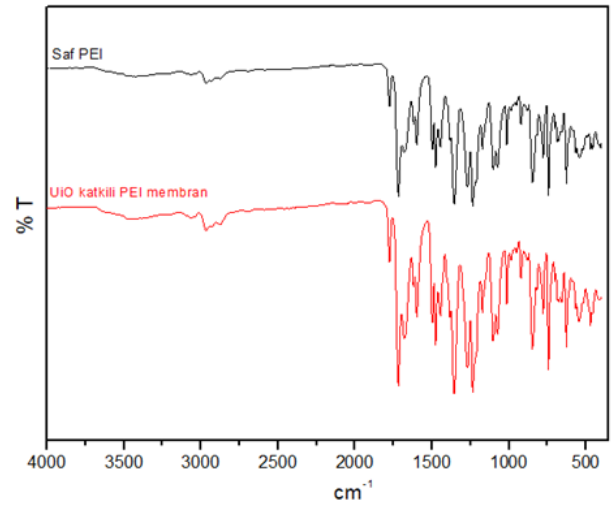


Şekil 1. SEM analizi (a) katkısız PEI membran (b) UiO-66 katkılı PEI membran

Katkısız PEI membranın kesit görüntüsüne bakıldığında tek bir polimer matrisinden oluştuğu, yapısında herhangi bir katkı bulunmadığı, homojen, yoğun bir yapı sergilediği görülmüştür. UiO-66 katkılı PEI membrana bakıldığında ise yapıdaki UiO-66'nın varlığı açıkça görülmektedir. UiO-66'nın PEI polimeri ile uyumlu bir yapı sergilediği, polimer matrisi içinde homojen bir dağılım gösterdiği, herhangi bir gözenek ve boşluk oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Hem katkısız hem de UiO-66 katkılı PEI membranda hedeflenen yapılara ulaşılmıştır.

3.1.2 FTIR

Sentezlenen membranların kimyasal bağ yapılarındaki değişim FTIR analizi ile belirlenmiştir.



Şekil 2. FTIR analizi

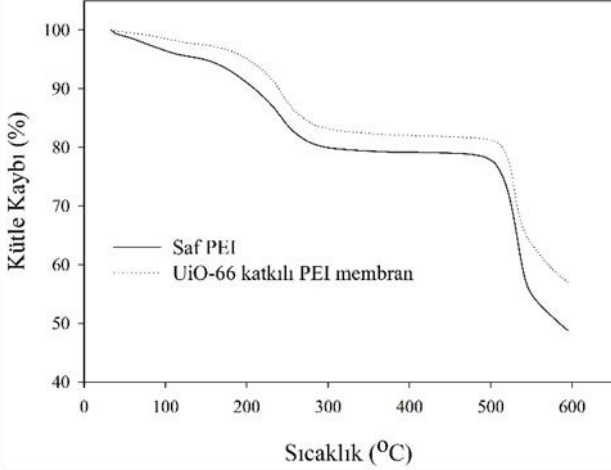
Saf PEI membranın FTIR spektrumundaki imid karbonil asimetrik ve simetrik gerilim bantları 1777 ve 1717 cm^{-1} 'de, C-N gerilim ve eğilme bantları 1352 ve 742 cm^{-1} 'de, aromatik eter C-O-C 1234 cm^{-1} 'de görülmektedir [15]. 3000-3500 cm^{-1} 'de aralığında geniş bant, membranda bulunan -OH ve ikincil amin gruplarının germe titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2962 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bantları, $-\text{CH}_2$ gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1643 ve 1570 cm^{-1} 'deki iki yeni absorpsiyon bandı, C=O (amid I) ve N-H (amid II) gerilme titreşimi ile ilişkilidir. UiO-66 katkılı PEI membran, 3400 cm^{-1} , 1585 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} ve 1506 cm^{-1} 'de FT-IR pikleri vermiştir. Bu pikler sırasıyla adsorbe edilen suyun O-H germe titreşimine, tereftalik asitteki O-C-O bağına ve benzen halkasındaki C=C bağına karşılık gelmektedir. 1570 cm^{-1} 'de absorpsiyon bandının görünümü $-\text{COOH}$ 'nin Zr^{4+} ile reaksiyonunun varlığını göstermektedir [16-17].

3.1.3 TGA

Membranların termal dayanımı TGA ile belirlenmiştir. Şekil 3'te saf PEI ve UiO-66 katkılı PEI membranların TGA eğrileri gösterilmiştir.

Saf PEI ve UiO-66 katkılı PEI membranlarda görülen ilk aşamadaki kütle kaybı 100-200°C sıcak aralığında meydana gelmiştir ve membran yapısında kalan ya da katkı maddelerinin sentezinde kullanılan çözücülerin yapıyı terk

etmesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir [18]. Ana kütle kaybı, 450-500°C sıcaklıklarından sonra başlamıştır. Saf PEI membranda katkı olarak kullanılan UiO-66'nın membranın bozunma sıcaklığını yükselttiği görülmüştür. UiO-66 katkılı PEI membranda %56 kalıntı değeri elde edilmiştir. Saf PEI membranda ise bu değer %48 olarak elde edilmiştir. TGA sonuçları sentezlenen membranların yüksek termal dayanıma sahip olduğunu göstermektedir.

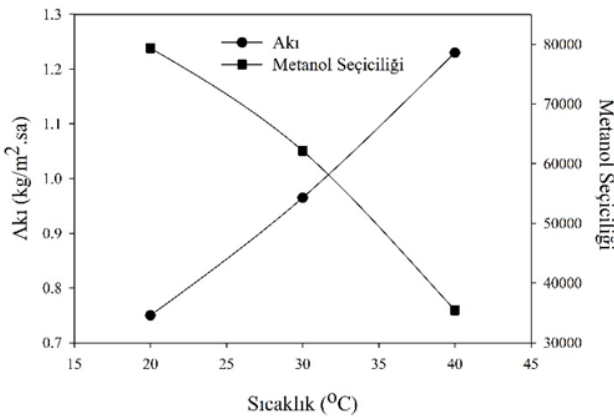


Şekil 3. Membranların TGA eğrileri

3.2 Pervaporasyon deneyi sonuçları

3.2.1 Operasyon sıcaklığının etkisi

Ağırlıkça %6 metanol içeren besleme karışımı, 150 µm kalınlığında ağırlıkça %0.5 UiO-66 katkılı PEI membranın 20, 30 ve 40°C operasyon sıcaklıklarında ayırma performansı incelenmiştir. Şekil 4'te sıcaklığın akı ve metanol seçiciliği üzerine etkisi verilmiştir.



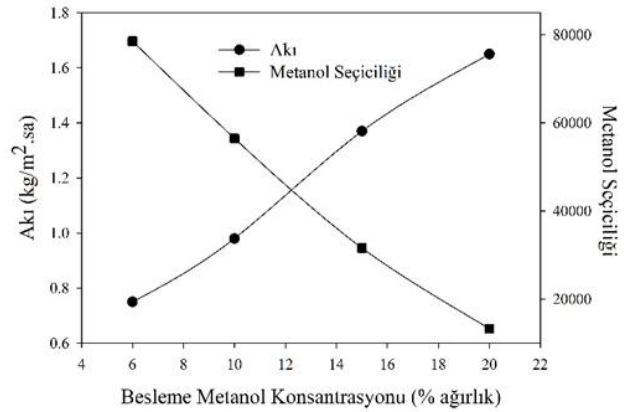
Şekil 4. Sıcaklığın ayırma performansına etkisi (Çalışma koşulları: ağırlıkça %6 besleme metanol konsantrasyonu, ağırlıkça %0.5 UiO-66 katkılı PEI membran, 150 µm kalınlık)

Sıcaklık arttıkça, akı değeri artış göstermiştir. Sıcaklıktaki artış, hem metanolün hem de metilalin doymuş buhar basınçlarında artışa neden olur. Yüksek doymuş buhar basıncı farkı, bir itici güç yaratmış ve bu itici kuvvetle geçirgenlik akısı artmıştır. Ayrıca membranın geçirgenliği,

besleme bileşenlerinin çözünürlüğü ve membran boyunca difüzyonu ile de ilgilidir. Bileşenlerin difüzyonu çalışma sıcaklığı ile artmış ve dolayısıyla metanolünde taşınımı artmıştır. Ayrıca sıcaklığın artması polimer zincirlerinin termal hareketini kolaylaştırmış ve serbest hacim artmıştır. Bileşenlerin kütle transferi hızlanmış, böylece akı değeri artış göstermiştir. 20°C'de 0.75 kg/m².sa akı değeri elde edilirken, 40°C'de bu değer 1.23 kg/m².sa'e yükselmiştir. Ancak metanolün seçicilik değerleri azalmıştır. Bu durum, serbest hacim ve hareketliliğin artması, polimer zincirlerinin esnekliği ile ilgilidir. Sıcaklıkla genişleyen difüzyon kanalları, metanol molekülleri ile birlikte metilal moleküllerinde membran boyunca transferine izin verir [19-20]. 20°C'de metanol seçiciliği 79349 iken 40°C'de 35455'e düşmüştür. Ancak metanol seçiciliği değeri 20°C'de yüksek olarak elde edilse de akı değeri oldukça düşüktür. 40°C'de ise akı yüksek olmasına rağmen seçicilik değeri düşmüştür. Bu sebeple optimum sıcaklık değeri 30°C olarak belirlenmiştir.

3.2.2 Beslemede metanol konsantrasyonunun etkisi

Beslemedeki metanol miktarının pervaporasyon performansına etkisi ağırlıkça %0.5 UiO-66 katkılı 150 µm kalınlığında PEI membran kullanılarak, 30°C'de incelenmiştir. Şekil 5'te besleme metanol konsantrasyonunun akı ve metanol seçiciliği üzerine etkisi verilmiştir.



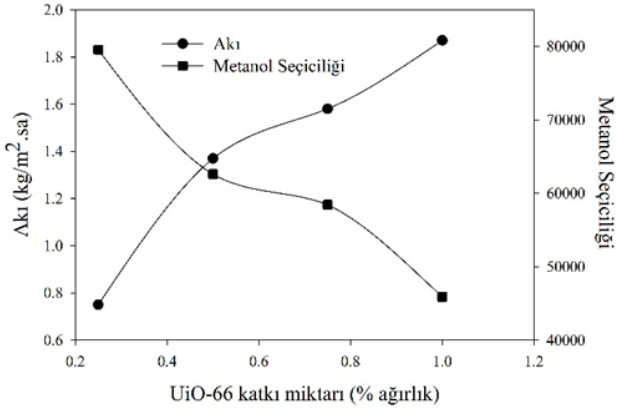
Şekil 5. Besleme metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi (Çalışma koşulları: 30°C, ağırlıkça %0.5 UiO-66 katkılı PEI membran, 150 µm kalınlık)

Besleme karışımındaki metanol konsantrasyonu arttıkça toplam akının arttığı görülmektedir. Pervaporasyonda taşınım, çözünme difüzyon mekanizmasına dayanır. Difüzyon konsantrasyona bağlıdır. Konsantrasyondaki artış difüzyonu kolaylaştırır. Besleme bileşeni ile membran arasındaki etkileşim, yüksek besleme konsantrasyonu ile artar ve akı değeri artar. Yüksek metanol konsantrasyonu, membranın şişme derecesinde de artışa neden olur. Şişme derecesi ile membranın serbest hacmi artmıştır. Genişletilmiş difüzyon kanalları, metilal moleküllerinin metanol molekülleri ile difüzyonunu kolaylaştırır. Bu da akı artışının başka bir nedenidir. Seçicilik değeri ise besleme konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Bu değişiklik, serbest hacimdeki artışla birlikte metilalin membrandan

kolay ve rahat difüzyonu ile ilgilidir. Permeattaki metilal konsantrasyonunun artması, düşük seçicilik değeri ile sonuçlanmıştır. Bu nedenle beslemedeki metanol konsantrasyonu arttıkça membran şişmiş ve metanol seçiciliği azalmıştır [21-23].

3.2.3 UiO-66 katkı oranının etkisi

Şekil 6’da membrana ilave edilen UiO-66 miktarının akı ve seçicilik üzerindeki etkisi verilmiştir.



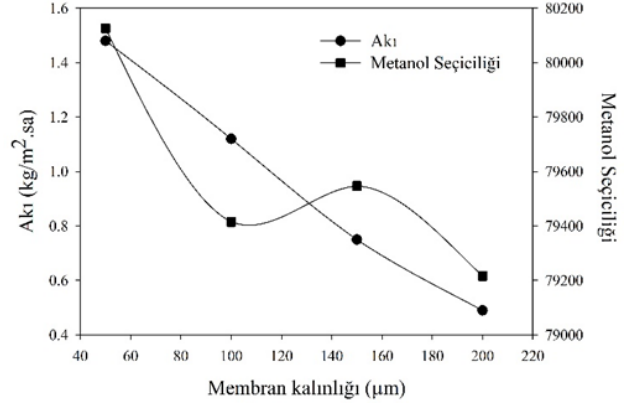
Şekil 6. UiO-66 yükleme oranının toplam akı ve metanol seçiciliğine etkisi (Çalışma koşulları: 30°C, ağırlıkça %6 besleme metanol konsantrasyonu, 150 µm kalınlık)

UiO-66 yükleme oranı arttıkça akı değerinin arttığı görülmüştür. Bu durum UiO-66'nın hidrofilik karakteri ile açıklanabilir. Metanolde suya yakın polariteye sahip olduğu için UiO-66 metanol/metilal karışımında metanole yüksek ilgi gösterir. Bu nedenle, UiO-66 katkılı membrandan metanolün yüksek oranda difüze olması, yoğun PEI matrisinden ziyade UiO-66 katkı maddesinin seçici taşıma kanallarına dayanır. Öte yandan UiO-66 miktarı arttıkça adsorbe edilen metanol miktarındaki artış, itici gücü ve membranın şişme derecesini arttırmıştır. Şişme derecesindeki artış membranın serbest hacmin artmasına yol açmış, böylece toplam akı artarken, seçicilik azalmıştır [24]. Bu da UiO-66 yükleme oranı arttıkça seçicilikte azalma ile sonuçlanır. Ağırlıkça %0.25 UiO-66 katkılı PEI membranda akı değeri 0.75 kg/m².sa iken, ağırlıkça %1 UiO-66 katkılı PEI membranda akı değeri 1.87 kg/m².sa'e yükselmiştir. Metanol seçiciliği değeri ise ağırlıkça %0.25 UiO-66 katkılı PEI membranda 79547 iken ağırlıkça %1 UiO-66 katkılı PEI membranda metanol seçiciliği değeri 45879 olarak elde edilmiştir. UiO-66 katkılı PEI membranda yükleme oranı arttıkça akı artmış, seçicilik değeri azalmıştır. Ancak akı değeri ağırlıkça %1 UiO-66 katkılı PEI membranda yüksek olarak elde edilse de metanol seçiciliği değeri düşüktür. Ağırlıkça %0.25 UiO-66 katkılı PEI membranda ise akı düşük olmasına rağmen seçicilik değeri yüksektir. Şekil 6'da elde edilen değerlere bakıldığında ağırlıkça %0.5 UiO-66 katkılı PEI membranda elde edilen değerler optimum olarak kabul edilmiştir. Çünkü akı ve seçicilik değerlerinde en düşük ve en yüksek değerler göz önünde bulundurulduğunda ağırlıkça %0.5 UiO-66 katkılı PEI membranda akının 1 kg/m².sa'in üzerinde bulunması ve seçiciliğinde yine yüksek

bir değer olması sebebi ile ağırlıkça %0.5 yükleme oranı optimum değer olarak seçilmiştir.

3.2.4 Membran kalınlığının etkisi

Pervaporasyon ile metilal/metanol karışımlarının saflaştırılmasında membran kalınlığının etkisi 50, 100, 150, 200 µm kalınlığına sahip membranlarla gerçekleştirilmiştir. Şekil 7'de membran kalınlığı ile akı ve seçicilik değerlerinin değişimi verilmiştir.



Şekil 7. Membran kalınlığının toplam akı ve metanol seçiciliğine etkisi (Çalışma koşulları: 30°C, ağırlıkça %0.5 UiO-66 katkılı PEI membran, ağırlıkça %6 besleme metanol konsantrasyonu)

Şekil 7'de de görüldüğü gibi membran kalınlığı arttıkça akı değeri azalmaktadır. Akı membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Membran kalınlığı arttıkça bileşenlerin çözünme difüzyon mekanizmasına göre difüze olacağı yol artacak, bu da akıda azalma ile sonuçlanacaktır. Bu durum Fick Yasası formülü göz önüne alındığında da açıkça görülmektedir. Ayrıca seçicilik değerlerine bakıldığında metanol seçiciliğinin membran kalınlığı ile değişim göstermediği görülmektedir. Pervaporasyon prosesinde membran boyunca ayırma işlemi çözünme difüzyon mekanizması ile tanımlanmaktadır. Bu mekanizmaya göre membran kalınlığının seçicilik üzerinde etki oluşturmaması ya da çok düşük etki oluşturması beklenen bir sonuçtur.

50 µm kalınlığında hazırlanan UiO-66 katkılı PEI membranın akı değeri 1.48 kg/m².sa iken, 200 µm kalınlığında hazırlanan UiO-66 katkılı PEI membranın akı değeri 0.49 kg/m².sa'e düşmüştür. Metanol seçiciliği ise 50 µm kalınlığında hazırlanan UiO-66 katkılı PEI membranda 80126 iken, 200 µm kalınlığında hazırlanan UiO-66 katkılı PEI membranda 79216 olarak elde edilmiştir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada yeşil solvent ve yakıt biyokatki maddesi olarak kullanılan metilal, UiO-66 katkılı nanokompozit PEI membran kullanılarak pervaporasyon prosesi ile saflaştırılmıştır. Sentezlenen membranlar farklı analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. UiO-66 katkısının membran matrisinde homojen dağılımı SEM ile, membranın kimyasal bağ yapılarındaki değişim FTIR ile, termal dayanımı ise TGA ile belirlenmiştir. Pervaporasyon testlerinde, operasyon sıcaklığının, besleme metanol

konsantrasyonunun, UiO-66 yükleme oranının ve membran kalınlığının ayırma performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Optimum operasyon parametreleri 30°C sıcaklık, ağırlıkça %6 besleme metanol konsantrasyonu, ağırlıkça %0.5 UiO-66 katkılı PEI membran ve 50 µm kalınlık olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında akı ve metanol seçiciliği 1.48 kg/m².h ve 80126 olarak elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar pervaporasyonun metilal/metanol azeotrop karışımlarını ayırmak için alternatif bir süreç olduğunu göstermektedir. Hazırlanan UiO-66 katkılı nanokompozit PEI membran metilal/metanol karışımının ayrılması için yüksek ayırma verimliliği sergilediği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 210ÖAP03 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %11

Kaynaklar

- [1] Y. Dong, C. Dai and Z. Lei, Extractive distillation of methylal/methanol mixture using the mixture of dimethylformamide (DMF) and ionic liquid as entrainers. *Fuel*, 216, 503–512, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.043>
- [2] X. Lu, J. Ma, L. Ji and Z. Huang, Experimental Study on the Combustion Characteristics and Emissions of Biodiesel Fueled Compression Ignition Engines with Premixed Dimethoxymethane. *Energy & Fuels*, 21, 3144–3150, 2007. <https://doi.org/10.1021/ef070099w>.
- [3] Q. Wang, B. Yu and C. Xu, Design and Control of Distillation System for Methylal/Methanol Separation. Part 1: Extractive Distillation Using DMF as an Entrainer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51, 1281–1292, 2012. <https://doi.org/10.1021/ie201946d>.
- [4] E. Carretier, P. Moulin, M. Beaujean and F. Charbit, Purification and dehydration of methylal by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 217, 159–171, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00125-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00125-X).
- [5] X. Zhang, S. Zhang and C. Jian, Synthesis of methylal by catalytic distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 573–580, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.09.002>.
- [6] I. D. Wilson, E. D. Adlard, M. Cooke and C. F. Poole, *Encyclopedia of Separation Science*. Academic Press, Germany, 2006.
- [7] A., Basile, M.D. Falco, G. Centi and G. Iaquaniello, *Membrane Reactor Engineering: Applications for a Greener Process Industry*. Wiley, United Kingdom, 2016.
- [8] A. Basile, A. Figoli and M. Khayet, *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications*. Woodhead Publishing, UK, 2015.
- [9] S. Das, A. K. Banthia and B. Adhikari, Improved conversion to ethyl acetate through removal of water of esterification by membrane pervaporation. *Indian Journal of Chemical Technology*, 14, 552–559, 2007.
- [10] G. Mensitieri, G. Scherillo, P.L. Manna and P. Musto, Sorption Thermodynamics of CO₂, H₂O, and CH₃OH in a Glassy Polyetherimide: A Molecular Perspective. *Membranes*, 9, 1–30, 2019. <https://doi.org/10.3390/membranes9020023>.
- [11] Y.M. Xu and T.S. Chung, High-performance UiO-66/polyimide mixed matrix membranes for ethanol, isopropanol and n-butanol dehydration via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 531, 16–26, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.041>.
- [12] N. Wang, G. Zhang, L. Wang, J. Li, Q. An and S. Ji, Pervaporation dehydration of acetic acid using NH₂-UiO-66/PEI mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*, 186, 20–27, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.046>.
- [13] J. Li, X. Si, X. Li, N. Wang, Q. An and S. Ji, Preparation of acid-resistant PEI/SA composite membranes for the pervaporation dehydration of ethanol at low pH. *Separation and Purification Technology*, 192, 205–212, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.038>.
- [14] R. Gao, Q. Zhang, R. Lv, F. Soyekwo, A. Zhu and Q. Liu, Highly efficient polymer-MOF nanocomposite membrane for pervaporation separation of water/methanol/MTBE ternary mixture. *Chemical Engineering Research and Design*, 117, 688–697, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.11.027>.
- [15] B. K. Chen, C. Su, T. Tseng and M.C. Tsay, Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties. *Polymer Bulletin*, 57, 671–681, 2006. <https://doi.org/10.1007/s00289-006-0630-3>.
- [16] B. Liu, D. Li, J. Yao and H. Sun, Improved CO₂ separation performance and interfacial affinity of mixed matrix membrane by incorporating UiO-66-PEI@[bmim][Tf₂N] particles. *Separation and Purification Technology*, 239, 116519, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116519>.
- [17] W. Ma, T. Li, Q. Zhang, J. Zhong and H. Matsuyama, Preparation of hybrid membranes by incorporating hydrophilic UiO-66 nanoparticles for high-performance pervaporation dehydration of aprotic solvents. *Journal of Nanoparticle Research*, 22(3),64, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-4778-9>.
- [18] F. Demirciyeva, *Membran Yöntemi Kullanarak Metan-Karbondioksit Gaz Karışımından Metanın Ayrıştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, Türkiye, 2006.*
- [19] W.F. Guo, T.S. Chung and T. Matsuura, Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity. *Journal of Membrane Science*, 245, 199–210, 2004. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-4778-9>.

- [20] S. Zhang, Y. Zou, T. Wei, C. Mu, X. Liu and Z. Tong, Pervaporation dehydration of binary and ternary mixtures of n-butyl acetate, n-butanol and water using PVA-CS blended membranes. *Separation and Purification Technology*, 173, 314–322, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.047>.
- [21] T.A. Jalal, N.M.S. Bettahalli, N.L. Le and S.P. Nunes, Hydrophobic Hyflon AD/Poly(vinylidene fluoride) Membranes for Butanol Dehydration via Pervaporation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 11180–11187, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02754>.
- [22] A.A. Kittur, B.K. Jeevankumar, M.Y. Kariduraganavar and S.D.M College, Pervaporation separation of water-dioxane mixtures through poly (vinyl alcohol)-silicone based hybrid membranes. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 1, 148–156, 2013.
- [23] C.H. Tsou, Q.F. An, S.C. Lo, M.D. Guzman, W.S. Hung, C.C. Hu and J.Y. Lai, Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration. *Journal of Membrane Science*, 477, 93–100, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.039>.
- [24] H. Zhu, R. Li, G. Liu, Y. Pan, J. Li, Z. Wang, Y. Guo, G. Liu, Liu and W. Liu, Efficient separation of methanol/dimethyl carbonate mixtures by UiO-66 MOF incorporated chitosan mixed-matrix membrane, *Journal of Membrane Science*, 652, 120473, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120473>.

