

Metilal/metanol karışımlarının ZIF-8 katkılı PEI membran kullanarak pervaporasyon prosesi ile saflaştırılması

Derya Ünlü^{1*} 

¹Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye.

*Corresponding author : derya.unlu@btu.edu.tr
Orcid No: <https://orcid.org/0000-0001-5240-5876>

Received : 29/12/2022
Accepted : 19/03/2023

Özet: Bu çalışmada, metilal/metanol karışımlarının ayrılması için pervaporasyon işlemi kullanılmıştır. Metanole afinitesinden dolayı membran hazırlamak için polieterimid (PEI) polimeri seçilmiştir. ZIF-8, membran için katkı maddesi olarak kullanılmıştır. ZIF-8 katkılı PEI membranı sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Membranların kimyasal bağ yapısı, termal dayanımı ve morfolojisi sırasıyla Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Membranların ayırma performansı farklı çalışma sıcaklıklarında, farklı besleme metanol konsantrasyonlarında ve farklı ZIF-8 yükleme oranlarında incelenmiştir. Optimum proses koşulları, 20°C operasyon sıcaklığı, ağırlıkça %6 besleme metanol konsantrasyonu ve ağırlıkça %0.5 ZIF-8 yükleme oranı olarak belirlenmiştir. Akı ve metanol seçicilik değerleri bu koşullar altında sırasıyla 0.57 kg/m²h akı ve 8169 metanol seçiciliği olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Membran, Metilal, Pervaporasyon, Polieterimid

Purification of methylal/methanol mixtures by pervaporation process using ZIF-8 doped PEI membrane

Abstract: In this study, pervaporation process is evaluated for the separation of methylal/methanol mixtures. Polyetherimide (PEI) polymer was chosen for the membrane preparation due to the affinity of the methanol. ZIF-8 was used as additive for the membrane. ZIF-8 doped PEI membrane was synthesized and characterized. The chemical bond structure, thermal strength and morphology of the membranes were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM), respectively. Separation performance of membranes were investigated in different operation temperatures, different feed methanol concentrations and different ZIF-8 loading ratios. Optimum operation conditions were determined as 20 °C of operation temperature and 6 wt. % of feed methanol concentration and 0.5 wt.% ZIF-8 loading ratio. Flux and methanol selectivity values were 0.57 kg/m²h and 8169, respectively.

Keywords: Membrane, Methylal, Pervaporation, Polyetherimide

1. Giriş

Çeşitli dezavantajlarına rağmen, küresel enerji ihtiyacının yaklaşık %84'ü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Biyoyakıtlar daha yaygın olarak kullanılmaya başlandığında fosil yakıtlara olan bağımlılık azaltılabilir. Fosil yakıtların, sera gazlarının emisyonu da dahil olmak üzere birçok nedenden dolayı çevre üzerinde olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. Fosil yakıtların sınırlı mevcudiyeti, yenilenebilir enerji kaynaklarına acil ve sürdürülebilir bir geçişi zorunlu kılmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyoyakıtlar ve yakıt biyokatki maddeleri, potansiyel enerji kaynakları olarak araştırılmıştır

(Ahmed ve ark., 2008). Son yıllarda yapılan çalışmalar, yeni alternatif biyoyakıtların üretimine ve benzin, dizel ve biyodizelin yakıt özelliklerini geliştirmek ve daha iyi performans elde etmek için eklenecek yakıt katkı maddelerinin sentezi üzerine yoğunlaşmaktadır (Gonçalves ve ark., 2008).

Metilal, dizel ve biyodizel yakıtları ile karışabilen önemli bir yakıt katkı maddesidir. Dimetoksümetan olarak da adlandırılan metilal, toksik olmayan biyobozunur bir yakıt biyokatki maddesidir. Metilal, dizel ve biyodizel ile %100 karışabilme özelliğine sahiptir. Ağırlıkça %42 oranında oksijen içeren bir oksijenattır, yüksek hidrojen/karbon

oranına sahiptir. Düşük setan sayısına ve kendiliğinden tutuşma sıcaklığına sahiptir. Aynı zamanda yakıtın yanma performansını ve emisyon salımlarını iyileştirmektedir. Metilal, dizel yakıtın enerji yoğunluğunun %55'ine sahiptir. Geleneksel dizel yakıtı ile %20 oranında karıştırıldığında yakıtın enerji yoğunluğunu yaklaşık olarak %10 kadar azaltmaktadır (Dong ve ark., 2018; Lu ve ark., 2007). Tüm bunların yanında metilal olağan üstü bir çözücü gücü, amfilik karakteri, oldukça düşük viskozitesi ve yüksek buharlaşma hızı sayesinde kozmetik sektöründe, boya ve vernik üretiminde, yağ çözücülerinde, tıbbi ilaçlarda, polimerlerde, reçinelerde ve yapıştırıcılarda olmak üzere pek çok endüstriyel uygulamada yeşil solvent olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanındaki bu çeşitlilik, metilalin küresel talebinin artmasına neden olmaktadır (Carretier ve ark., 2003).

Metilal, formaldehit ile metanolün sentezi ile üretilir. Metilal sentezi sonucunda reaksiyon karışımı içerisinde reaksiyona girmemiş metanol bulunmaktadır. Ağırlıkça %94.06 metilal içeren metilal/metanol karışımı atmosfer basıncı altında azeotrop özellik göstermektedir. Azeotrop karışımları, klasik ayırma prosesleri ile ayırmak oldukça güçtür. Bu çalışmada geleneksel ayırma proseslerine alternatif olarak, metilal sentez reaksiyonu sonucunda elde edilen metilal/metanol karışımlarının membran destekli ayırma prosesi olan pervaporasyon prosesi ile ayrılması hedeflenmiştir.

Pervaporasyon, sıvı-sıvı karışımları ayırmak için kullanılan, karışım içerisindeki bileşenlerden birinin membrandan seçici geçtiği, itici gücün kimyasal potansiyel olduğu membran destekli bir ayırma prosesidir. Membranda kütle transferi çözünme difüzyon mekanizması ile ifade edilir. Bu süreç düşük maliyetli, enerji tüketimi az ve çevreci bir prosesdir (Baker, 2000; Basile ve ark., 2016). Pervaporasyonda taşınım, beslemedeki bileşenler ve membran arasındaki etkileşim ile ilgilidir. Bu sebeple membran sentezinde kullanılacak malzemenin özellikleri membranın ayırma performansında önemli bir etkidir (Basile ve ark., 2015). Polimerik membranlarda iyi bir ayırma performansı, kullanılacak olan polimerik malzemenin kimyasal, termal ve mekanik dayanımı ve sorpsiyon kapasitesi ile ilişkilidir (Das ve ark., 2007). Bu çalışmada metilalin saf olarak eldesi amaçlandığından, metanole ilgisi olan Polieterimid (PEI) polimeri kullanılarak membranlar hazırlanmış ve karışımdan metanolün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Polieterimid (PEI) yüksek termal, kimyasal ve mekanik dayanımı ve düşük maliyeti nedeniyle polimerik membran hazırlamada sık kullanılan polimerlerden biridir (Mensitieri ve ark., 2019). Ayrıca katkı maddesi olarak kullanılacak olan malzeme olan ZIF-8'de metanole seçici özellikte seçilmiştir. PEI membranının metanole olan ilgisini artırarak ayırma performanslarının gelişmesini sağlamıştır (Wasewar ve ark., 2007).

Zeolitik imidazolat yapılar (ZIF), metal organik yapıların bir alt sınıfıdır. ZIF'lerin bağlayıcı kısmı imidazollerken, metalik kısmı ise Zn, Co veya In gibi geçiş metallere aittir. Zeolitik denmesinin sebebi ise zeolitlere oldukça yakın

yapıya sahip olmalarıdır (Park ve ark., 2006). ZIF-8 homojen gözenek boyutu, yüksek termal ve kimyasal dayanımı nedeniyle ilgi çekici bir zeolitik imidazolat yapısıdır. ZIF-8 pervaporasyon uygulaması için uygun bir dolgu maddesidir. Delik açıklığı 3.4°A ve büyük boşluk ebadı 11.6° olması dolayısıyla alkoller ve suyu ayırma için kullanımı uygundur (Shi ve ark., 2012).

Bu çalışmada operasyon sıcaklığının, besleme metanol konsantrasyonunun ve ZIF-8 yükleme oranının metilal/metanol karışımının ayırma performansına etkisi incelenmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzemeler

Membran sentezinde kullanılan polimer PEI (Eriyik Akış İndisi: 9 g/10 dak, 337°C/6.6 kg) Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. PEI çözücüsü olarak kullanılan N-Metil-2-Pirolidon Carlo Erba'dan alınmıştır. ZIF-8 sentezinde kullanılan 2-Metilimidazol (99%) Sigma Aldrich'ten, çinko nitrat heksahidrat (98%) ABCR'den satın alınmıştır.

2.2. ZIF-8 Sentezi

10 mmol çinko nitrat heksahidrat, ve 80 mmol 2-metil imidazol ayrı ayrı metanolde çözülmüştür. Her iki çözelti homojen oluncaya kadar karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu iki çözelti bir araya getirilerek oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen karışımın bir müddet sonra bulanıklaştığı görülmüştür. 1 saat karıştırıldıktan sonra çözelti santrifüj edilerek ZIF-8 partikülleri çöktürülmüştür. Santrifüj sonrası elde edilen ZIF-8 partikülleri metanol ve kloroform ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Ardından 80°C'de 24 saatte kurutulmuştur. (Amirilargani ve Sadatnia, 2014; Song ve ark., 2012).

2.3. ZIF-8 Katkılı PEI Membranın Hazırlanması

Ağırlıkça %10 PEI, N-Metil-2-Pirolidon (NMP) içerisinde 90°C'de çözülmüştür. Daha sonra içerisine belirli oranlarda ZIF-8 eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Membran çözeltisi içerisinde ZIF-8 katkı maddelerinin uniform dağılımını sağlamak için belirli bir sürede ultrasonik banyoda da karıştırılmıştır. Ardından çözelti cam yüzeye dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan membran cam yüzeyden dikkatlice çıkarılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir (Li ve ark., 2018, Gao ve ark., 2017).

2.4. Membranların Karakterizasyonu

Sentezlenen membranlar SEM, FTIR ve TGA kullanılarak karakterize edilmiştir. Saf ve ZIF-8 katkılı PEI membranların morfolojik yapı analizinde Carl Zeiss/Gemini 300 model SEM cihazı kullanılmıştır. ZIF-8 ilavesi ile membranların kimyasal bağ yapılarındaki değişim PerkinElmer, Spectrum Two model FTIR cihazı ile belirlenmiştir. Membranların termal dayanımları TA Instruments, SDT650 model termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmiştir.

2.5. Pervaporasyon Prosesi ile Metilal/Metanol Karışımının Saflaştırılması

Metilal/metanol karışımlarının saflaştırılması pervaporasyon prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon prosesinde membranın üst yüzeyi besleme karışımı ile temas ederken, hücrenin alt tarafında vakum bulunmaktadır. PEI membran hidrofilik özellikte olduğu için metanole yüksek ilgi göstermekte, metanol membrandan difüze olmakta ve geçen akım tarafında vakumdan dolayı oluşan düşük basınçta buhar faza geçmektedir. Buhar fazdaki metanol, sıvı azot ile dolu tuzaklarda toplanarak, yoğunlaştırılmakta ve tekrar sıvı fazda elde edilmektedir. Akı ve seçicilik değerleri saat başı numune alınarak GC ile analiz edilerek hesaplanmıştır. Akı değeri Eşitlik 1, seçicilik ise Eşitlik 2'deki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J = \frac{m}{S.t} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{P_a/P_b}{F_a/F_b} \quad (2)$$

Eşitlik 1'de m soğutucu kapanlarda toplanan numune miktarının ağırlığını, S membranın etkin kullanım yüzey alanını, t ise deney süresini ifade etmektedir. Eşitlik 2'de ise α , seçicilik değerini, P geçen akım konsantrasyonunu, F besleme konsantrasyonunu ifade ederken, a ve b karışımdaki bileşenleri ifade etmektedir. Bu çalışma kapsamında a metanolü, b metilali ifade etmektedir.

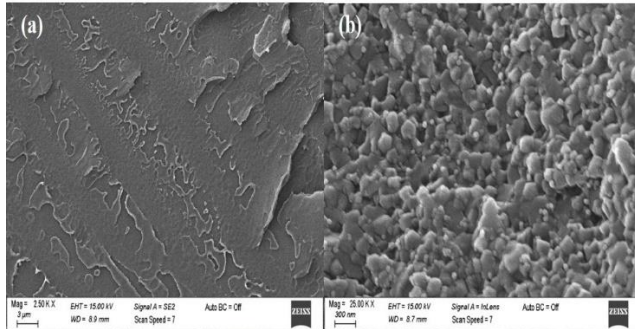
Membranın ayırma performansı farklı ZIF-8 yükleme oranlarında (ağırlıkça %0.25, %0.5, %0.75 ve %1), farklı operasyon sıcaklıklarında (20 °C, 30 °C, 40°C) ve farklı besleme konsantrasyonlarında (ağırlıkça %6, %10, %15 ve %20 metanol) incelenmiş ve akı ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Membran Karakterizasyon Sonuçları

3.1.1. SEM

SEM analizi, saf PEI ve ZIF-8 katkılı PEI membranlardan alınan örnekler ile yapılmıştır. Şekil 1'de membranların kesit görüntüleri görülmektedir.

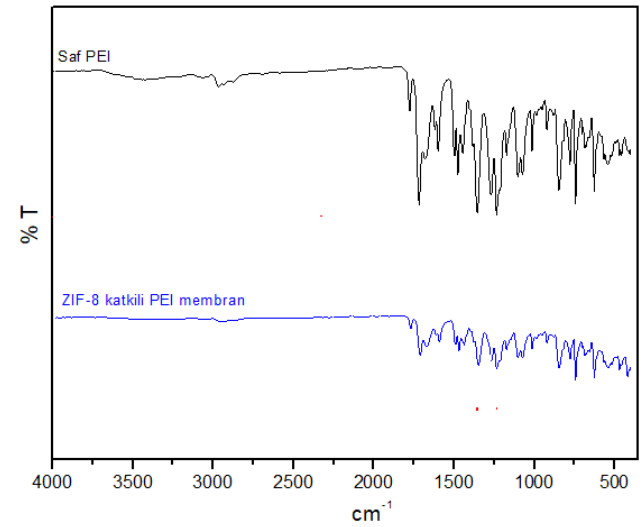


Şekil 1. SEM kesit görüntüleri (a) Saf PEI (b) ZIF-8 katkılı PEI membran

Saf PEI membranın Şekil 1.(a)'daki kesit görüntüsü; tek bir polimer tabakasından oluştuğunu, yapının yoğun, homojen bir görüntü sergilediğini göstermektedir. ZIF-8 katkılı PEI membranın Şekil 1.(b)'deki kesit görüntüsü ise ZIF-8'in membran içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını, polimer ile ZIF-8 arasında boşluk oluşturmadığını, uyumlu bir yapı sergilediğini göstermektedir. Elde edilen SEM görüntüleri membranların başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

3.1.2. FTIR

Şekil 2'de hazırlanan membranların FTIR spektrumları verilmiştir.

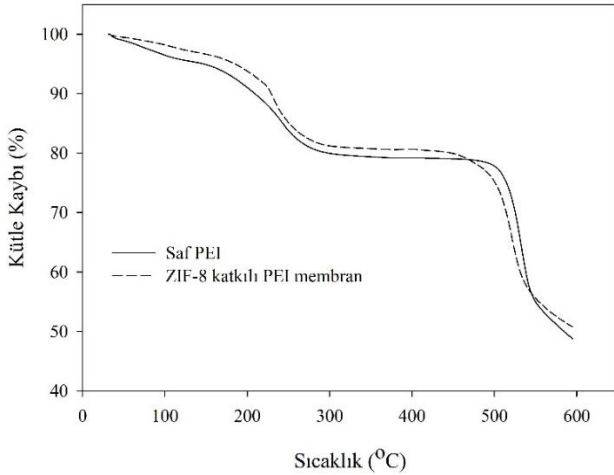


Şekil 2. Sentezlenen membranların FTIR analizi

FTIR spektrumunda saf PEI membrana ait imid karbonil asimetrik ve simetrik grupları 1777 ve 1717 cm^{-1} 'de, C-N gerilim ve eğilme pikleri 1352 ve 742 cm^{-1} 'de, aromatik eter C-O-C grupları 1234 cm^{-1} 'de görülmektedir (Chen, ve ark., 2006). Membranın yapısındaki -OH ve ikincil amin grupları 3000-3500 cm^{-1} aralığındaki geniş pike karşılık gelmektedir. -CH₂ gruplarının gerilim pikleri 2962 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=O (amid I) ve N-H (amid II) gerilme titreşimi pikleri, sırasıyla 1643 ve 1570 cm^{-1} 'de görülmüştür. Bununla birlikte, imidazol kısımlarının C=N ve N-H grupları için karakteristik tepe noktaları, PEI membranında bulunan diğer fonksiyonel grupların benzer germe titreşimi nedeniyle örtüşmektedir. Sadece bağların yoğunluğu değişim göstermiştir (Barankova, 2017). Metal ve organik ligand arasındaki bağ (Zn-N) 423 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Basu ve Balakrishnan, 2017). Bu sonuçlar, ZIF-8 parçacıklarının PEI membranın yüzeyine gömülü olduğunu göstermiştir.

3.1.3. TGA

Sentezlenen membranların sıcaklıkla kütle kaybında meydana gelen değişim termal gravimetrik analiz (TGA) ile analiz edilmiştir. Saf PEI membran ve ZIF-8 katkılı PEI membranların termal dayanım eğrileri Şekil 3'te verilmiştir.



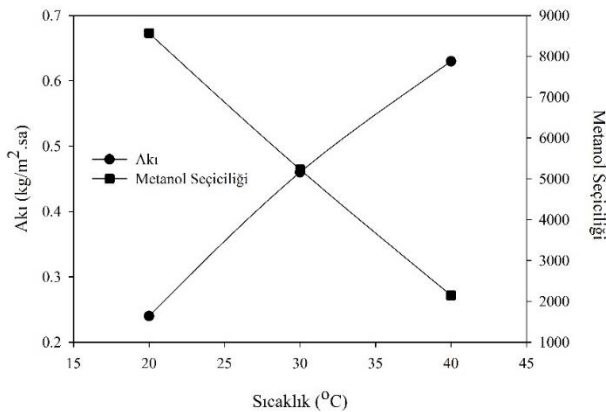
Şekil 3. Sentezlenen membranların TGA eğrisi

Katkısız ve ZIF-8 katkılı PEI membranda 100-200°C arasında görülen kütle kayıplarının ZIF-8 ve PEI yapısında bulunan solventlerin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Demirciyeva, 2006). 450 ve 500°C sıcaklıklarından sonra ise polimer zincirlerinin bozulması ile ilgili olarak temel kütle kaybı başlamıştır. Saf PEI membrana ilave edilen ZIF-8 katkısının membranın bozunma sıcaklığını yükselttiği görülmüştür. Saf PEI membranın kalıntı değeri %48.76 iken, ZIF-8 katkılı PEI membranın kalıntı değeri %50.80 olarak elde edilmiştir.

3.2. Pervaporasyon Prosesi ile Saflaştırma Sonuçları

3.2.1. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın ağırlıkça %6 metanol içeren besleme çözeltisini ayırma performansına etkisi 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda, ağırlıkça %0.5 ZIF-8 katkılı PEI membran kullanılarak incelenmiştir. Sıcaklıkla toplam akı ve metanolün değişimi Şekil 4'te verilmiştir.



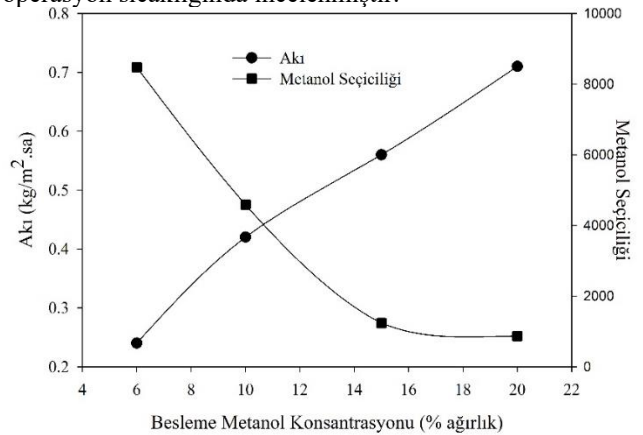
Şekil 4. Operasyon sıcaklığının ayırma performansına etkisi (Çalışma koşulları: %6 metanol içeren besleme, ağırlıkça %0.5 ZIF-8 katkılı PEI membran)

Sıcaklık arttıkça, toplam akı değeri de artış göstermiştir. Operasyon sıcaklığının ayırma performansını etkisi iki şekilde olmaktadır: itici güç ve membranın geçirgenliği. Sıcaklık arttıkça karışımdaki metanol ve metilalin doymuş buhar basınçları artış gösterir. Artan doymuş buhar basıncı, alt akım ve üst akım arasında bir itici güç oluşturmuş ve bu

itici güç geçirgenlik akısında artış ile sonuçlanmıştır. Bunun yanı sıra, membranın geçirgenliği, besleme karışımındaki bileşenlerin membran yüzeyinde çözünürlüğü ve membran boyunca difüzyonu ile ilgilidir. Bileşenlerin difüzyonu da operasyon sıcaklığı ile artmakta ve buna bağlı olarak metanolünde membrandan difüzyonu artış göstermektedir. Ayrıca operasyon sıcaklığındaki artış polimer zincirlerinin hareketliliğini arttırmış ve difüzyon kanalları genişlemiştir. Böylece karışımdaki bileşenlerin difüzyonu hızlanmış, toplam akı değeri de artış göstermiştir. Metanolün seçicilik değeri ise düşüş göstermiştir. Bu durum, artan hareketlilik ile birlikte difüzyon kanallarının genişlemesi ve polimer zincirlerinin esnekliği ile ilgilidir. Geniş difüzyon kanalları, hedef bileşen metanol ile birlikte metilal moleküllerinde membrandan difüze olmasına neden olur ve toplam akı artarken metanol seçiciliği azalır (Guo ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2017). 20°C'de 0.24 kg/m².sa akı değeri elde edilirken, 40°C'de bu değer 0.63 kg/m².sa'ye yükselmiştir. 20°C'de metanol seçiciliği 8569 iken 40°C'de 2147'ye düşmüştür.

3.2.2. Besleme metanol konsantrasyonunun etkisi

Besleme karışımındaki metanol konsantrasyonunun pervaporasyonun ayırma performansına etkisi ağırlıkça %0.5 ZIF-8 katkılı PEI membran kullanılarak, 20°C operasyon sıcaklığında incelenmiştir.



Şekil 5. Besleme metanol konsantrasyonunun ayırma performansına etkisi (Çalışma koşulları: 30°C, ağırlıkça %0.5 ZIF-8 katkılı PEI membran)

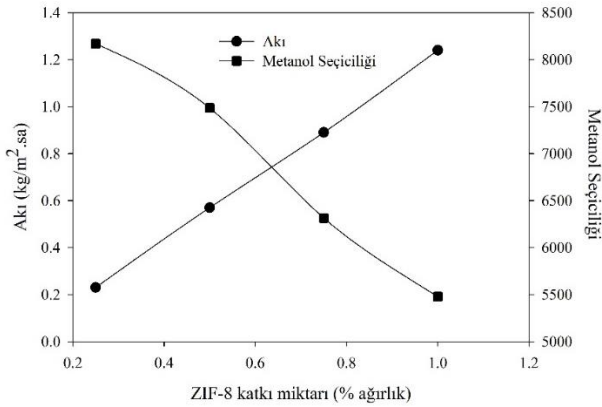
Şekil 5'te besleme karışımındaki metanol konsantrasyonundaki artış ile toplam akının arttığı görülmektedir. Pervaporasyonda membran boyunca taşınım, çözünme difüzyon mekanizmasına dayanmaktadır. Difüzyon konsantrasyona bağlı olduğu için konsantrasyonda meydana gelecek değişim difüzyonu kolaylaştırmaktadır. Besleme konsantrasyonu arttıkça beslemedeki hedef bileşen ile membran arasındaki etkileşim artarak, akı değeri de artmaktadır. Metanol konsantrasyonu arttıkça membranın şişme derecesi de artış göstermektedir. Şişme derecesi ile membranın artan serbest hacmi ve genişleyen difüzyon kanalları, metanol molekülleri ile birlikte metilal moleküllerinin de taşınımını kolaylaştırmaktadır. Beslemedeki metanol konsantrasyonu arttıkça seçicilik değeri ise azalmıştır. Bu durum artan serbest hacim ile birlikte metilalin de membrandan

difüzyonunu kolaylaştırır. Geçen akımdaki metilal konsantrasyonu arttıkça, metanol seçiciliği düşmüştür. Özetle beslemedeki metanol konsantrasyonundaki artış, membranın şişmesi ile sonuçlanmış ve metanol seçiciliği düşmüştür (Kittur ve ark., 2013; Jalal ve ark., 2015; Tsou ve ark., 2015).

Ağırlıkça %6 metanol içeren besleme karışımı ile yapılan deneylerde $0.24 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sa}$ akı değeri elde edilirken, ağırlıkça %20 metanol içeren besleme karışımı ile yapılan deneylerde $0.71 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sa}$ akı değeri elde edilmiştir. Metanol seçicilik değeri ise ağırlıkça %6 metanol içeren besleme karışımında 8478 iken ağırlıkça %20 metanol içeren besleme karışımında 864'e düşmüştür.

3.2.3. ZIF-8 katkı oranının etkisi

ZIF-8 miktarının (ağırlıkça %0.25, %0.5, %0.75 ve %1) toplam akı ve metanol seçiciliği üzerindeki etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 6. ZIF-8 katkı miktarının ayırma performansına etkisi (Çalışma koşulları: 20°C , ağırlıkça %6 metanol içeren besleme)

ZIF-8 miktarı arttıkça toplam akı değerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum, PEI membran içerisinde yer alan ZIF-8'in metanol için tercihli difüzyon kanallarına sahip olması ile açıklanabilir. ZIF-8 yükleme oranı arttıkça, membran matrisi içerisinde difüzyon kanallarının artması metanol transferini kolaylaştırdığı gibi metanol ile birlikte metilalinde membrandan transferini arttırır. Bu yüzden akı artarken, metanolün seçicilik değeri azalır. Ağırlıkça %0.25 ZIF-8 katkılı PEI membranda $0.23 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sa}$ akı değeri elde edilirken ZIF-8 oranı %1'e arttırıldığında akı değeri $1.24 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{sa}$ 'e yükselmiştir. Metanol seçiciliği değerleri ise ağırlıkça %0.25 ve %1 ZIF-8 katkılı PEI membranlarda sırasıyla 8169 ve 5478 olarak elde edilmiştir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, yeşil çözücü ve yakıt biyokatki maddesi metilalin saflaştırılması için ZIF-8 katkılı PEI membranlar kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. FTIR analizi ile membranların karakteristik pikleri ve bağ değişiklikleri belirlenmiştir. Membranların termal dayanımları TGA ile analiz edilmiştir. Membranların kesit

görüntüleri SEM analizi ile incelenmiştir. Karakterizasyon testleri sonucunda ZIF-8'in PEI membran ile uyumlu bir yapı sergilediği, ZIF-8 ilavesinin termal dayanımı artırdığı görülmüştür. Pervaporasyon ile metilal/metanol karışımlarının saflaştırılmasında ise operasyon sıcaklığının, besleme konsantrasyonunun ve ZIF-8 yükleme oranının ayırma performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Optimum çalışma koşulları, 20°C operasyon sıcaklığı, ağırlıkça %6 metanol besleme konsantrasyonu ve ağırlıkça %0.5 ZIF-8 yükleme oranı olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında en yüksek ayırma performansı $0.57 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ akı ve 8169 metanol seçiciliği olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar sentezlenen ZIF-8 yüklü PEI membranın metilal/metanol karışımından metanolün saflaştırılması için yüksek ayırma performansı gösterdiği ve pervaporasyon prosesinin metilal/metanol karışımını ayırma için alternatif bir süreç olduğunu göstermektedir.

Teşekkür

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

Kaynaklar

- Amirilargani M, Sadatnia B 2014. Poly(vinyl alcohol)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *J. Membr. Sci.* 469:1–10.
- Ahmed SF, Debnath JC, Mehejabin F, Islam N, Tripura R, Mofijur M, Hoang AT, Rasul MG, Vo DVN 2023. Utilization of nanomaterials in accelerating the production process of sustainable biofuels. *Sustain. Energy Technol. Assess.* 55:102894.
- Baker RW 2000. *Encyclopedia of Separation Science*. Germany: Academic Press, pp. 205.
- Barankova E 2017. *Synthesis of Thin Film Composite Metal-Organic Frameworks Membranes on Polymer Supports*, King Abdullah University of Science and Technology, Doctor of Philosophy, Kingdom of Saudi Arabia.
- Basile A, Figoli A, Khayet M. 2015. *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications* (1. Basım). UK:Woodhead Publishing.
- Basile A, Marcello De Falco MD, Centi G, Iaquaniello G. 2016. *Membrane Reactor Engineering: Applications for a Greener Process Industry*, United Kingdom:Wiley.
- Basu S, Balakrishnan M. 2017. Polyamide thin film composite membranes containing ZIF-8 for the separation of pharmaceutical compounds from aqueous streams. *Sep. Purif. Technol.* 179:118–125.
- Carretier E, Moulin P, Beaujean M, Charbit F. 2003. Purification and dehydration of methylal by pervaporation. *J. Membr. Sci.* 217:159–171.
- Chen BK, Su C, Tseng T, Tsay MC 2006. Preparation of Polyetherimide Nanocomposites with Improved Thermal, Mechanical and Dielectric Properties. *Polym. Bull.* 57:671–68.
- Das S, Banthia AK, Adhikari B. 2007. Improved conversion to ethyl acetate through removal of water of esterification by membrane pervaporation. *Indian J. Chem. Technol.* 14:552–559.

- Demirciyeva F 2006. Membran Yöntemi Kullanarak Metan-Karbondioksit Gaz Karışımından Metanın Ayrıştırılması. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Dong Y, Dai C, Lei Z 2018. Extractive distillation of methylal/methanol mixture using the mixture of dimethylformamide (DMF) and ionic liquid as entrainers. *Fuel* 216:503–512.
- Gao R, Zhang Q, Lv R, Soyekwo F, Zhu A, Liu Q. 2017. Highly efficient polymer-MOF nanocomposite membrane for pervaporation separation of water/methanol/MTBE ternary mixture. *Chem. Eng. Res. Des.* 117: 688-697.
- Gonçalves VLC, Pinto BP, Silva JC, Mota CJA 2008. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catal. Today*, 133–135:673–677.
- Guo WF, Chung TS, Matsuura T 2004. Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity. *J. Membr. Sci.* 245:199–210.
- Jalal TA, Bettahalli NMS, Le NL, Nunes SP 2015. Hydrophobic Hyflon AD/Poly(vinylidene fluoride) Membranes for Butanol Dehydration via Pervaporation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54:11180–11187.
- Kittur AA, Jeevankumar BK, Kariduraganavar MY, College SDM 2013. Pervaporation separation of water-dioxane mixtures through poly (vinyl alcohol)-silicone based hybrid membranes. *Int. J. Curr. Eng. Technol.* 1:148–156.
- Li J, Si X, Li X, Wang N, An Q, Ji S 2018. Preparation of acid-resistant PEI/SA composite membranes for the pervaporation dehydration of ethanol at low pH. *Sep. Purif. Technol.* 192:205–212.
- Lu X, Ma J, Ji L, Huang Z 2007. Experimental Study on the Combustion Characteristics and Emissions of Biodiesel Fueled Compression Ignition Engines with Premixed Dimethoxymethane. *Energ. Fuel.* 21:3144–3150.
- Mensitieri G, Scherillo G, Manna PL, Musto P 2019. Sorption Thermodynamics of CO₂, H₂O, and CH₃OH in a Glassy Polyetherimide: A Molecular Perspective. *Membranes.* 9: 1-30.
- Park KS, Ni Z, Cote AP, Choi JY, Huang R, Uribe-Romo FJ, Chae HK, O'Keeffe M, Yaghi OM 2006. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *PNAS.* 103:10186–10191.
- Shi GM, Yang T, Chung TS 2012. Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols. *J. Membr. Sci.* 415–416:577-586.
- Song Q, Nataraj SK, Roussanova MV, Tan JC, Hughes DJ, Li W, Bourgoin P, Alam MA, Cheetham AK, Muhtaseb SAA, Sivaniah E. 2012. Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation. *Energy Environ. Sci.* 8: 8359-8369.
- Tsou CH, An QF, Lo SC, Guzman MD, Hung WS, Hu CC, Lai JY 2015. Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration. *J. Membr. Sci.* 477:93–100.
- Wasewar K, Patidar S, Agarwal VK 2009. Esterification of lactic acid with ethanol in a pervaporation reactor: modeling and performance study. *Desalination* 243:305–313.
- Zhang S, Zou Y, Wei T, Mu C, Liu X, Tong Z 2017. Pervaporation dehydration of binary and ternary mixtures of n-butyl acetate, n-butanol and water using PVA-CS blended membranes. *Sep. Purif. Technol.* 173: 314–322.