

## Biyoyakıt Bütanolün Metal Organik Kafes (MOF) İçeren Karışık Matrisli UiO-66/PVA Membranlar Kullanılarak Pervaporasyon Prosesi ile Dehidrasyonu

*Dehydration of Biofuel Butanol Using Mixed Matrix PVA/UiO-66 Membranes Containing Metal Organic Framework By Pervaporation Process*

Derya ÜNLÜ\*

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 06.09.2019 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 22.12.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 31.12.2019

### Öz

Bu çalışmada geleceğin önemli bir biyoyakıt maddesi olarak görülen bütanolün pervaporasyon ile dehidrasyonu hedeflenmiştir. Bu amaçla UiO-66 yüklü karma matris PVA membranlar sentezlenmiştir. Membranlar çözeltiden döküm ve solvent buharlaştırma tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Saf PVA membrana UiO-66 ilavesinin membran kimyasal bağ yapısında meydana getirdiği değişim FTIR ile analiz edilmiştir. Membranların morfolojik yapıları ise SEM analizleri ile belirlenmiştir. Membranların besleme karışımındaki bileşenlere ilgisini belirlemek için solvent tutma deneyleri yapılarak su ve bütanol tutma kapasiteleri belirlenmiştir. UiO-66 miktarının, besleme su konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının membran ayırma performansına etkisi incelenmiştir. En iyi ayırma performansı ağırlıkça %0.5 UiO-66 yükleme oranı, ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu ve 40°C operasyon sıcaklığında elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Biyoyakıt, Bütanol, Pervaporasyon, PVA, UiO-66

### Abstract

*In this study, it was aimed to dehydration of butanol which has been seen as biofuel of future by pervaporation. For this purpose, UiO-66 loaded mixed matrix PVA membranes were synthesized. Membranes were prepared by using solution casting and solvent evaporation method. The change of chemical bonds of pristine membrane with addition of UiO-66 was analyzed by using FTIR. Morphological structure of membrane was determined by SEM analysis. In order to determine the affinity of membranes on components in feed mixture, solvent uptake test had been done. Effects of UiO-66 amount, feed water concentration and operation temperature were investigated on separation performance. The best separation performance had been determined as 0.5 wt.% of UiO-66 loading amount, 5 wt.% of feed water concentration and 40°C of temperature.*

**Keywords:** Biofuel, Butanol, Pervaporation, PVA, UiO-66

\* Derya ÜNLÜ; derya.unlu@btu.edu.tr, Tel: (0224) 300 38 28, orcid.org/0000-0001-5240-5876

## 1. Giriş

Fosil yakıtların tüketimi sonucunda ortaya çıkan küresel ısınma, fosil yakıtlara olan bağıllığı azaltarak yenilenebilir ve sürdürülebilir enerjiye olan ilgiyi önemli derecede arttırmıştır. Biyoyakıtlar, biyolojik proseslerle biyokütleden üretilen ve fosil yakıtlarla yer değiştirebilecek potansiyele sahip önemli bir alternatif yakıt olarak görülmektedirler. Biyoyakıtlar arasında biyobütanol benzin ile yer değiştirebilecek geleceğin yakıtı olarak görülen önemli bir enerji kaynağıdır. Biyobütanol, biyoetanol ile karşılaştırıldığında mükemmel yanma performansına ve yüksek oktan sayısına sahiptir. Benzin ve dizel ile modifikasyon gerektirmeden karışabilir olması otomotiv yakıtlarında uygulanabilirliğini arttırmaktadır (Tang vd., 2019). Bütanol genellikle biyokütleden fermantasyon yoluyla üretilmektedir, ancak bütanolün fermantasyon sonucundaki çözelti içerisindeki konsantrasyonu %3'ten daha azdır. Bu nedenle, ayırma işlemi iki aşamadan oluşur: (i) yüksek oranda bütanol ile zenginleştirilmiş bir karışım elde etmek için bütanolün seyreltik sulu çözeltilerden damıtma yoluyla (yaklaşık % 80.0 bütanol) geri kazanımı, ve (ii) ağırlıkça % 99.5'in üzerinde bir bütanol konsantrasyonuna dehidrasyonu. Bütanol dehidrasyonu için kullanılan geleneksel ayırma prosesleri (distilasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon) oldukça maliyetli ya da yoğun enerji gerektiren proseslerdir. Bütanolün fermantasyon ortamından ayrılması toplam proses maliyetinin %60-80'ini oluşturmaktadır. Bu da yüksek maliyet anlamına gelmektedir. Bu yüzden etkili ve ekonomik bir ayırma teknolojisinin gelişimi; biyoyakıtların düşük maliyette, ekonomik üretimi için gereklidir (Dong vd., 2014, Liu vd., 2013, Niemisto vd., 2013). Pervaporasyon, kimya ve enerji endüstrisinde distilasyon ve adsorpsiyon gibi geleneksel ayırma prosesleri ile yer değiştirebilecek alternatif bir membran destekli ayırma prosesidir. Pervaporasyon ekonomik, enerji ve çevre dostu bir prosesdir (Baker, 2000; Basile vd., 2016). Pervaporasyon prosesi ile ısıya duyarlı karışımları ve buhar ve sıvı faz dengesinde azeotropik noktaya ulaşan karışımları ayırmak mümkündür (Xu ve Chung, 2017).

Pervaporasyon, membran boyunca kısmi buharlaşma ile sıvı karışımların ayrıldığı membran destekli ayırma prosesidir. Pervaporasyon ile ayırma temelde iki adımda gerçekleşir: (i) sıvı fazdan adsorpsiyon ve membran boyunca difüzyon (ii) buhar fazdan desorpsiyon. Pervaporasyon prosesinde kullanılan

membran çözelti içinden seçici olduğu bileşenin geçişine izin vererek ayırma işlemini gerçekleştirmektedir (Huang vd., 2014).

Pervaporasyon membranlarını, polimerik ve inorganik membranlar olarak sınıflandırmak mümkündür. İnorganik membranlar, mükemmel termal, mekanik ve kimyasal dayanıma sahiptirler. Ancak yüksek kırılma yapıları ve yüksek üretim maliyetleri uygulama alanlarını sınırlar. İnorganik membranlarla kıyaslandığında, polimerik membranlar kolay üretimi, düşük maliyeti ve iyi ayırma performansı gibi avantajlarından dolayı pervaporasyonda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. İnorganik membranlar ile polimerik membranların performansını birleştirmek için organik polimerler içerisinde dağıtılmış inorganik dolguları içeren karma matris membranlar sentezlenmektedir. İnorganik partiküllerin, polimerik matrisler içerisine yerleştirilmesi ile yüksek geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin birleştirilerek iyi ayırma performansı sağlanmasının yanında aynı zamanda inorganik membranların sahip olduğu kırılma özelliği de ortadan kaldırılmış olunur. Zeolitler, metal oksitler, karbon nanotüpler, grafen oksitler ve metal organik kafes yapılar inorganik dolgu maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Bu inorganik dolgular arasında metal organik kafes yapılar, karma matris membranlar için geniş yüzey alanı, kontrol edilebilir gözeneklilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve polimer zincirleri ile uyumluluk gibi özelliklerinden dolayı gelişen malzemeler olarak görülmektedirler (Xu ve Chung, 2017).

Metal-organik kafes yapılar, metal iyonlarının birbirine bağlanması sağlayan organik köprü ligantlar ve metal iyonu ve/veya metal kümelerinin bir araya gelmesi ile oluşan, çok sayıda metal ve organik bağ kombinasyonu ile oluşabilen, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli kristal malzemelerdir. Yapılarında bulunan organik bileşenlerden dolayı polimerlerle uyum sorunu yaşamamaktadırlar (Furukawa vd., 2013; Tu vd., 2018). Yüksek yüzey alanları, büyük gözenek hacmi gibi istenilen özellikte sentezlenebilmeleri metal organik kafes yapıların kullanım alanlarının çeşitlenmesini sağlamıştır (Dey vd. 2013; Huang vd. 2010). Pervaporasyon ile ayırma işlemi de metal organik kafes yapıların kullanımı son yıllarda oldukça yoğun ilgi görmektedir (Jin vd., 2019; Mao vd., 2019; Hua vd., 2014; Shi vd., 2012).

Metal organik kafes yapılardan biri olan UiO-66, yüksek gözeneklilik, mükemmel kimyasal ve

termal dayanım gibi pervaporasyon için uygun birçok önemli özelliğe sahiptir. Mükemmel kimyasal dayanım, karboksilat oksijenler ile Zr atomları arasındaki güçlü asit ve güçlü baz etkileşimleri arasındaki güçlü kovalent bağları ile sağlanmaktadır. Çok geniş pH aralığında suya ve organik solventlere yüksek kimyasal dayanım göstermektedirler (Xu ve Chung, 2017; Wang vd., 2017).

Bu çalışmada geleceğin biyoyakıtı olarak görülen biyobütanolün dehidrasyonu, UiO-66 yüklü karma matris PVA membran ile pervaporasyon prosesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UiO-66/PVA karma matris membranın bağ yapıları FTIR ile analiz edilmiş, yapısal karakterizasyonu ise SEM analizi ile belirlenmiştir. Biyobütanolün dehidrasyonuna; membran yüklenen UiO-66 miktarının, besleme konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

## 2. Gereç ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Membran hazırlamada kullanılan polimer PVA Sigma Aldrich, membran çapraz bağlama kimyasalları glutaraldehit Sigma Aldrich, aseton ve hidroklorik asit JT Baker Chemicals firmasından temin edilmiştir. Metal organik kafes yapı UiO-66 sentezinde kullanılan kimyasallardan tereftalik asit, asetik asit ve dimetilformamid Sigma Aldrich firmasından, zirkonyum klorid ise aber GmbH firmasından satın alınmıştır.

### 2.2. UiO-66 Sentezi

Ağırlıkça %0.42 ZrCl<sub>4</sub>, ağırlıkça %0.30 tereftalik asit ve hacimce %3 asetik asit, dimetilformamid (DMF) ile 100°C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılmıştır. 24 saatin sonunda karışım oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına soğuyan karışım santrifüj edilerek UiO-66 elde edilmiştir. Elde edilen UiO-66 birkaç kez DMF ile yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir (Xu ve Chung, 2017).

### 2.3. Membran Sentezi

Ağırlıkça %5 PVA 90°C'de suda çözülerek polimerik membran çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra sentezlenen metal organik kafes yapı UiO-66 belirlenen oranlarda (PVA miktarının ağırlıkça %1-5 oranında) membran çözeltisine ilave edilerek homojen bir karışım elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır. Hazırlanan karma matris membran cam yüzeye

dökülerek %35 bağıl neme sahip ortamda oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra membranın suda çözünmesini engellemek için çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlama işlemi 30 ml aseton 10 ml su, 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 2 ml glutaraldehitten oluşan çapraz bağ çözeltisinde membranların 12 saat bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Membran çapraz bağ banyosundan çıkarıldıktan sonra üzerinde kalan kimyasallardan arındırmak için saf su ile yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

### 2.4. Membran Karakterizasyonu

Membrana ilave edilen UiO-66 metal organik kafes yapının membranın bağ yapılarında meydana getirdiği değişim FTIR ile analiz edilerek saf PVA membran ile karşılaştırma yapılmıştır. Saf ve UiO-66 yüklü PVA membranların morfolojik yapıları ise yüzey görüntüleri alınarak SEM analizi ile belirlenmiştir.

### 2.5. Membranların Su Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan membranların beslemedeki bileşenlere ilgisini belirlemek için alkol ve suda, solvent tutma testleri yapılmıştır. Ağırlığı belirlenmiş kuru membran numuneleri bütanol ve suya ayrı ayrı daldırılmıştır. Bütanol ve suda şişen membran numuneleri farklı zaman aralıklarında alınarak öncelikle yüzeyde kalan solvent ve suyu gidermek için filtre kağıdı ile kurulanmış, sonrasında ağırlıklarını belirlemek için tartımları alınmıştır. Membran ağırlığı sabit kalana kadar ölçümlere devam edilmiştir. Membranın ağırlığının sabit kalması, membranın sorpsiyon dengesine ulaştığını göstermektedir. Membranların solvent ve su tutma kapasiteleri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Su Tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{W_{\text{kuru}} - W_{\text{denge}}}{W_{\text{kuru}}} \quad (1)$$

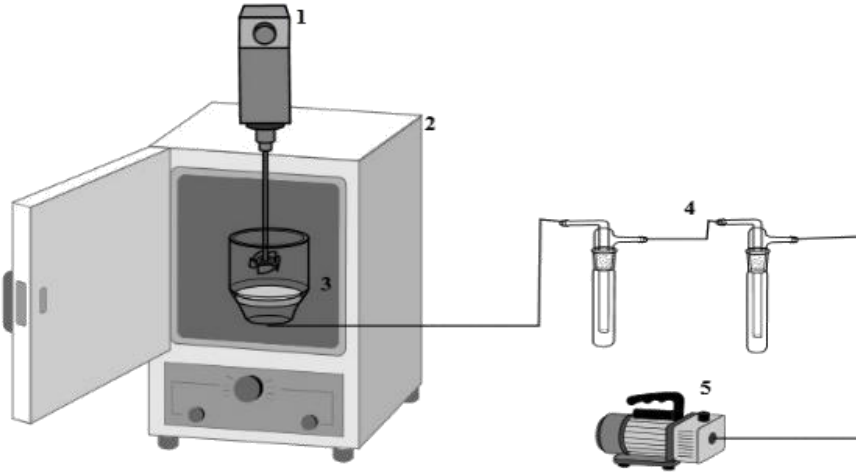
Eşitlik 1 'de  $W_{\text{kuru}}$  kuru membranın ağırlığını,  $W_{\text{denge}}$  ise sorpsiyon dengesine ulaşan membranın ağırlığını ifade etmektedir.

### 2.6. Biyobütanolün Pervaporasyon ile Dehidrasyonu

Biyobütanolün dehidrasyonu Şekil 1'de görülen laboratuvar ölçekli pervaporasyon ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon ünitesinde katkısız PVA membran ve bir çeşit metal organik kafes yapı olan UiO-66 yüklü karma matris PVA

membran kullanılmıştır. Dehidrasyon işleminin istenilen sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi için membran hücresi etüv içerisine yerleştirilmiştir. Böylece sıcaklık kontrolü etüv ile sağlanmıştır. Besleme çözeltisi, ayırma işlemi boyunca membran hücresine yerleştirilen bir mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Pervaporasyon ünitesinde membran hücresinde besleme karışımının bulunduğu bölüm atmosferik basınçta iken, alt akım vakum basıncı altında 5 mbar'da tutulmuştur. Alt akım ve üst akım arasındaki bu basınç farkı membran boyunca taşınım için bir itici güç oluşturmuştur. Kullanılan membranlar hidrofilik özellikte olduğu için besleme karışımı içerisinden bulunan su membrandan geçerek, alt akımdaki düşük vakum basıncı altında buharlaşarak ayrılmıştır. Buhar

fazda elde edilen geçen akım, yoğunlaştırılarak tekrar sıvı fazda elde edilmiştir. Yoğunlaştırma işlemi, sıvı azot ile doldurulmuş geçen akım toplama kapanlarında gerçekleştirilmiştir. Geçen akım toplama kapanlarından alınan numuneler kalibre edilmiş el tipi alkol refraktometresi ve Agilent marka GC-7820A model gaz kromatografisi kullanılarak analiz edilmiş, numunedeki bileşen konsantrasyonları belirlenmiştir. Termal iyonlaşma dedektörü ile HP-INNOWAX kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak azotun kullanıldığı analizi metodunda dedektör sıcaklığı 250°C'dir. Fırın programına göre; 1 dakika 60°C sabit sıcaklıkta tutulmuş, 5°C/dakika hızla 8 dk'da 100°C sıcaklığa çıkarılmış, ardından 10°C/dakika hızla 220°C sıcaklığa çıkarılmıştır.



**Şekil 1.** Pervaporasyon ünitesi (1) Mekanik karıştırıcı (2) etüv (3) membran hücresi (4) geçen akım toplama kapanları (5) vakum pompası

Biyobütanolün dehidrasyonunda kullanılan pervaporasyon prosesinin ayırma başarısı akı ve seçicilik değerleri hesaplanarak belirlenmiştir. Akı, birim zamanda birim alanda membran boyunca taşınan madde miktarıdır. Kullanılan membranın yüzey alanı 9.62 cm<sup>2</sup> olup, belirli zaman aralıklarında alınan numunenin akı değeri Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \quad (2)$$

Buradaki J, akıyı (kg/m<sup>2</sup>.h); m, kapanlarda biriken numune miktarını (kg), A; membran alanını (m<sup>2</sup>), t ise zamanı (saat) göstermektedir.

Seçicilik ise Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{C_{\text{su,geçen}} / C_{\text{bütanol,geçen}}}{C_{\text{su,besleme}} / C_{\text{bütanol,besleme}}} \quad (3)$$

$C_{\text{su,geçen}}$  ve  $C_{\text{bütanol,geçen}}$ , su ve bütanolün geçen akımdaki konsantrasyonları,  $C_{\text{su,besleme}}$  ve  $C_{\text{bütanol,besleme}}$  ise su ve bütanolün besleme karışımındaki konsantrasyonlarıdır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

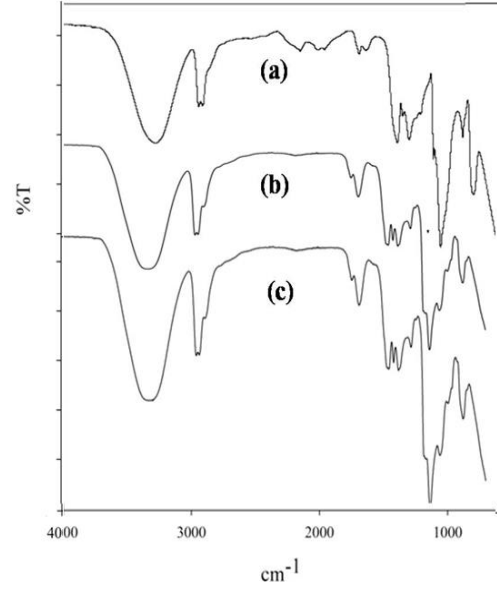
#### 3.1. Membran Karakterizasyonu

Saf PVA membran ile UiO-66 yüklü karma matris membranın FTIR analizleri Şekil 2'de görülmektedir. UiO-66 ilavesinin PVA'nın bağ yapısında belirgin bir değişiklik yapmadığı

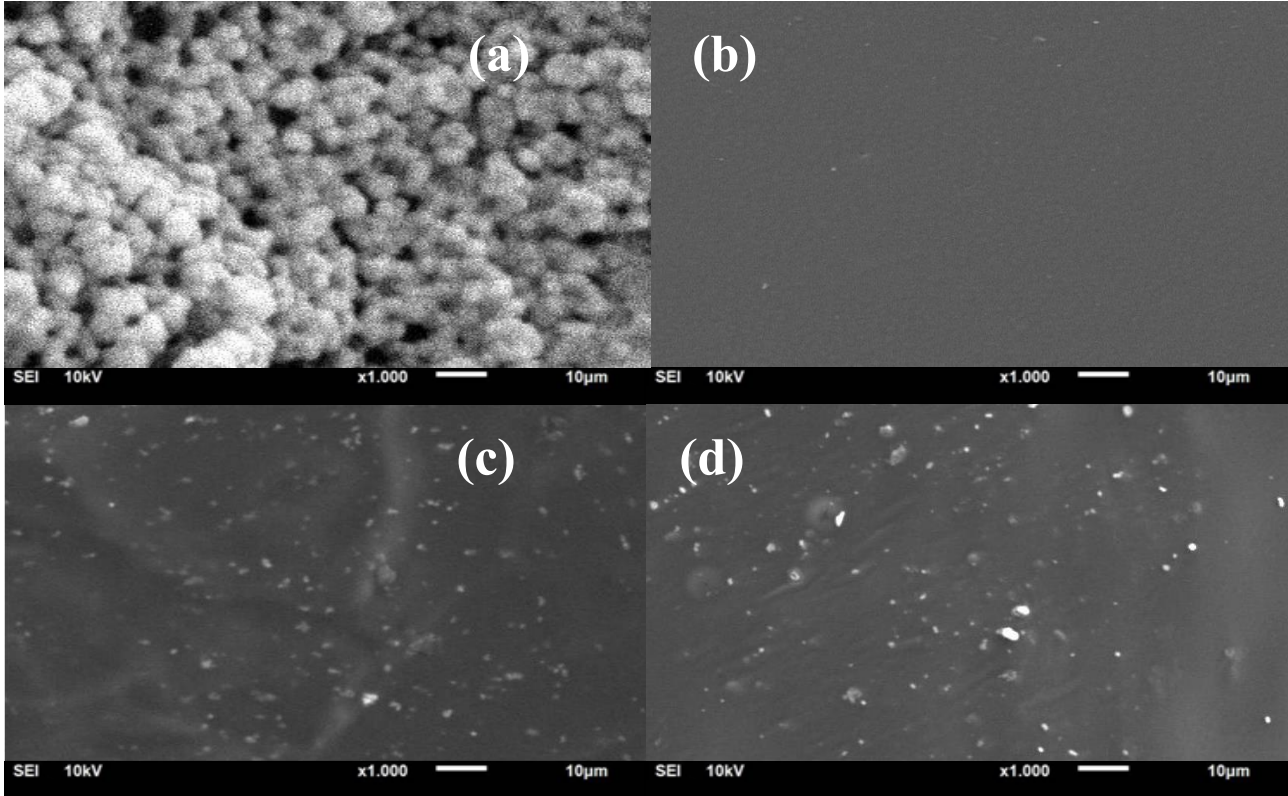
gözlenmiştir. Saf PVA membranın -OH, C-H ve C-OH bağları sırasıyla 3314, 2928 ve 1090  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 2a). UiO-66 yüklü karma matris PVA membranın -OH piki, PVA ile UiO-66 arasında oluşan hidrojen bağlarından dolayı 3246  $\text{cm}^{-1}$ 'e kayar (Wu vd., 2018). 1675, 1507, 1157, 1094, 1020, ve 850  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler membran içindeki metal organik kafes yapı UiO-66'nın varlığını ifade etmektedir (Şekil 2b ve 2c). Sekiz kez kullanım sonrasında UiO-66 yüklü karma matris membran yeniden analiz edilmiş, membranın kimyasal bağ yapısında değişim olmadığı, yapıdaki UiO-66'ların varlığını koruduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2c).

Şekil 3'te sentezlenen UiO-66 parçacıklarının, saf PVA membranın, kullanılmamış ve kullanılmış UiO-66 yüklü PVA membranların yüzey görüntüleri verilmiştir. Şekil 3a'da sentezlenen UiO-66 metal organik kafes yapısı görülmektedir. Membranların SEM görüntülerine bakıldığında ise saf PVA membranın yüzeyinin homojen olduğu ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3b). UiO-66 yüklü PVA membranın ise yüzeyinde görülen açık renkli parçacıklar membranın yapısındaki UiO-66 parçacıklarının varlığını göstermektedir (Şekil 3c). Deneysel çalışmalar esnasında, membranlarda yapısal deformasyon gözlenmemiştir. Sekiz kez ayırma

işleminde kullanılan membranın SEM görüntülerine bakıldığında ise membran yüzeyinde UiO-66 parçacıklarının varlığı açıkça görülmektedir (Şekil 3d). Bu durum, membranın kararlı bir aktiviteye ve güçlü bir mekanik dirence sahip olduğunu göstermiştir.



**Şekil 2.** FTIR spektrumu (a) Saf PVA membran (b) Kullanılmamış UiO-66 yüklü PVA membran (c) Kullanılmış UiO-66 yüklü PVA membran



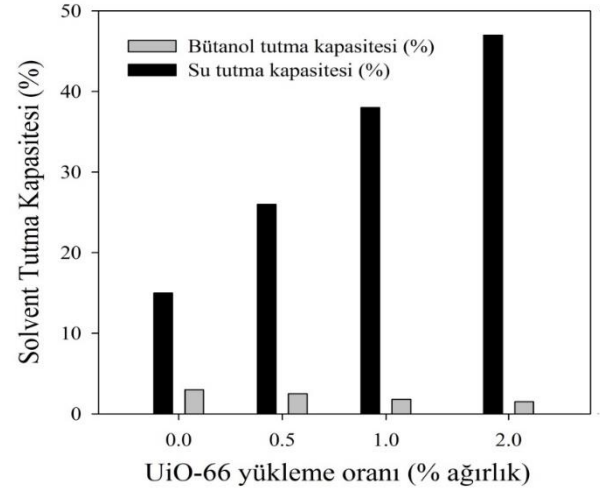
**Şekil 3.** SEM yüzey görüntüleri (a) UiO-66 (b) Saf PVA membran (c) UiO-66 yüklü PVA membran (d) Ayırmada kullanılmış UiO-66 yüklü PVA membran

### 3.2. Membranların Su Tutma Kapasiteleri

Solvent ve su tutma kapasitesi membranların su ve bütanole olan ilgisi hakkında bilgi vermektedir. UiO-66 yükleme oranı arttıkça su tutma oranı %15'ten %47'ye artmıştır. Membranlara ilave edilen UiO-66 partikülleri yüksek su çözünürlüğü sağlar. Diğer yandan UiO-66 miktarı arttıkça bütanol tutma oranı azalmıştır. Bu durum membranın su sorpsiyon yani su çözünürlük seçiciliğinin UiO-66 yüklemesi ile artmasının bir sonucudur. UiO-66 partikülünün ligandı terafitalik asit, hidrofilik fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu fonksiyonel gruplar, su ile etkileşime girerek suyun tutulma miktarını artırır. Bu nedenle de UiO-66 oranı arttıkça membranın su tutma kapasitesi artarken, bütanol tutma kapasitesi azalmıştır. Şekil 4'te bu durum açıkça görülmektedir.

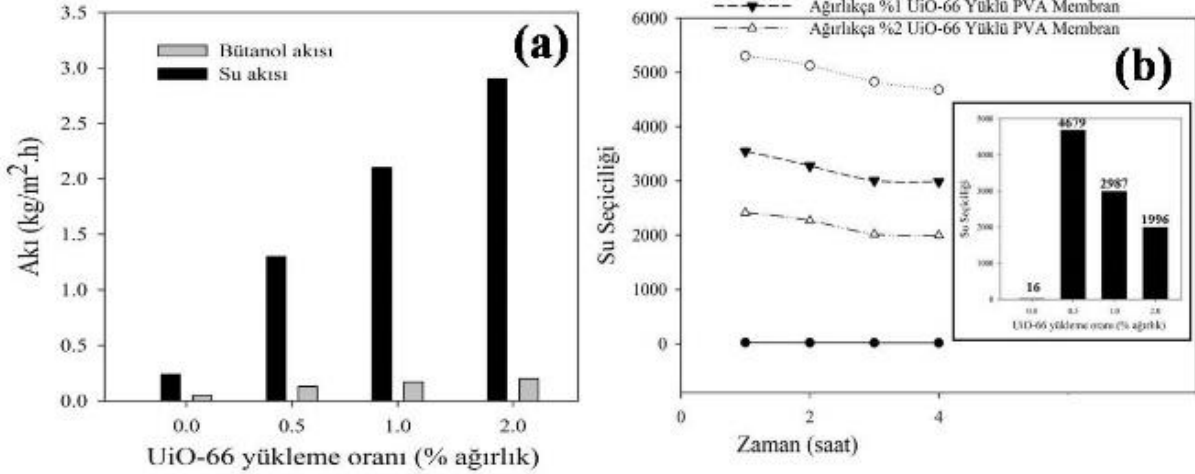
### 3.3. Pervaporasyon Deneyi Sonuçları

Metal organik kafes yapıların karma matris membranlara ilavesi, membranların ayırma performansını etkileyen önemli bir faktördür. Bu çalışmada da metal organik kafes yapı UiO-66



Şekil 4. UiO-66 yükleme oranının solvent tutma kapasitesine etkisi

yüklü karma matris PVA membranları farklı UiO-66 yükleme oranlarında hazırlanmış ve biyobütanolün pervaporasyon ile dehidrasyon işleminde ayırma performansları incelenmiştir. Elde edilen akı ve seçicilik değerlerine UiO-66 yükleme oranının etkisi Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. UiO-66 yükleme oranının akı ve seçiciliğe etkisi (40°C, ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu)

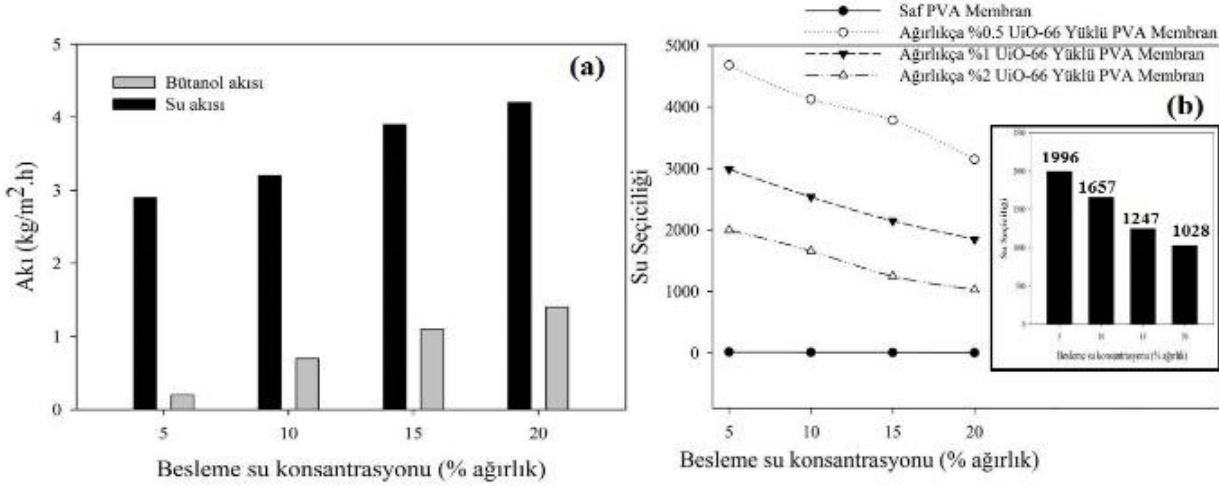
UiO-66 miktarı arttıkça PVA ve UiO-66 arasında kurulan hidrojen bağları ile ilgili olarak membranın sertliği ve dayanımı artmaktadır. PVA'ya ilave edilen UiO-66 membranın hidrofilitasını arttırarak Bölüm 3.2'de de belirtildiği gibi yüksek su tutma kapasitesi gösterir. Ancak membranın şişerek zayıf özellik göstermemesi UiO-66'nın suya dirençli bir yapıya sahip olması nedeniyle UiO-66 ilavesinin membranın mekanik dayanımını da arttırdığını

göstermektedir (Liu vd. 2015; Miyamoto vd. 2017). Ancak yapılan su tutma testleri ile ve yapılan literatür araştırmalarına göre, PVA'ya yüksek miktarda UiO-66 yüklemesinin aglomerasiyona neden olacağı ve bunun membranın sertliğini azaltıp, şişmeyi daha fazla arttıracağı öngörülmüştür (Wu vd. 2018). Bu sebeple membrana maksimum %2 oranında UiO-66 eklenmiştir. UiO-66 yükleme oranı membran çözeltisi içerisindeki PVA miktarının ağırlığı

temel alınarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça %95 bütanol içeren bütanol/su karışımında membranların gösterdiği ayırma performansı Şekil 5'te görülmektedir. Saf PVA membran 0.24 kg/m<sup>2</sup>.h su akısı ve 16 seçicilik değerine sahipken, UiO-66 yüklü karma matris membranların akı ve seçicilik değerleri her oranda saf membrandan daha yüksek elde edilmiştir. Ağırlıkça %0.5, %1 ve %2 UiO-66 yüklü karma matris membranların akı değerleri sırasıyla 1.3, 2.1, 2.9 kg/m<sup>2</sup>.h iken

seçicilik değerleri 4679, 2987 ve 1996 olarak elde edilmiştir (Wang vd., 2017). Seçicilik değeri membranın şişmesine bağlı olarak zamanla azalmasına rağmen saf PVA membrana göre oldukça yüksek değerdedir.

Besleme su konsantrasyonunun akı ve seçiciliğe etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir. Deneyler 40°C sıcaklıkta, ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü membran ile gerçekleştirilmiştir.



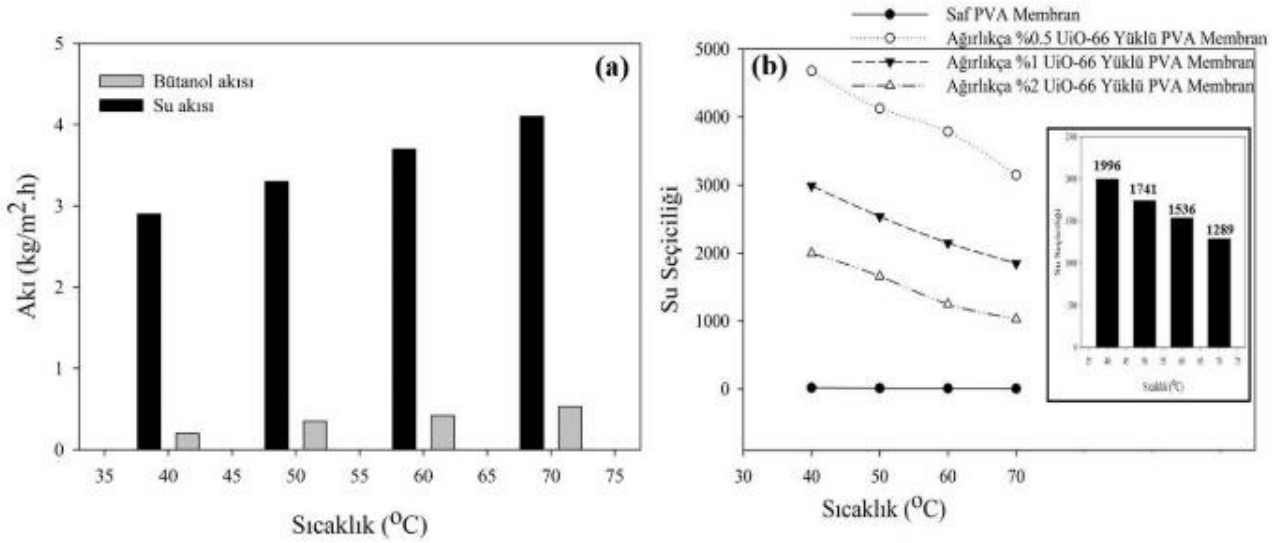
**Şekil 6.** Besleme su konsantrasyonunun (a) akı (40°C, ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü membran) ve seçiciliğe etkisi (40°C)

Besleme su konsantrasyonu arttıkça kısmi su akısı ile birlikte bütanolün akısı da artmaktadır. Besleme su konsantrasyonu ile akı ilişkisi membrandaki polimer molekülleri ile geçen akıdaki moleküller arasındaki etkileşim ile açıklanmaktadır. Başka bir deyişle PVA hidroksil gruplara sahip hidrofilik bir polimerdir. Bu yüzden yüksek polariteye sahiptir ve suyla hidrojen bağı yaparak güçlü etkileşimler kurar. Yüksek besleme su konsantrasyonunda çok sayıda su molekülü membran ile temas eder. Bu yüzden daha fazla su molekülü membrana sorulanır. Bu da membranda yüksek şişme derecesi ile sonuçlanır. Şişmiş membran daha fazla su molekülünün difüze olmasına izin verir ve suyun geçiş akısı, besleme su içeriği arttıkça artar. Bütanolün akısı da besleme su konsantrasyonunun artması ile artış gösterir. Suyun polimerik membran üzerinde plastikleştirme etkisi sonucu artan serbest hacim, membrandan bütanolün de difüzyonunu artırır ve bu durum bütanol akısının da artması ile sonuçlanır. Ancak bütanolün akı değeri suyun akı değerinin yanında her zaman daha düşüktür. Bu durum membranın hidrofilik yapısı ile ilgilidir. PVA hidrofilik bir membran olduğundan suya daha fazla ilgi gösterir. Membran sentezinde kullanılan polimerik malzemeler ile bileşenler arasındaki ilgiyi

tanımlamak için en basit yaklaşım çözünürlük parametresidir. PVA'nın ve suyun çözünürlük parametresi sırasıyla 39.1 ve 47.9'dur. Bütanolün ise 16 olarak belirlenmiştir (Tsou vd., 2013). Çözünürlük parametresi teorisine göre bileşenlerin çözünürlük parametreleri değerleri birbirine ne kadar yakınsa, bu durum malzemelerin güçlü etkileşimde olduğunu gösterir. Bu nedenle suyun akı ve seçicilik değeri bütanole göre her zaman daha yüksektir. Su akısındaki artış ile kıyaslandığında bütanol akısının artışı, besleme su konsantrasyonunun artışı ile daha yavaş artış gösterir (Guo vd., 2004, Jalal vd., 2015). Ancak bütanolün akısındaki artış, seçicilik değerlerinde düşüş anlamına gelmektedir. Çünkü membran, asıl hedef olan su ile birlikte bütanolünde geçişine izin vermektedir. Bu nedenle besleme konsantrasyonu arttıkça bütanol geçişi artmış, suyun seçicilik değeri azalmıştır. Ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü PVA karma matris membran kullanıldığında besleme su konsantrasyonu %5'ten %20'ye arttıkça suyun akı değeri 2.9 kg/m<sup>2</sup>.h'ten 4.2 kg/m<sup>2</sup>.h'e artarken seçicilik değeri 1996'dan 1028'e düşüş göstermiştir. Farklı UiO-66 yükleme oranlarındaki membranlar kıyaslandığında ise en yüksek seçicilik değeri %0.5 UiO-66 yüklü membranda 3147 olarak elde edilmiştir.

Sıcaklığın membranın ayırma performansına etkisini incelemek için ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü PVA karma matris membran ile %5 besleme konsantrasyonundaki biyobütanolün pervaporas-

yon ile dehidrasyonu deneyleri yapılmıştır. Şekil 7'de sıcaklıkla akı ve seçicilik değerlerinin değişimi görülmektedir.



**Şekil 7.** Sıcaklığın (a) akı (ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu, ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü membran) ve seçiciliğe etkisi (ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu)

Sıcaklığın ayırma performansına etkisini yorumlamak için sıcaklıkla membranın yapısal özelliklerinde meydana gelen değişim ile birlikte sıcaklığın itici güce etkisi de incelenmelidir. Sıcaklığın artışı, beslemedeki bileşenlerin doymuş buhar basınçlarını hızlı bir şekilde artırır. Bu durum, karışımdaki su ve bütanolün membrandan geçiş miktarını artırır. Bu yüzden su ve bütanolün sıcaklıkla birlikte akılarında görülen artış, itici güçte meydana gelen artış ile açıklanabilir. Bununla birlikte sıcaklığın artması, polimer zincirlerinin hareketinin artması ile polimer matrisinde ulaşılabilir daha fazla serbest hacim yaratır ve moleküllerin difüzyonu artar. Suyun difüzyonundaki artış ile birlikte membranın şişme derecesinin artmasına bağlı olarak bütanolünde geçişi artar ve sıcaklık arttıkça bütanolün akısı da artış gösterir. Sıcaklık 40°C'den 70°C'ye arttıkça suyun akısı 2.9 kg/m².h'ten 4.1 kg/m².h'ye artarken, bütanolün akısı da 0.2 kg/m².h'ten 0.53 kg/m².h'ye artar. Sıcaklık artışı ile bileşenlerin akı değerlerinde artış gözlenirken seçicilik azalır. Membranın seçiciliği, difüzyon seçiciliği ve çözünürlük seçiciliğinden oluşur. Seçicilik değerleri de sıcaklıkla değişim gösterir. Hidrofilik karma matris PVA membran kullanılması dolayısıyla membran, suya yüksek çözünürlük ve difüzyon seçiciliği göstermektedir. Ancak sıcaklık polimer zincirlerinin hareketini arttırdıkça, membran su ve bütanol için daha fazla serbest hacim, daha geniş difüzyon yolu sağlar. Bu

durum, kinetik çapı daha büyük olan bütanolün (suyun kinetik çapı: 2.6 ve bütanolün kinetik çapı: 5.1 Å) membrandan transferini kolaylaştırır. Sıcaklık artışı suyun çözünürlük seçiciliğini arttırsa da, su ile birlikte bütanolünde membrandan transfer olması difüzyon seçiciliğini azaltır. Bu iki etkiye bütünü ile bakıldığında membran seçiciliğinin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir (Guo vd., 2004, Jalal vd., 2015). Sıcaklık 40°C'den 70°C'ye arttıkça suyun seçicilik değerinin 1996'dan 1289'a düştüğü görülmüştür. Sıcaklık arttıkça her UiO-66 yükleme oranında da suyun seçicilik değerinin azaldığı görülmüştür. Çünkü polimer matrisi artan sıcaklıkla esneklik kazanırken, UiO-66 ilavesi de suyun çözünürlüğünü artırarak membrandan suyun transferini kolaylaştırmıştır. Artan su transferi ve polimer zincirindeki elastikiyet polimerik membranın şişme derecesini artırarak difüzyon kanallarını genişleteceğinden su ile birlikte bütanolünde membrandan taşınımı gerçekleşir. Bu nedenle seçicilik azalma göstermektedir. 60°C'de ağırlıkça %0.5 UiO-66 yüklü membranda su seçiciliği değeri 3785 iken %2 UiO-66 yüklü membranda bu değer 1247'dir. Bu belirgin düşüş yukarıda ifade edilen çifte etkinin sonucudur.

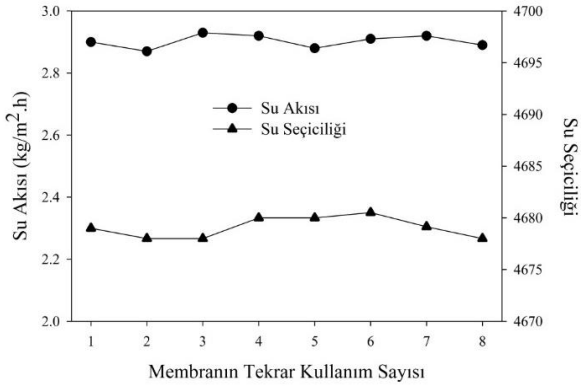
### 3.4. Membranın Tekrar Kullanılabilirliği

Membranın ayırma performansında tekrar kullanılabilirliğinin etkisi en yüksek ayırma



performansının elde edildiği, ağırlıkça %0.5 UiO-66 yüklü membran ile %5 besleme su konsantrasyonunda, 40°C sıcaklıkta incelenmiştir. Tekrar deneyleri sonucunda elde edilen su akışı ve su seçiciliği değerleri Şekil 8'de gösterilmiştir.

UiO-66 yüklü membran, ayırma işlemi sonucu membran hücresinden çıkarılmış; aynı koşullar altında 8 kez tekrar kullanılmıştır. Her kullanımdan sonra saf su ile yıkanmış, 60°C'de etüvde kurutulmuştur. İlk kullanımdan 8. kullanıma kadar benzer su akışı ve su seçiciliği değerleri elde edilmiştir. İlk kullanım sonrasında 2.9 kg/m<sup>2</sup>.h su akışı ve 4679 su seçiciliği değeri elde edilirken, membranın tekrar kullanımı sonrasında da bu değerler çok fazla değişim göstermemiş, Şekil 8'den de görüleceği üzere birbirine oldukça yakın değerler elde edilmiştir.



**Şekil 8.** Membranın tekrar kullanılabilirliği (40°C, ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu, ağırlıkça % 0.5 UiO-66 yüklü PVA membran)

Elde edilen bu sonuçlar membranın kararlı bir ayırma performansına sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle kullanılan membranın, mekanik ve kimyasal olarak kararlı ve tekrar kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

### 3.5. Literatür Karşılaştırması

UiO-66 yüklü karma matris PVA membran kullanılarak bütanolün dehidrasyonunda elde edilen akı ve seçicilik değerleri, literatürde pervaporasyon ile ayırma deneylerinde kullanılan UiO-66 yüklü membranların ayırma performansları ile karşılaştırılmıştır. Literatürde, UiO-66 yüklü karma matris PVA membranın bütanolün dehidrasyonunda kullanıldığı çalışmaya rastlanılmamıştır. Literatürde bütanolün zenginleştirilmesi için yapılmış çok sayıda çalışma var iken, hidrofilik membranlarla dehidrasyonu için yapılan çalışma sayısı oldukça azdır. Tablo 1'de bütanolün dehidrasyonunda kullanılan farklı membranların pervaporasyon deneyleri sonucunda elde edilen akı ve seçicilik değerleri verilmiştir.

Tablo 1'de verilen sonuçlara bakıldığında, bu çalışmada kullanılan UiO-66 yüklü karma matris membranların literatürde kullanılan membranlara göre daha yüksek ayırma performansı sergilediği görülmüştür. UiO-66 yüklü karma matris membranların, biyoyakıt bütanolün dehidrasyonunda etkili olduğu, farklı dehidrasyon çalışmalarında da kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

**Tablo 1.** Akı ve seçicilik değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

Membran	Besleme su konsantrasyonu (wt.%)	Sıcaklık (°C)	Ak <sub>1</sub> (kg/m <sup>2</sup> .h)	Su seçiciliği	Referans
Pervap®2510	5	80	0.8	7	Guo vd., 2004
PVA PERVAP 2510	10	60	0.5	3500	Gallego vd., 2002
GO/mPAN	10	70	4.34	1791	Tsou vd., 2013
PVA-SA	10	45	0.59	606	Pfromm vd., 2010
PVA/seramik	5	80	1	450	Liu vd., 2011
PVA-sitrik asit	10	30	0.082	171	Scharnagl vd., 1996
UiO-66/PVA	5	40	2.9	4679	Bu çalışma

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada biyoyakıt bütanolün pervaporasyon prosesi ile dehidrasyonu için saf ve UiO-66 yüklü karma matris PVA membranlar sentezlenmiştir. UiO-66 yüklü karma matris membranların ayırma performansının saf membrana göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Membrandaki UiO-66 miktarı arttıkça membranın su tutma kapasitesi artarken alkol tutma kapasitesi azalmıştır. Bu da membrandaki UiO-66 miktarı arttıkça su seçiciliğinin artması demektir. UiO-66 partiküllerinin membrandaki varlığı, suyun difüzyonunu ve çözünürlüğünü arttırdığı için UiO-66 yüklü karma matris PVA membranlarda akı ve seçicilik değeri daha yüksek elde edilmiştir. Besleme su konsantrasyonundaki artış, membranın şişme derecesini arttırarak serbest hacmi arttırırken, sıcaklıktaki artış polimer zincirlerin hareketliliğini arttırarak bileşenlerin difüzyonunu kolaylaştırmıştır. Bu da su ve bütanolün akı değerlerinin artmasına neden olmuştur. Suyun akısı yüksek bir artış gösterirken, bütanolün akısı suya göre daha düşük bir artış göstermiştir. Ancak su ile birlikte bütanolün akısında meydana gelen bu artış, membranın su seçicilik değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Membran en yüksek ayırma performansını 2.9 kg/m<sup>2</sup> h akı değeri ve 4679 su seçiciliği değeri ile ağırlıkça %0.5 UiO-66 yüklü membran ile %5 besleme su konsantrasyonunda, 40°C sıcaklıkta göstermiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda UiO-66 yüklü karma matris PVA membranın biyoyakıt bütanolün pervaporasyon prosesi ile dehidrasyonunda oldukça başarılı bir performans sergilediği ve etkili ve seçici bir ayırmanın gerçekleştirilmesi için umut vaat eden bir membran olduğu sonucuna varılmıştır.

#### Teşekkür

Bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 182N04 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

#### Çıkar Çatışması

Bu makalede olası bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

#### Kaynaklar

Baker, R.W., 2000. Encyclopedia of Separation Science, In Wilson, I.D., Adlard E.D., Cooke M., Poole C. F. (Eds.), Academic Press.Germany. Pp. 205-205.

- Basile, A., De Falco M., Centi, G. ve Iaquaniello, G., 2016. Membrane Reactor Engineering: Applications for a Greener Process Industry, Wiley, United Kingdom, 344 p.
- Dey, C., Kundu, T., Biswal, B.P., Mallick, A. ve Banerjee, R., 2013. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. Acta Crystallographica Section B, 70, 3-10.
- Dong, Z., Liu, G., Liu, S., Liu, Z. ve Jin, W., 2014. High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery. Journal of Membrane Science, 450, 38-47.
- Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O.M., 2013. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. Science, 341, 1230444.
- Gallego, L.T., Edwards, E., Lobiundo, G. ve Freitas dos Santos, L., 2002. Dehydration of water/t-butanol mixtures by pervaporation: comparative study of commercially available polymeric, microporous silica and zeolite membranes. Journal of Membrane Science, 197(1-2), 309-319.
- Guo, W.F., Chung, T.S. ve Matsuura, T. 2004. Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity. Journal of Membrane Science, 245(1-2), 199-210.
- Hua, D., Ong, Y.K., Wang, Y., Yang, T. ve Chung, T.S., 2014. ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. Journal of Membrane Science, 453, 155-167.
- Huang, A., Bux, H., Steinbach, F. ve Caro, J., 2010. Molecular-Sieve Membrane with Hydrogen Permselectivity: ZIF-22 in LTA Topology Prepared with 3-Aminopropyltriethoxysilane as Covalent Linker. Angewandte Chemie International Edition, 49, 4958-4961.
- Huang, B., Liu, Q., Caro, J. ve Huang, A., 2014. Iso-butanol dehydration by pervaporation using zeolite LTA membranes prepared on 3-aminopropyltriethoxysilane-modified alumina tubes. Journal of Membrane Science, 455, 200-206.
- Jalal, T.A., Bettahalli, N.M.S., Le, N.L. ve Nunes, S.P., 2015. Hydrophobic Hyflon AD/Poly(vinylidene fluoride) Membranes for Butanol Dehydration via Pervaporation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(44), 11180-11187.

- Jin, H., Mo, K., Wen, F. ve Li, Y., 2019. Preparation and pervaporation performance of CAU-10-H MOF membranes. *Journal of Membrane Science*, 577, 129-136.
- Liu, S., Liu, G., Zhao, X. ve Jin, W., 2013. Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 446, 181-188.
- Liu, X., Demir, N.K., Wu, Z. ve Li, K., 2015. Highly Water-Stable Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Desalination. *Journal of the American Chemical Society*, 137(22), 6999-7002.
- Liu, X., Li, Y., Liu, Y., Zhu, G., Liu, J. ve Yang, W., 2011. Capillary supported ultrathin homogeneous silicalite-poly(dimethylsiloxane) nanocomposite membrane for bio-butanol recovery. *Journal of Membrane Science*, 369(1-2), 228-232.
- Mao, H., Zhen, H.G., Ahmad, A., Zhang, A.S. ve Zhao, Z.P., 2019. In situ fabrication of MOF nanoparticles in PDMS membrane via interfacial synthesis for enhanced ethanol permselective pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 573, 344-358.
- Miyamoto, M., Hori, K., Goshima, T., Takaya, N., Oumi, Y. ve Uemiya, S., 2017. An Organoselective Zirconium-Based Metal-Organic-Framework UiO-66 Membrane for Pervaporation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(14), 2094-2099.
- Niemistö, J., Kujawski, W. ve Keiski, R.L., 2013. Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions. *Journal of Membrane Science*, 434, 55-64.
- Pfromm, P.H., Amanor-Boadu, V., Nelson, R., Vadlani, P. ve Madl, R., 2010. Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*. *Biomass and Bioenergy*, 34(4), 515-524.
- Scharnagl, N., Peinemann, K.V., Wenzlaff, A., Schwarz, H.H. ve Behling, R.D., 1996. Dehydration of organic compounds with SYMPLEX composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 113(1), 1-5.
- Shi, G.M., Yang, T. ve Chung, T.S., 2012. Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols. *Journal of Membrane Science*, 415-416, 577-586.
- Tang, W., Lou, H., Li, Y., Kong, X., Wu, Y. ve Gu, X., 2019. Ionic liquid modified graphene oxide-PEBA mixed matrix membrane for pervaporation of butanol aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 581 (1), 93-104.
- Tsou, C.-H., An, Q.F., Lo, S.C., De Guzman, M., Hung, W.S., Hu, C.C., Lee, K.R. ve Lai, J.Y., 2015. Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration. *Journal of Membrane Science*, 477, 93-100.
- Tu, T.N., Nguyen, M.V., Nguyen, H.L., Yulianto, B., Cordova K.E. ve Demir S., 2018. Designing bipyridine-functionalized zirconium metal-organic frameworks as a platform for clean energy and other emerging applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 364, 33-50.
- Wang, N., Zhang, G., Wang, L., Li, J., An, Q. ve Ji, S., 2017. Pervaporation dehydration of acetic acid using  $\text{NH}_2$ -UiO-66/PEI mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*, 186, 20-27.
- Wu, G., Li, Y., Geng, Y., Lu, X. ve Jia, Z., 2018. Adjustable pervaporation performance of Zr-MOFs/poly(vinyl alcohol) mixed matrix membranes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 94(3), 973-981.
- Xu, Y.M. ve Chung, T.S., 2017. High-performance UiO-66/polyimide mixed matrix membranes for ethanol, isopropanol and n-butanol dehydration via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 531, 16-26.