

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ETİL ASETAT ÜRETİMİNE YÖNELİK ESTERLEŞME
REAKSİYONUNUN DEĞİŞİK KATALİZÖRLER
VARLIĞINDA PERVAPORASYON MEMBRAN
REAKTÖRDE İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. Ayça Meriç HASANOĞLU

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 07 Temmuz 2008
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih DİNÇER (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Esen BOLAT (YTÜ)
: Prof. Dr. Nuran DEVECİ (İTÜ)
: Prof. Dr. Umut DRAMUR (İÜ)
: Prof. Dr. Belma ÖZBEK (YTÜ)

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖNSÖZ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
1. GİRİŞ	1
2. PERVAPORASYON	4
2.1 Pervaporasyonda Taşınım Mekanizması	5
2.2 Pervaporasyon Sistemleri	6
2.2.1 Vakum ile yürütülen pervaporasyon	6
2.2.2 İnert taşıyıcı gaz ile yürütülen pervaporasyon	7
2.2.3 Termopervaporasyon	8
2.3 Pervaporasyona Etki Eden Proses Şartları	8
2.3.1 Besleme derişimi	8
2.3.2 Besleme basıncı	9
2.3.3 Permeat basıncı	9
2.3.4 Sıcaklık	9
2.3.5 Membran kalınlığı	9
2.4 Performans Parametreleri	10
2.5 Pervaporasyon Uygulamaları	11
3. MEMBRAN REAKTÖRLER	13
3.1 Membran Reaktörlerin Fonksiyonelliklerine Göre Sınıflandırılması	14
3.1.1 Katalitik olarak aktif membran reaktörler	14
3.1.2 İnert membran reaktörler	15
3.2 Membran Reaktörlerin Yapılarına Göre Sınıflandırılması	15
3.2.1 İnorganik membran reaktörler	15
3.2.2 Organik polimerik membran reaktörler	16
3.3 Pervaporasyon Membran Reaktörlerde Esterleşme Reaksiyonu	18
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	27
4.1 Membransız Kesikli Reaktör	27
4.2 Pervaporasyon Membran Reaktörler	28

4.2.1	Geri döngüsüz pervaporasyon membran reaktör	28
4.2.2	Geri döngülü pervaporasyon membran reaktör	32
4.3	Kullanılan membranlar	34
4.3.1	PDMS membran	34
4.3.2	PVA membran	39
4.3.3	Nafyon 117	39
4.3.4	Pervap 2216	40
4.4	Kullanılan Katalizörler	40
5.	DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	45
5.1	Membransız Kesikli Reaktör Deneyleri	45
5.1.1	Amberlit 15 katalizörü varlığında yapılan deneyler	45
5.1.2	Sülfürik asit katalizörü varlığında yapılan deneyler	48
5.1.3	Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında yapılan deneyler	51
5.1.4	Katalizörsüz ortamda yapılan deneyler	53
5.2	Geri Döngüsüz Pervaporasyon Membran Reaktörde Yapılan Deneyler	54
5.2.1	PDMS membran ile yapılan deneyler	54
5.2.1.1	Amberlit 15 katalizörü varlığında yapılan deneyler	54
5.2.1.2	Sülfürik asit katalizörü varlığında yapılan deneyler	65
5.2.1.3	Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında yapılan deneyler	75
5.2.2	Nafyon 117 membranı ile yapılan deneyler	78
5.2.3	PVA membran ile yapılan deneyler	81
5.3	Geri Döngülü Pervaporasyon Membran Reaktörde Yapılan Deneyler	83
6.	MODELLEME ÇALIŞMALARI	93
6.1	Kabul Edilen Kinetik Model	95
6.2	Denge Sabitinin Hesabı	95
6.3	Gözlemlenen Hız Sabiti Hesabı (k_g)	96
6.4	Akı-Derişim Korelasyonu	97
6.5	Deney ve Model Verilerinin Karşılaştırılması	98
7.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR		105
EKLER		111
Ek 1 Bir su-etanol-etil asetat ve asetik asit karışımının GC analizinden elde edilen gaz kromatogram örneği		112
Ek 2 GC'den elde edilen sonuçların kalibrasyonu için QBASIC'te yazılan program ve uygulaması		114
Ek 3 PDMS'in FTIR analizi sonuçları		119
Ek 4 Modelleme çalışmasının MathCAD programında uygulanması		121
Ek 5 Membran boyunca sürücü kuvvet olan kısmi basınç farkının hesaplanması		125
ÖZGEÇMİŞ		127

SİMGE LİSTESİ

c_i	i bileşeninin derişimi
D_i	i bileşeninin membrandan difüzivitesi
E_p	Permeasyon aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
F	Membranla uzaklaşma hızının üretim hızına oranı
J	Ak1 (g/m ² h)
J_0	Akının Arrhenius ifadesindeki akı sabiti
k_1 ve k_2	İleri ve geri reaksiyon hız sabiti
K_d	Denge sabiti
k_g	Gözlemlenen hız sabiti (l/mol dak)
k_k	Katalizörlü hız sabiti
K_p	Ak1-derişim arasındaki ilişkiyi veren parametre (g.l/m ² h mol)
l	Membran kalınlığı
M	Reaktan (Etanol/Asetik asit) derişimlerinin oranı
m	Pervaporasyon sırasında toplanan ürün miktarı (g)
p	Polimer
P_i	Membranın i bileşenini geçirgenliği
$p_{f,i}$	Beslemedeki i bileşeninin kısmi basıncı (Pa)
$p_{f,i}^s$	i bileşeninin saf haldeki basıncı (Pa)
$p_{p,i}$	Permeatta bulunan i bileşeninin kısmi basıncı (Pa)
q_{w10}	Suyun reaksiyon karışımında %10 olduğu durumdaki su akısı (kg/m ² h)
R	İdeal gaz sabiti
r_i	i bileşenin reaksiyonla dönüşüm/oluşum hızı
S	Membran alanı
s	Çözücü
S_i	i bileşeninin çözünürlülüğü
T	Sıcaklık
t	Zaman (dakika ya da saat)
t_{90}	% 90 dönüşüm elde etmek için gerekli zaman
V	Besleme karışımını oluşturan reaktanların hacmi
W	Besleme karışımını oluşturan reaktanların kütlesi
w_i ve w_j	i ve j bileşenlerinin ağırlık kesirleri
x	Dönüşüm

$x_{f,i}$	i bileşeninin beslemedeki mol kesri
$y_{p,i}$	i bileşeninin permeattaki mol kesri
α	Seçicilik
α^S	Sorpsiyon seçiciliği
α^D	Difüzyon seçiciliği
α^P	Pervaporasyon seçiciliği
β	Zenginleştirme faktörü
Δ	Polimer ve çözücü çözünlük parametreleri arasındaki uzaklık
δ	Çözünlük parametresi $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$
δ_d	Çözünlük parametresinin dispersiyon kuvveti bileşeni
δ_h	Çözünlük parametresinin hidrojen bağları bileşeni
δ_p	Çözünlük parametresinin polar kuvvetler bileşeni
$\gamma_{f,i}$	Beslemedeki i bileşeninin aktivite katsayısı

KISALTIMA LİSTESİ

AAc	Asetik asit
diğ.bil.top.	Diğer bileşenlerin toplamı
EAc	Etil asetat
EOH	Etanol
FTIR	Fourier transform infrared
GC	Gaz kromatograf
GFT	Gesellschaft für trenntechnik
ktz	Katalizör
MOR	Mordenit membran
org.bil.top.	Organik bileşenlerin toplamı
PAN	Poliakrilonitril
PDMS	Polidimetilsiloksan
PES	polietersülfon
PMR	Pervaporasyon membran reaktör
PVA	Polivinilalkol
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi (Scanning electron microscopy)
ZA	Zeolit A

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Çözünme-difüzyon modeli	5
Şekil 2.2	Vakum ile yürütülen pervaporasyon akış şeması	7
Şekil 2.3	İnert taşıyıcı gaz ile yürütülen pervaporasyon akış şeması	7
Şekil 2.4	Termopervaporasyon akış şeması	8
Şekil 3.1	Membran reaktörde dönüşüm arttırma uygulamaları, (a) Denge limitli reaksiyonlarda ürünün seçici olarak geçişi, (b) Reaksiyonların birleştirilmesi, Katalitik membran reaktör ile seçicilik arttırılması, (c) Bir ara reaksiyonda istenen ürünün seçici olarak geçişi, (d) Bir reaktanın membran boyunca reaksiyon ortamına verilmesi	13
Şekil 3.2	Krupiczka ve Koszorz'un (1999) çalışmasına göre eşit molar durumda ester ve suyun farklı S/W oranlarında derişim değişimleri	21
Şekil 3.3	Iglesia vd'nin (2007) yaptıkları çalışmada farklı zeolit membranlar ile etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonunda elde ettikleri dönüşümler.....	24
Şekil 3.4	David vd'nin (1991b) çalışmasına göre katalizör derişimi, S/V, sıcaklık (T) ve reaktan oranı (M) parametrelerinin %90 dönüşüme ulaşmak için gerekli olan zamana (t_{90}) etkisi	25
Şekil 4.1	Kesikli reaktör sistemi.....	28
Şekil 4.2	Geri döngüsüz pervaporasyon membran reaktör hücresi.....	29
Şekil 4.3	Geri döngüsüz pervaporasyon membran reaktör hücresi kesiti	29
Şekil 4.4	Geri döngüsüz kesikli pervaporasyon membran reaktör deney düzeneği.....	30
Şekil 4.5	Geri döngülü kesikli pervaporasyon sistemi	32
Şekil 4.6	Geri döngülü kesikli pervaporasyon membran reaktör deney düzeneği	33
Şekil 4.7	GCMS de çalışılan kolon sıcaklık programı	34
Şekil 4.8	Polidimetilsiloksanın çapraz bağlanma reaksiyonu	35
Şekil 4.9	PDMS membran hazırlama	35
Şekil 4.10	PDMS membranın SEM fotoğrafı.....	36
Şekil 4.11	Polimer (p) ve çözücünün (s) çözünme parametreleri teorisine göre vektörel gösterimi	37
Şekil 4.12	Nafyonun kimyasal yapısı	40
Şekil 4.13	Nafyon ve Nafyon Sac-13 yapısı	42
Şekil 4.14	Esterleşme reaksiyonu mekanizması: Adım 1	43
Şekil 4.15	Esterleşme reaksiyonu mekanizması: Adım 2	43
Şekil 4.16	Esterleşme reaksiyonu mekanizması: Adım 3	43

Şekil 5.1	Amberlit 15 katalizörü varlığında 60°C’de farklı reaktan oranlarında zamana bağlı olarak AAc dönüşümünün değişimi.....	45
Şekil 5.2	60°C’de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda Amberlit 15 katalizörü varlığında AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi.....	46
Şekil 5.3	70°C’de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda Amberlit 15 katalizörü varlığında AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi.....	46
Şekil 5.4	50°C’de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda Amberlit 15 katalizörü varlığında AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi.....	47
Şekil 5.5	50, 60 ve 70°C’lerde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda Amberlit 15 katalizörü varlığında AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi.....	47
Şekil 5.6	Çeşitli sülfürik asit katalizörü miktarlarında M=1.5 durumunda AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi (60°C).....	48
Şekil 5.7	Çeşitli sülfürik asit katalizörü miktarlarında M=1 durumunda AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi (60°C).....	49
Şekil 5.8	60°C’de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda sülfürik asit katalizörü varlığında (1g sülfürik asit/100g AAc) AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi	49
Şekil 5.9	50°C’de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda sülfürik asit katalizörü varlığında (1g sülfürik asit/100g AAc) AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi	50
Şekil 5.10	70°C’de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda sülfürik asit katalizörü varlığında (1 g sülfürik asit/100g AAc) AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi	50
Şekil 5.11	50, 60 ve 70°C’lerde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda sülfürik asit katalizörü varlığında AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi.....	51
Şekil 5.12	Farklı Nafyon Sac-13 katalizörü miktarları varlığında 60°C’de M=1 durumunda AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi	52
Şekil 5.13	60°C’de Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında M:1 ve 1.5 durumlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda elde edilen AAc dönüşümlerin	

	karşılaştırılması	52
Şekil 5.14	60°C’de katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda AAc dönüşümünün zamana bağlı değişimi	53
Şekil 5.15	Farklı katalizörlerle ve katalizörsüz olarak 60°C’de ve M=1 durumunda gerçekleştirilen reaksiyonların AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması.....	54
Şekil 5.16	Amberlit 15 katalizörü ile PMR’de 60°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları: (a) M=1, (b) M=1.5	55
Şekil 5.17	60°C’de kesikli membransız reaktör ve Amberlit 15 katalizörü varlığında PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: (a) M=1, (b) M=1.5	55
Şekil 5.18	60°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5	56
Şekil 5.19	60°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b)M=1.5	56
Şekil 5.20	60°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1, (b) M=1.5	57
Şekil 5.21	Amberlit 15 katalizörü ile PMR’de 70°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5	58
Şekil 5.22	70°C’de kesikli membransız reaktör ve Amberlit 15 katalizörü varlığında PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması, (a) M=1, (b) M=1.5	58
Şekil 5.23	70°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5	59
Şekil 5.24	70°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1, (b)M=1.5	59
Şekil 5.25	70°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1, (b) M=1.5	60
Şekil 5.26	Amberlit 15 katalizörü ile PMR’de 50°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5	61
Şekil 5.27	50°C’de kesikli membransız reaktör ve Amberlit 15 katalizörü varlığında PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması (a) M=1, (b) M=1.5	61

Şekil 5.28	50°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5 62
Şekil 5.29	50°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1, (b) M=1.5 62
Şekil 5.30	50°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1 (b) M=1.5 63
Şekil 5.31	60°C ve M=1.5’da 650 dak yapılan deneyde: (a)akıların zamanla değişimi, (b) AAc dönüşümlerinin zamanla değişimi..... 64
Şekil 5.32	Amberlit 15 katalizörü varlığında yapılan deneylerde elde edilen F faktörlerinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b), M=1.5..... 65
Şekil 5.33	Sülfürik asit katalizörü ile PMR’de 60°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5 66
Şekil 5.34	60°C’de kesikli membransız reaktör ve sülfürik asit katalizörü varlığında PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması (a) M=1, (b) M=1.5 66
Şekil 5.35	60°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5 67
Şekil 5.36	60°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi:(a)M=1, (b) M=1.5 67
Şekil 5.37	60°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1, (b) M=1.5 68
Şekil 5.38	Sülfürik asit katalizörü ile PMR’de 70°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5 68
Şekil 5.39	70°C’de kesikli membransız reaktör ve PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması, (a) M=1, (b) M=1.5..... 69
Şekil 5.40	70°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5 70
Şekil 5.41	70°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1, (b) M=1.5..... 70
Şekil 5.42	70°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1 (b) M=1.5 71

Şekil 5.43	Sülfürik asit katalizörü ile PMR'de 50°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5.....	72
Şekil 5.44	50°C'de kesikli membransız reaktör ve sülfürik asit katalizörü varlığında PMR'de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması, (a) M=1, (b) M=1.5	72
Şekil 5.45	50°C'de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5	73
Şekil 5.46	50°C'de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi:(a) M=1 (b) M=1.5	73
Şekil 5.47	50°C'de sülfürik asit katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1 (b) M=1.5	74
Şekil 5.48	Sülfürik katalizörü varlığında yapılan deneylerde elde edilen F faktörlerinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b), M=1.5.....	74
Şekil 5.49	Nafyon Sac-13 katalizörü ile PMR'de 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5.....	76
Şekil 5.50	60°C'de membransız reaktör ve Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında PMR'de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması:(a)M=1 (b) M=1.5	76
Şekil 5.51	60°C'de Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi:(a) M=1, (b) M=1.5	77
Şekil 5.52	60°C'de Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi:(a)M=1 (b) M=1.5	77
Şekil 5.53	60°C'de kesikli membransız reaktör ve Nafyon 117 membran ile PMR'de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması (M=1) .	78
Şekil 5.54	Amberlit 15 katalizörü ve Nafyon 117 membran ile PMR'de 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (M=1)	79
Şekil 5.55	60°C'de Nafyon 117 membran ile her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi (M=1).....	79
Şekil 5.56	60°C'de Nafyon 117 membran ile suyun her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi (M=1).....	80
Şekil 5.57	Nafyon 117 membran ile yapılan deneylerde elde edilen F faktörü değerlerinin zamanla değişimi (M=1).....	80

Şekil 5.58	60°C’de kesikli membransız reaktör ve PVA membran ile PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAC dönüşümlerinin karşılaştırılması (M=1).....	81
Şekil 5.59	Amberlit 15 katalizörü ve PVA membran ile PMR’de 60°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (M=1).....	82
Şekil 5.60	Eşit molar durumda 60°C’de kesikli membransız reaktör ve Amberlit 15 katalizörü varlığında PMR’de farklı membranlarla elde edilen AAC dönüşümlerinin karşılaştırılması.....	82
Şekil 5.61	70°C’de M=8 oranında: (a) kesikli membransız reaktör ve farklı S/V oranlarında Pervap 2216 membran ile sülfürik asit katalizörü varlığında geri döngülü PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAC dönüşümlerin karşılaştırılması, (b) grafikteki ilgili kesitin büyütülerek gösterimi	83
Şekil 5.62	(a) S/V’nin 240 dakikada elde edilen dönüşümlere etkisi, (b) S/V’nin %91 dönüşüm elde etmek için gerekli zamana etkisi	84
Şekil 5.63	Pervap 2216 membran ile farklı S/V oranlarında M=8 durumunda bileşenlerin akıları.....	85
Şekil 5.64	Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=8, S/V=0.71).....	86
Şekil 5.65	Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=8, S/V=0.99).....	86
Şekil 5.66	Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=8, S/V=1.37).....	87
Şekil 5.67	Pervap 2216 membranı ile suyun her bileşene karşı olan seçiciliği (M=8)	87
Şekil 5.68	70°C’de M=10 oranında: (a) kesikli membransız reaktör ve farklı S/V oranlarında Pervap 2216 membran ile sülfürik asit katalizörü varlığında geri döngülü PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAC dönüşümlerin karşılaştırılması, (b) grafikteki ilgili kesitin büyütülerek gösterimi	88
Şekil 5.69	Pervap 2216 membran ile farklı S/V oranlarında M=10 durumunda bileşenlerin akıları.....	89
Şekil 5.70	Pervap 2216 membran ile suyun her bileşene karşı olan seçiciliği (M=10) ...	90
Şekil 5.71	Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=10, S/V=0.99).....	90
Şekil 5.72	Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=10, S/V=0.71).....	91
Şekil 5.73	Suyun Pervap 2216 membranı boyunca kısmi basınç farkının su akısı ile	

	ilişkisi	91
Şekil 6.1	Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi.....	96
Şekil 6.2	50°C’de her bir bileşenin akı-derişim ilişkisi: (a) su, (b) EOH, (c) EAc, (d) AAc	97
Şekil 6.3	50°C’de M=1 ve 1.5 durumlarında yapılan deneyler için model ve deney verilerinin karşılaştırılması	98
Şekil 6.4	60°C’de M=1 ve 1.5 durumlarında yapılan deneyler için model ve deney verilerinin karşılaştırılması	99
Şekil 6.5	70°C’de M=1 ve 1.5 durumlarında yapılan deneyler için model ve deney verilerinin karşılaştırılması	99
Şekil Ek 1.1	Bir su, etanol, etil asetat ve asetik asit karışımının 180°C injeksiyon ve TCD sıcaklıkları ile 160°C kolon sıcaklığında GC’de analizi sonucu elde edilen kromatogram	113
Şekil Ek 2.1	Kalibrasyon için yazılan QBASIC programın uygulaması.....	118
Şekil Ek 3.1	PDMS’in çapraz bağlanmadan önce FTIR analizi	120
Şekil Ek 3.2	PDMS’in çapraz bağlandıktan sonra FTIR analizi	120

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1	Kaynaklarda karşılaşılan çeşitli esterleşme reaksiyonlarının PMR uygulamaları	19
Çizelge 4.1	PDMS'in modifikasyon öncesi ve sonrasında FTIR spektrum değerleri karşılaştırılması	36
Çizelge 4.2	Çözünürlük parametreleri.....	38
Çizelge 4.3	Kullanılan asidik katalizörlerin özellikleri	42
Çizelge 6.1	Denge sabitleri.....	96
Çizelge 6.2	Gözlemlenen kinetik hız sabiti değerleri.....	97
Çizelge 6.3	Bileşenlerin K_p değerleri	98

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın her aşamasında beni yönlendiren ve bilgilendiren danışman hocam Prof. Dr. Salih Dinçer'e ve eğitimimde emeği geçen tüm öğretim elemanlarına teşekkür ederim. Çalışmamda finansal kaynağı sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (25-YTUBAPK-07-01-06) ve çalışmam boyunca bana burs imkanı sağlayan TÜBİTAK-Bilim İnsanı Yetiştirme Daire Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Erasmus programı ile İspanya, Oviedo Üniversitesinde eğitim görmemde emeği geçen Yrd.Doç.Dr. Semra Özkan ve Prof. Dr. Füsun Ataseven'e teşekkürü borç bilirim. Ayrıca bana Oviedo Üniversitesinde çalışma fırsatı veren ve oradaki çalışmam boyunca bana anlayış ve güler yüzle yol gösteren Prof. Susana Luque'ye çok teşekkür ederim.

Çalışmamda kullandığım membran reaktörün imalatında ve tasarımında emeği geçen Remzi Erikman ve ekibine teşekkür ederim. Çalışmam sırasında bana her zaman manevi olarak destek olan arkadaşlarım Arş.Gör İpar Nimet Uzun ve Arş. Gör. Korkut Açıkalin'a ve burada adını saymadığım pek çok arkadaşına teşekkür ederim.

Son olarak beni her zaman destekleyen ve bugünlere getiren sevgili aileme sonsuz teşekkürler...

ÖZET

Pervaporasyon membran reaktörler, özellikle denge reaksiyonlarında oluşan ürün ya da ürünlerin kontrollü olarak uzaklaştırılması yoluyla dönüşümü arttırmak üzere kullanılan ayırma ve reaksiyonun bir arada gerçekleştirildiği sistemlerdir. Bu çalışmada, paslanmaz çelikten yapılmış iki farklı kesikli pervaporasyon membran reaktörde etanol ve asetik asitin etil asetat ve su vermek üzere girdikleri esterleşme reaksiyonu incelenmiştir. Reaktörlerden bir tanesi geri döngüsüz, diğeri ise geri döngülüdür. Geri döngüsüz reaktörde çoğunlukla esterin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiş, bir miktar da suyun uzaklaştırılmasına yönelik deneyler yapılmıştır. Çalışılan sıcaklıklar 50, 60 ve 70°C'dir. Etanol derişiminin asetik asit derişimine oranı (M) 1 ve 1.5 olarak seçilmiştir. Kullanılan katalizörler Amberlit 15, sülfürik asit ve Nafyon sac-13 katalizörleridir. Membran olarak, reaksiyonda ürün olarak oluşan etil asetatata karşı seçici olan ve laboratuvarımızda hazırlanan polidimetilsiloksan kullanılmış ve böylece etil asetatın düzenli olarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılması ile dönüşümün artırılması sağlanmıştır. Laboratuvarımızda hazırlanan polivinilalkol (PVA) ve Nafyon 117 membranları ile de suyun uzaklaştırılmasına yönelik deneyler yapılmıştır. Çalışılan membran alanının besleme karışımının hacmine oranı 0.1325 cm⁻¹'dir.

Reaksiyonlar, pervaporasyon membran reaktörde çalışılan tüm deneyler için aynı şartlar altında membransız kesikli reaktörde de gerçekleştirilmiştir. Böylece membranın, dönüşümü ne kadar arttırdığı saptanmıştır. PDMS membran ile elde edilen akılar kabul edilebilir yüksekliktedir (3000-4500 g/m²h). 350 dakikalık reaksiyon süresi sonunda dönüşümlerin yaklaşık %9-10 civarında arttığı görülmüştür. Kullanılan katalizör cinsi, sıcaklık ve reaktan oranının dönüşüm üzerine etkileri incelenmiştir. Sıcaklığın artması hem membranın geçirgenliğini, hem de reaksiyon hızını arttırdığı için dönüşüm ve akıyı artırıcı yönde etkilemiştir. Reaktanlardan birisinin fazla kullanılması dengelyi ürünler yönüne kaydırıldığı için reaktan oranının artırılması dönüşümü arttırmıştır. Kullanılan katalizörlerin etkinliği ise şu sırayı takip etmektedir: sülfürik asit>Amberlit 15>Nafyon Sac-13. Ek olarak, PVA ve Nafyon 117 membranları ile suyun uzaklaştırılmasına yönelik deneyler yapılmıştır. Ancak PVA membranda akı oldukça düşük olduğu için (≈ 100 g/m²h), dönüşümün artırılması mümkün olmamıştır.

Geri döngülü reaktör kullanılarak reaksiyondan suyu uzaklaştırmak üzere yapılan deneyler İspanya'nın Oviedo Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde kullanılan membran Sulzer'in Pervap 2216 kodlu polivinilalkol esaslı membranıdır. Çalışılan sıcaklık 70°C'dir. Kullanılan katalizör sülfürik asittir. Etanol derişiminin asetik asit derişimine oranı (M) 8 ve 10 olarak seçilmiştir. Çalışılan membran alanının besleme hacmine oranı 0.99-1.37 cm⁻¹ aralığındadır. Farklı besleme hacimleri kullanılarak, membran alanının besleme hacmine oranının dönüşüm üzerine etkisi incelenmiş ve bu oranın artmasının dönüşümü artırıcı etkisi olduğu saptanmıştır.

Kesikli pervaporasyon membran reaktörde sülfürik asit katalizörü varlığında PDMS membran ile esterin uzaklaştırılmasına yönelik yapılan deneyler için dönüşümlerin zamana bağlı olarak hesaplanabildiği homojen katalizör kinetiğine dayalı bir model önerilmiş ve böylece dönüşümlerin pervaporasyon süresiyle değişimleri hesaplanabilmiştir. Modelden elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlar ile uyum içerisinde.

Anahtar kelimeler: Pervaporasyon membran reaktör, esterleşme, etil asetat, membran, katalizör

INVESTIGATION OF THE ESTERIFICATION REACTION FOR THE ETHYL ACETATE PRODUCTION IN THE PRESENCE OF VARIOUS CATALYSTS USING PERVAPORATION MEMBRANE REACTOR

ABSTRACT

Pervaporation membrane reactors are the systems in which the separation and reaction are carried out together in order to increase conversions by removing one or more of the products formed in the equilibrium reactions. In this study esterification reaction of acetic acid and ethanol producing ethyl acetate and water was investigated using two different batch pervaporation membrane reactors made of stainless steel. One of the batch reactors was with recycle, the other was without recycle. In the reactor without recycle most of the experiments were for the removal of the ester but some experiments for water removal were also performed. The experiments were carried out at 50, 60 and 70°C. The ratios of ethanol concentration to acetic acid concentration (M) were chosen as 1 and 1.5. Amberlyst 15, sulfuric acid and Nafion Sac-13 were used as catalysts. Polydimethylsiloxane (PDMS) prepared in our labs was used as membrane material, permselective to ethyl acetate formed by reaction. In this way, conversions were increased by continuous removal of ethyl acetate from the reaction media. Experiments based on water removal were carried out by using polyvinylalcohol (PVA) prepared in our labs and Nafion 117 membranes. The ratio of the membrane area/feed mixture volume was 0.1325 cm^{-1} .

Reactions were carried out in batch reactors both with and without membrane under the same conditions. Thus, the effect of membrane on the conversions was determined. The fluxes determined by using PDMS membrane were acceptably high ($3000\text{-}4500 \text{ g/m}^2\text{h}$). At the end of 350 minutes of reaction time, conversions were found to increase approximately 9-10%. The effects of the catalyst, temperature and the reactant ratio on the conversions were investigated. Since an increase in temperature enhances both the permeability of the membrane and the reaction rate, the conversions and fluxes increased with the temperature. Since the excess use of a reactant shifts the reaction towards products, increase in the reactant ratio M , increases the conversions. The efficiency of the catalysts used were in the following order: sulfuric acid > Amberlyst 15 > Nafion Sac-13. Additionally PVA and Nafion 117 membranes were used for the removal of the water. However it was not possible to enhance the conversions using the PVA membrane because the fluxes were quite low ($\approx 100 \text{ g/m}^2\text{h}$).

The experiments using the recycle reactor to remove water from the reaction were carried out in the University of Oviedo in Spain. The membrane used in this system was a PVA based commercial Pervap 2216 membrane of Sulzer. The temperature was 70°C. Sulfuric acid was used as catalyst. The ratios of ethanol to acetic acid (M) were chosen as 8 and 10. The ratio of membrane area/feed mixture volume used was in the range of $0.99\text{-}1.37 \text{ cm}^{-1}$. The effect of the ratio of membrane area to feed volume on the conversions was investigated using different values of feed volumes, and the conversions were found to increase by increasing this ratio.

A theoretical model for the pervaporation membrane reactor experiments for the ester removal using PDMS membrane with sulfuric acid as catalyst, based on homogenous catalyst kinetics was proposed thus allowing the prediction of the conversion variation with the pervaporation time. The results of the model prediction and experiments are in good agreement.

Key words: Pervaporation membrane reactor, esterification, ethyl acetate, membrane, catalyst

1. GİRİŞ

Membran reaktörler kimya, biyoteknoloji, çevre ve petrokimya sistemlerinde ve yakıt pillerinde önemli bir yer tutar. Membran reaktörler, bir reaksiyonda ürünleri ayırma, saflaştırma, reaksiyonu katalizleme veya inhibe etme, ya da dengeyi istenen yöne çevirme amacıyla bünyesinde membran bulunduran sistemlerdir. Membran reaktörler, klasik ayırma yöntemlerine göre, düşük enerji ve işletme maliyetleri, yüksek verimlerle ürün eldesi, atıkların minimize edilmesi gibi pek çok avantaja sahiptir. Kimyasal reaksiyonla ayırma işlemini tek bir üniteye toplayan membran reaktörlerin avantajları şu şekilde sıralanabilir: reaktörden bir ürünün eş zamanlı olarak uzaklaştırılması dönüşümü artırır, istenmeyen reaksiyonlar engellenebilir, yüksek dönüşüm hemen hemen stokiometrik besleme akış hızlarında mümkündür ve reaksiyon ısıyı ayırma için kullanılabilir.

Pervaporasyon membran reaktör (PMR); özellikle esterleşme reaksiyonlarında yüksek dönüşüm ve saflaştırma sağlayan, son yıllarda gelişen bir prosestir. Pervaporasyonla ayırma işleminde sıvı karışımı, seçici ve geçirgen ince bir membran yüzeyi ile doğrudan temas halinde tutulmakta ve ürün, uygulanan vakumla membranın diğer yüzeyinden buhar halinde çıkmakta, yoğuşturulduktan sonra sistemden alınmaktadır. Pervaporasyonun kendisi, umut verici bir teknoloji olarak, dehidrasyon, sulu çözeltilerden organiklerin uzaklaştırılması ya da geri kazanımı ve organiklerin ayrılması gibi pek çok endüstriyel uygulamada kullanım potansiyeline sahiptir. Pervaporasyon, genellikle farklı teknolojilerle kombine edilmesiyle melez sistem olarak kullanılır. Bunların arasında, pervaporasyon-destilasyon ve pervaporasyon membran reaktör şimdiden kendilerine pek çok uygulama alanı bulmuştur. Pervaporasyon membran reaktörde, membran istenen maddeyi (biyoteknolojik/atık su uygulamaları) ya da istenmeyen maddeyi (esterleşme reaksiyonlarında su) ayırabilir. Pervaporasyon membran reaktörler oluşan ürünlerden bir ya da birkaçını sürekli olarak membranla ortamdaki uzaklaştırarak dönüşümü arttırmak yolu ile pek çok farklı esterleşme reaksiyonunda kullanılabilirler (Lim vd, 2002).

Esterleşme reaksiyonları termodinamik denge ile sınırlıdır ve ürün saflaştırma problemleri vardır. Endüstride, esterleşme reaksiyonlarında genellikle reaktanlardan birisinin fazlası kullanılır ya da reaktif destilasyonla ürünlerden birisinin uzaklaştırılması yoluna gidilir. Reaktanın fazlasının kullanımı yüksek hacimde reaktör gerektirdiği için verimsiz bir yöntemdir. Reaktif destilasyon kullanımı endüstride yaygın olsa da, enerji bağımlı bir prosestir ve yüksek sıcaklıkta bozulan kimyasallar ve biyokatalizörler için uygun değildir. Belirtilen zorluklar, farklı reaksiyon/ayırma sistemlerinin gelişimini motive etmiştir.

Pervaporasyon membran reaktörler, reaktif destilasyona rakip bir alternatif olarak son yıllarda artan bir ilgiyle dikkat çekmektedir (Lim vd, 2002).

Etil asetat, kaplama, yapışkan, parfüm ve plastikleştirme gibi pek çok kimya endüstrisinde son derece önemli bir kimyasal hammaddedir. Etil asetatın esterleşme reaksiyonu organik kimya endüstrisinde oldukça önemli kimyasal proseslerden birisidir. Son yıllarda çeşitli esterleşme reaksiyonlarının PMR uygulamaları gelişmekle beraber endüstride kullanılan en temel esterlerden biri olduğu için etil asetatın esterleşme reaksiyonu özellikle üzerinde durulması gereken prosesler arasındadır ve ülkemizde büyük bir uygulama potansiyeline sahiptir. Etil asetatın esterleşme reaksiyonu bir denge reaksiyonudur ve ileri reaksiyon asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu, geri reaksiyon ise etil asetat ile suyun hidroliz reaksiyonudur. Bu çalışmada ürün olarak etil asetatın oluştuğu esterleşme reaksiyonu PMR'de incelenmiştir.

Kaynaklarda çalışılan farklı esterleşme reaksiyonları incelendiğinde yapılan çalışmalarda PMR'den ürün olarak suyun uzaklaştırılarak dönüşümü arttırma yoluna gidildiği görülmektedir. Esterin uzaklaştırılmasına yönelik bir çalışmaya rastlanmamakla beraber, oluşan esteri sürekli olarak ortamdan ayıran sistemler üzerinde çalışılmasının da önemli olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmada, suyun uzaklaştırılması prensibinin yanında, oluşan esterin uzaklaştırılması ile istenen ürünün ortamdan ayrılarak saflaştırılması prensibi de göz önünde bulundurulmuştur. Böylece, reaksiyonun ilerlemesi ile değerli olan ürün sürekli olarak ortamdan uzaklaştırılarak, ürünün reaksiyon karışımından ayrılması ve daha saf nitelikte elde edilebilmesi sağlanmıştır.

Etanol ve asetik asitin, etil asetat ve su oluşturmak üzere girdiği esterleşme reaksiyonu çeşitli çalışma şartlarında membransız kesikli reaktör sisteminde ve iki farklı pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilmiş, böylece membranlı ve membransız elde edilen dönüşümler karşılaştırılarak pervaporasyon membran reaktörün etkinliği ortaya konmuştur. Çalışma sıcaklıkları 50, 60 ve 70°C'dir. Deneyler, ürün olarak oluşan etil asetatı veya suyu uzaklaştırmaya yönelik olmak üzere iki farklı prensibe göre gerçekleştirilmiştir. Etil asetatı uzaklaştırmak için polidimetikiloksan (PDMS) membran kullanılırken, suyu uzaklaştırmak için Nafyon 117, polivinilalkol (PVA) ve Pervap 2216 membranları kullanılmıştır. PDMS, PVA ve Nafyon 117 membranları ile yapılan deneyler üniversitemizde, Pervap 2216 ile yapılan deneyler Oviedo Üniversitesinde (İspanya) gerçekleştirilmiştir. PDMS, PVA ve Nafyon 117 membranları için çalışılan reaktan oranı yapılan pek çok ön denemeden sonra (M=etanolün asetik asite oranı) 1 ve 1.5 olarak seçilmiştir. Pervap 2216 membranının asidik

çözeltilere direnci düşük olduğu için ortamın asiditesini düşük tutmak amacıyla etanolün fazlası kullanılmış ve M=8 ve 10 oranlarında çalışılmıştır. Kullanılan katalizörler Amberlit 15, sülfürik asit, Nafyon Sac-13'tür. Katalizör cinsi, sıcaklık, reaktan oranı (M) ve membran alanının çözelti hacmine oranı (S/V) gibi önemli proses parametrelerinin performans karakteristikleri olan akı, seçicilik ve dönüşüm üzerine etkileri incelenmiştir. Kullanılan membranlar ve katalizörler karşılaştırılarak, dönüşümü arttırıcı yöndeki etkileri tartışılmış ve ortaya konmuştur.

Sülfürik asit katalizörü varlığında etil asetatın uzaklaştırılması için PDMS membran ile yapılan PMR deneyleri için homojen fazlı katalizör kinetiği esas alınarak bir model önerilmiştir. MathCAD programı kullanılarak çözülen modelde, zamana bağlı olarak dönüşümlerin deney yapmadan tahmin edilmesi hedef alınmış ve modelden elde edilen dönüşüm verileri ile deneysel olarak elde edilen dönüşüm verileri karşılaştırılmıştır.

Endüstride oldukça sık rastlanan ve oluşturduğu ikili ve üçlü azeotroplarla ayrılması zor olarak bilinen etil asetatın esterleşme reaksiyonunun değişik katalizörler eşliğinde gerçekleştirilmesi ile reaksiyon sonucu oluşan reaksiyon ürünlerinin ayrılmasının birlikte ele alınması, ilaç, kimyasal üretimi gibi pek çok sanayi uygulaması açısından yarar sağlayacaktır.

2. PERVAPORASYON

Pervaporasyon sıvı karışımları ayırmak için kullanılan bir membran sistemidir. Membran ise bir karışımı oluşturan bileşenler arasında taşınımı sağlayarak ayrılımlarında rol oynayan fiziksel bir bariyerdir. Pervaporasyon sistemi gerekli olan faz dönüşümü ve membranın seçici geçirgenliği düşünülerek seçici geçirgenlik (permselective) ve buharlaştırma (evaporation) kelimelerinden türetilmiştir. Sıvı haldeki besleme, membranın bir yüzeyi ile temas geçirilir ve itici kuvvetlerin yardımıyla diğer yüzeyden membran içinden geçen maddeler buhar olarak uzaklaştırılırlar. Genelde membrandan geçen buhar soğutularak yoğunlaştırılır ve uzaklaştırılır. Pervaporasyon işleminde membran kesiti boyunca kütle aktarımı için gerekli itici güç, aktivite farkıdır (kimyasal potansiyel farkı). İtici güç beslemedeki bileşenlerin kısmi basınçları ile membrandan geçen maddelerin kısmi basınçları arasında fark oluşturulması ile sağlanmaktadır. Bu fark, membrandan geçen akım kısmına vakum uygulanması, taşıyıcı gaz beslenmesi ya da sıcaklık farkı uygulanması ile sağlanabilir (Feng ve Huang,1997).

Pervaporasyonda kütle aktarımı genellikle çözünme-difüzyon mekanizması ile ifade edilmektedir. Model üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlar: besleme akımı tarafında maddelerin membran tarafından seçici sorpsiyonu, membran boyunca seçici difüzyon ve membranın diğer yüzeyinden buhar faza desorpsiyon olarak ifade edilir (Wijmans ve Baker, 1995).

Pervaporasyon olayı ilk kez 1917'de Kober tarafından tanıtılmıştır. Kober çalışmasında selüloz nitrat filmlerinden albumin ve toluenin sulu çözeltilerinden suyun seçici permeasyonunu incelemiştir. Ayırma işlemlerinde pervaporasyonun yararlılığı 1935 yılında Farber tarafından tam olarak ortaya konmuştur. Bununla beraber pervaporasyon üzerine bilinen ilk kantitatif çalışma, selüloz membran kullanılarak su/etanol karışımlarının ayrılması ile ilgili olarak, Heisler vd. tarafından 1956'da yayınlanmıştır. Daha sonra 1961'de Binning vd. American Oil bünyesindeki çalışmaları ile pervaporasyon teknolojisinin potansiyelini ve ilkelerini şekillendirmişlerdir ancak ticari boyuta getirememişlerdir. İlk önemli başarı, gözenekli bir poliakrilonitril üzerine dayandırılmış çapraz bağlı polivinilalkol filmleriyle hazırlanmış kompozit bir membran hazırlayan Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) firması tarafından 1980'li yılların başında ortaya konmuştur. Daha sonra etanolden suyun giderilmesi için pervaporasyon prosesi ticari hale getirilmiştir. Sonraki yıllarda birçok karışım ve değişik membranlar üzerine araştırmalar yoğunlaşarak artmıştır (Fleming ve Slater, 1992).

Pervaporasyon ayrılması zor olan sıvı karışımların yüksek enerji verimiyle ayrılmasını sağlayan ve geleceği olan bir ayırma prosesidir. Diğer geleneksel yöntemlerle

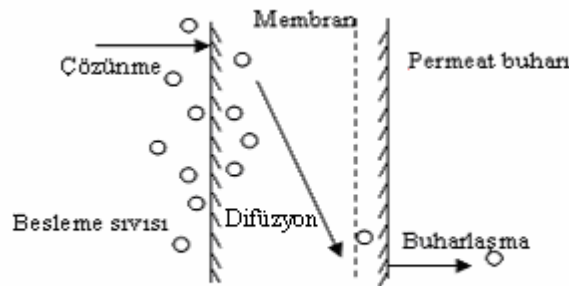
karşılaştırıldığında azeotropik karışımların yanı sıra, kaynama noktası yakın bileşenlerden oluşan karışımlarda, çok düşük miktarlardaki bileşenlerin uzaklaştırılmasında veya geri kazanılmasında maliyet açısından oldukça etkileyici sonuçlar vermektedir.

2.1 Pervaporasyonda Taşınım Mekanizması

Pervaporasyonda taşınım mekanizması iki ayrı model ile açıklanabilmektedir. Bu modeller çözünme-difüzyon modeli ile gözenek-akış modelidir (Okada ve Matsuura, 1992).

En yaygın olarak kullanılan ve genel olarak kabul gören model çözünme-difüzyon modelidir (Wijmans ve Baker 1995). Bu mekanizmaya göre pervaporasyonda taşınım üç adımda gerçekleşmektedir (Şekil 2.1):

- üst akımdan (besleme sıvısından) membrana doğru çözünme (sorpsiyon),
- membran boyunca difüzyon,
- alt akımda buharlaşma (desorpsiyon).



Şekil 2.1 Çözünme-difüzyon modeli (Huang ve Rhim, 1991)

Böylece seçicilik ve geçirgenlik hızı, besleme karışımı içerisindeki her bir bileşenin çözünürlük ve difüzivitesi ile sağlanmış olur. Çözünürlük termodinamik, difüzyon ise kinetik bir özelliktir. Sıvı bir karışımda, sürücü kuvvetler eşit olmasına karşın bileşenlerin membranla ayrılması, membranın bir bileşeni diğerine göre daha hızlı bir şekilde geçirme yeteneğiyle sağlanır.

Çözünme-difüzyon modeline göre, membranın geçirgenliği difüzyon ve çözünürlük ile, membranın seçiciliği de sorpsiyon seçiciliği ve difüzyon seçiciliği ile belirlenmektedir. Difüzyon hızı moleküllerin boyutu ile ilgilidir. Küçük moleküllerin büyük moleküllere göre

membran içindeki difüzyon hızları daha yüksektir. Sorpsiyon ise membrandan geçen maddeler ile membran malzemesi arasındaki ilgi ile belirlenmektedir.

Membran boyunca belli bir bileşenin aktarımı diğer bileşenin varlığından etkilenmesinden dolayı akıların birleşmesi (flow coupling) olacağından seçiciliğin önceden belirlenmesi güçtür. Akıların birleşmesi termodinamik ve kinetik olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Termodinamik kısımda membran içindeki bir bileşenin diğer bileşenin varlığına bağlı olarak derişim değışimi, membran içindeki permeantların birbiri ve membran malzemesi arasındaki etkileşimlerden kaynaklanır. Kinetik birleşme polimerdeki permeantların difüzyon katsayılarının derişim bağımlılığından dolayı oluşur.

Çözünme difüzyon modeline göre, sıvı bir karışımda membranın geçirgenliği ve seçiciliği, membrandan geçen maddeler ile membran malzemesi arasındaki ilgi ile belirlenmektedir. Dolayısıyla membran malzemesinin seçiminde çözünürlük ve difüzyon farklarından yararlanır. Membran malzemesi seçilirken ön denemeler yapılarak çözücü ve polimer arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi de polimer seçiminde uygulanabilecek bir yaklaşımdır (Huang ve Rhim,1991).

Çözünme-difüzyon modeli pervaporasyonu açıklayan oldukça başarılı bir model olmasına karşın, türetilen taşınım eşitlikleri endüstriyel uygulamalar için çok karmaşıktır. Bu durumlar için, çok daha basit bir model olan gözenek-akış modeli geliştirilmiş ve taşınım eşitlikleri basitleştirilerek bu modele uygulanmıştır.

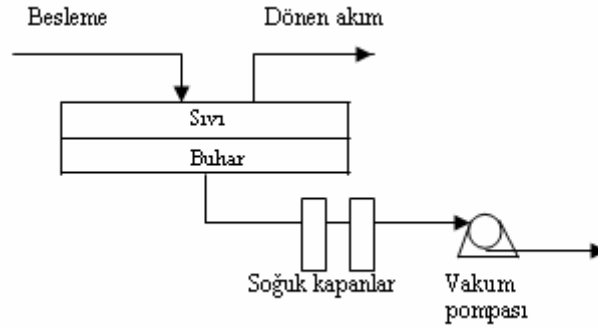
Bu modeldeki gözenek terimi polimer molekülleri arasındaki boşluğu ifade etmektedir. Bu boşluk geçen bileşenin molekül boyutuna yakındır. Gözenek-akış modelinde membran yüzeyinde δ uzunluğunda gözeneklerin mevcut olduğu, beslemedeki bileşenin δ_a uzunluğuna gelerek gözeneğin δ_a kadar mesafesinin bu sıvı bileşen ile dolu olduğu ve daha sonra da δ_b uzunluğunda buharlaşarak gözeneğin δ_b kadar mesafesinin buharla dolduğu varsayımı yapılmıştır (Okada ve Matsuura, 1992).

2.2 Pervaporasyon Sistemleri

2.2.1 Vakum ile yürütülen pervaporasyon

Bu sistemde geçen akımdaki kısmi basınç farkı alt akıma vakum uygulanması ile sağlanmaktadır. Besleme karışımı membranın bir yüzeyine temas ettirilirken membranın diğer yüzünden permeat (geçen akım) sürekli olarak bir vakum pompasıyla buhar halinde

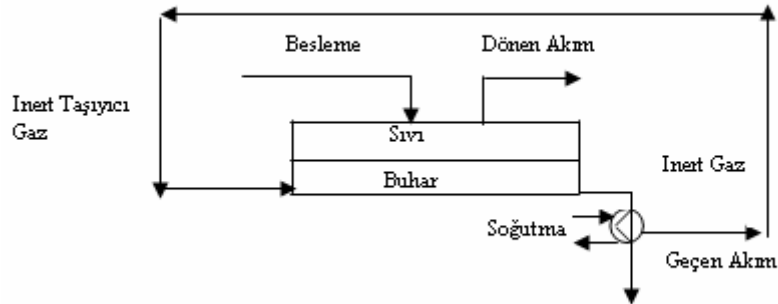
uzaklaştırılır ve soğutularak yoğuşturulur (Strathmann vd, 1991). Vakum ile yürütülen pervaporasyon sistemi şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Vakum ile yürütülen pervaporasyon akış şeması (Yıldırım, 2001)

2.2.2 İnerit taşıyıcı gaz ile yürütülen pervaporasyon

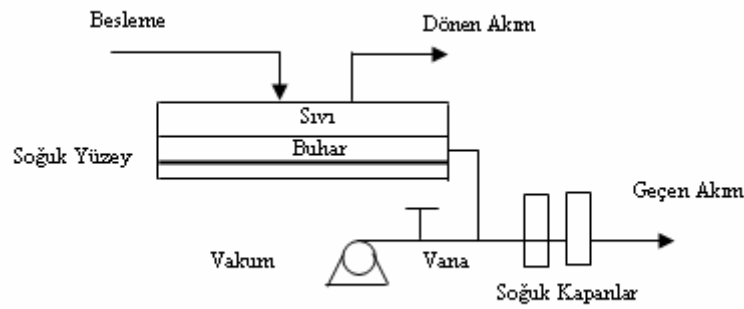
Bu sistemde geçen akım taşıyıcı inert bir gaz (örneğin hava ve azot) kullanılarak membran yüzeyinden süpürülerek alınır ve soğutularak yoğuşturulur. Membranın permeat tarafından desorplanan molekülleri, modülün permeat tarafına gaz beslenerek uzaklaştırılır. Bu olay membranın arka kısmının kurutulması olarak da düşünülebilir. Modülü terkeden buhar yüklü taşıyıcı gaz, soğuk tuzaklarda soğutulur. Böylece buharlar yoğuşur ve soğuk taşıyıcı gaz tekrar ısıtıldıktan sonra sisteme geri döndürülür. Bu sistem genel olarak, pervaporasyon işlemi sonucu membrandan geçen akımı oluşturan maddelerin atılabileceği durumlarda uygundur (Strathmann vd, 1991). Taşıyıcı gaz kullanılarak yürütülen pervaporasyon sistemi Şekil 2.3’de gösterilmektedir.



Şekil 2.3 İnerit taşıyıcı gaz ile yürütülen pervaporasyon akış şeması (Yıldırım, 2001)

2.2.3 Termopervaporasyon

Endüstriyel uygulamalarda, büyük ölçekli sistemlerde vakum pompasının çok büyük olması gerektiği için vakum pervaporasyonuna bir alternatiftir. Bu sistemde, geçen akımın soğutulması, gerektiğinde de besleme sıvısının da ısıtılarak iki taraf arasında sıcaklık farkına bağlı olarak aktivite farkının oluşturulması sayesinde ayırma işlemi gerçekleştirilir. Sistem ilk olarak vakuma alınır, sonrasında pompa ile bağlantısı kesilir ve sıcaklık farkına bağlı olarak yürütülen kütle akışına terk edilir (Strathmann vd,1991; Neel, 1991). Termopervaporasyon sistemi Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Termopervaporasyon akış şeması (Yıldırım, 2001)

2.3 Pervaporasyona Etki Eden Proses Şartları

2.3.1 Besleme derişimi

Çözünme-difüzyon modeline göre pervaporasyon membranlarının özellikleri maddelerin membran içindeki sorpsiyonu ve difüzyon hızları ile belirlenmektedir. Besleme derişimindeki bir değişim, direkt olarak sıvı-membran ara yüzeyindeki sorpsiyon olayını etkiler. Çünkü, bileşenlerin membran içindeki difüzyonu, bileşenlerin membran içerisindeki derişimine, geçirgenlik karakteristikleri ise besleme derişimine bağlıdır.

Membranın şişme oranı akı ve seçicilik özelliklerinde belirleyicidir. Şişme özelliği ve oranı da besleme bileşimi ve derişimine bağlıdır. Örneğin A ve B gibi maddeden oluşan ikili bir karışımda, A membranda daha çok şişme sağlayan ve daha hızlı geçen madde olarak dikkate alınırsa, membranın temas ettiği karışımda A miktarının düşmesi, membranın şişme karakteristiğinin ve akımın azalması şeklinde gözlenir (Huang ve Rhim, 1991).

2.3.2 Besleme basıncı

Pervaporasyonda itici kuvvet membran içindeki bileşenlerin aktivite değişimi ile sağlanır. Maksimum değişim, geçen akım tarafında basıncın 0 olması durumudur. Daha yüksek permeat basınçları için permeat tarafındaki basınç doygunluk basıncına ulaştığı zaman besleme basıncı pervaporasyon karakteristiklerini etkiler (Huang ve Rhim, 1991).

2.3.3 Permeat basıncı

Permeat basıncı, direkt olarak membranın alt akım tarafındaki bileşenlerin aktivitesiyle ilgili olduğundan, permeat basıncı pervaporasyon karakteristiklerini önemli ölçüde etkiler. Maksimum sürücü kuvvet permeat basıncının 0 olması durumunda gözlenir. Alt akım tarafındaki bileşenlerin buhar basıncındaki bir artış, taşınım için gerekli itici kuvvetin azalmasına yol açar. Bunun sonucu olarak pervaporasyon akısı azalır (Huang ve Rhim, 1991). Permeat basıncındaki değişiklik aynı zamanda seçiciliği de etkiler. Permeat basıncının artmasıyla geçen bileşenlerin bağıl uçuculuklarına bağlı olarak seçicilik artabilir ya da azalabilir. Membran içindeki daha hızlı olan bileşenin daha uçucu olması durumunda, permeat basıncındaki artış ile seçicilikte artma, aksi durumda da basıncın artışı ile seçicilikte azalma gözlenir.

2.3.4 Sıcaklık

Polimerik membran içindeki besleme karışımı bileşenlerinin çözünürlük ve difüzivitesi genelde çalışma sıcaklığına bağlı olduğundan, pervaporasyon akısı da aynı zamanda sıcaklığa bağlıdır. Beslemenin sıcaklığı arttığı zaman, membrandan geçiş hızı genelde Arrhenius tipi ilişkiyle ifade edilir ($J=J_0 \exp(E_p/RT)$). Permeasyon aktivasyon enerjisinin, E_p , değeri genelde 17-63 kJ/kmol aralığındadır. Çoğu zaman geçiş hızı, her 10⁰C'lik sıcaklık artışıyla artabilir. Aynı zamanda membran içerisindeki difüzyon hızları da sıcaklıkla arttığından, geçiş hızı da artan sıcaklıkla artar. Seçicilik sıcaklığa oldukça bağlıdır, çoğu durumda artan sıcaklıkla seçicilikte bir düşüş görülür (Huang ve Rhim, 1991).

2.3.5 Membran kalınlığı

Çözünme difüzyon modeline göre, pervaporasyonda akı membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Membran kalınlığının seçiciliğe olan etkisi incelendiğinde model gereğince seçiciliğinin, membran kalınlığından bağımsız olması gerekmektedir. Fakat yapılan bazı çalışmalarda membran malzemesine göre membran kalınlığının çok düşük olması durumunda seçicilikte

düşme olabileceği saptanmıştır (Huang ve Rhim, 1991).

2.4 Performans Parametreleri

Pervaporasyon işleminde membranın ayırma yeteneği geçen akım yani permeat miktarına, bileşimine ve besleme bileşimine bakılarak belirlenir. Pervaporasyon prosesinin performansı akı ve seçicilik ile ifade edilir. Akı ve seçicilik ise membrandan geçen maddelerin membran tarafından sorplanması ve membran içindeki difüzyon hızlarına bağlıdır.

Akı (J), g/m²h birimi ile ifade edilir. Deneysel olarak akı membrandan geçen madde miktarı bulunarak, birikme zamanı ve membranın etkin alanına bölünmesiyle hesaplanır. Akı ve seçicilik membranın ayırma özelliklerini belirleyen parametrelerdir. Genellikle birbiriyle ters orantılıdır.

Elde edilen ürünün bileşimine bağlı olarak seçicilik α ve β olmak üzere iki tip karakteristikle belirlenebilir (Denklem 2.1 ve 2.2). Burada i ve j, membrandan hızlı geçen (i) ve daha yavaş geçen (j) bileşenleri gösterirken, w_i ve w_j bu bileşenlerin ağırlık kesirlerini göstermektedir.

$$\beta = \frac{(w_i)_{\text{Permeat}}}{(w_i)_{\text{Besleme}}} \quad (2.1)$$

$$\alpha^p = \frac{(w_i / w_j)_{\text{Permeat}}}{(w_i / w_j)_{\text{Besleme}}} \quad (2.2)$$

w_i daha hızlı bileşen olan i'nin beslemedeki $(w_i)_{\text{Besleme}}$ ve permeattaki $(w_i)_{\text{Permeat}}$ ağırlık kesirleridir. α parametresi seçicilik, β ise zenginleştirme faktörü olarak tanımlanır.

Membran geçirgenliği, maddelerin membran içindeki çözünürlükleri ve difüzyon hızlarının bir fonksiyonudur ($P_i = D_i S_i$). Karışımların pervaporasyonla ayrılması çözünme yada difüzyon seçici olabilir. Membrandaki denge sorpsiyonunun belirlenmesi için denge seçiciliği belirlenir. Maddelerden birinin membran içine tercihlili sorpsiyonu, sorpsiyon seçiciliğini oluşturur. Sorpsiyon seçiciliği, membran içinde çözünen i ve j maddelerinin ağırlık kesirlerinin oranının $(w_i/w_j)_{\text{Membran}}$, membranın temasta bulunduğu beslemedeki maddelerin ağırlık kesirlerinin $(w_i/w_j)_{\text{Besleme}}$, oranına bölünmesiyle aşağıdaki gibi bulunur:

$$\alpha_{i/j}^s = \frac{(w_i / w_j)_{\text{Membran}}}{(w_i / w_j)_{\text{Besleme}}} \quad (2.3)$$

Sorpsiyon seçiciliği $\alpha_{i/j}^S$ pervaporasyon seçiciliğinde etkindir ancak tüm seçicilik üzerinde etkisinin belirlenmesi için difüzyon seçiciliğinin de, $\alpha_{i/j}^D$, dikkate alınması gerekir. Difüzyon seçiciliği, pervaporasyon sonucu membrandan geçen i ve j maddelerinin ağırlık kesirlerinin oranının $(w_i/w_j)_{\text{Permeat}}$, membran içinde çözünen maddelerin $(w_i/w_j)_{\text{Membran}}$, ağırlık kesirlerine oranına bölünmesiyle Denklem (2.4) şeklinde bulunur (Yuzhong vd, 1993):

$$\alpha_{i/j}^D = \frac{(w_i/w_j)_{\text{Permeat}}}{(w_i/w_j)_{\text{Membran}}} \quad (2.4)$$

Pervaporasyon seçiciliği bu iki terimi de içine alacak şekilde şöyle ifade edilir:

$$\alpha^P = \alpha^D \cdot \alpha^S \quad (2.5)$$

İkili karışımlar için akı incelendiğinde akı yine çözünürlük ve difüzyona bağlı olarak tanımlanabilir. Bununla birlikte i maddesinin membran içindeki çözünürlüğü yalnız kendisi tarafından değil aynı zamanda j tarafından da belirlenir. Ayrıca, i maddesinin difüzyon hızı diğer maddelerin difüzyonu ile etkilenmektedir. Bu da akıların birleşmesi olarak bilinir (Mulder, 1991; Strathman vd, 1991; Huang ve Rhim, 1991).

2.5 Pervaporasyon Uygulamaları

Pervaporasyon ile ayrılacak karışımlara bakıldığında, pervaporasyon uygulamalarının üç sınıfa ayrıldığı görülür; 1) organik çözücülerden suyun ayrılması 2) sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması 3) organik karışımların birbirinden ayrılması

Organik sıvıların dehidrasyonu için hidrofilik polimerler kullanılırken, sudan organik maddelerin ayrılmasında elastomerler kullanılmaktadır. Zor bir işlem olan iki organik sıvının birbirinden ayrılması işleminde ise, polimer tipi için net bir şey söylenemezken, genelde hidrofobik polimerler kullanılmasına karşın hidrofilik polimerlerle elastomerler de denenmektedir.

Pek çok ayırma işlemlerinden en önemlileri, çözeltilerden düşük derişimdeki bazı maddelerin geri kazanılmasını gerektirir. Biyoteknoloji gibi teknolojiler ile çeşitli yöntemlerle madde üretimi ve reaktör ürünlerinden sirküle edilmek üzere maddelerin geri kazanımı seyreltik çözelti problemini ortaya çıkarır. Bu seyreltik çözeltilerde en çok rastlanan çözücü sudur. Organik maddeler ürün ya da kirlilik olarak düşünüldüğünde şu şekilde gruplandırılabilirler; -alkol ve asitler, -aromatik hidrkarbonlar, -klorlu hidrokarbonlar. Pervaporasyon yardımıyla

sulu akımlardan organik maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik uygulamalar dört kategoride toplanabilir;

- çözücü geri kazanımı
- kirlilik azaltma
- organiklerin derişiklendirilmesi
- özel organik azaltma prosesleri

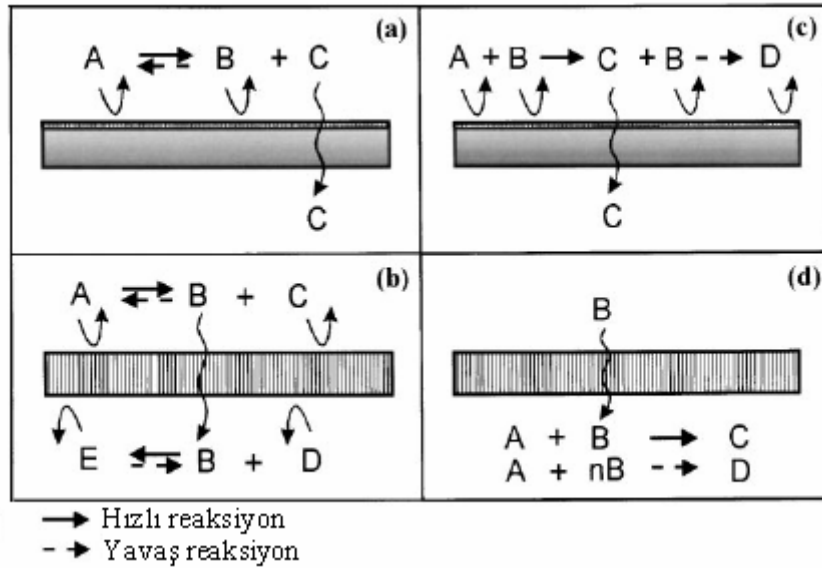
Pervaporasyonla sudan organiklerin ayrılması, camsı polimerlerdense elastomerik polimerlerin kullanımını gerektirir. En çok kullanılan elastomerik malzeme silikon kauçuğu (polidimetilsiloksan, PDMS) ve onun kopolimerlerini takiben stiren ve türevlerinin kopolimerleridir (Koops ve Smolders, 1991).

Organik sulu çözeltilerden suyun uzaklaştırılması endüstriyel açıdan önemli bir yer teşkil eder. Genelde bir sonraki proses adımından önce suyun ppm seviyelerine indirilmesi ekonomik açıdan istenen bir olaydır. Bu konuda pervaporasyon oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Aynı zamanda suyla azeotrop yapı oluşturan organiklerden suyun uzaklaştırılmasında da pervaporasyon oldukça başarılıdır. Endüstriyel açıdan en çok rastlanan uygulamalardan birisi etanol üretimidir. Etanol üretiminde pervaporasyon-destilasyon melez prosesi azeotrop noktaya kadar sıyırma ve son olarak etanolü pervaporasyon ile dehidre etmek üzerine kurulur (Lipnizki vd, 1999).

Membran teknolojileri son yıllarda diğer yerleşmiş kütle transfer proseslerine ek kategoride bir ayırma prosesi olarak yer almaktadır ve bu proseslere göre pek çok avantaja sahiptir. Bunlar, yüksek seçicilik, düşük enerji tüketimi, ılımlı maliyet/performans oranı, kompakt ve modüler tasarım gibi avantajlardır. Pervaporasyon çok çeşitli çözeltilerde organik bileşenlerin dehidrasyonundan, sudan organik bileşenlerin geri kazanılmasına ve organik karışımların ayrılmasına kadar çok geniş alanlı uygulamalara olanak sağlar. Bu uygulamalar içinde pervaporasyon, tek bir proses olarak genelde destilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, adsorpsiyon ve sıyırma gibi güvenilir ve maliyeti endüstri tarafından kolayca hesaplanabilir geleneksel proseslere göre üstünlük sağlamaktadır. Genelde hem maliyet hem de ürün saflığının optimum olması açısından pervaporasyon, geleneksel proseslerle melez olarak kullanılır. Endüstriyel ölçekte en çok uygulanan iki tip melez proses vardır; destilasyonla ya da kimyasal bir reaktörle kombine edilen pervaporasyon içeren melez sistem (Lipnizki vd, 1999).

3. MEMBRAN REAKTÖRLER

Membran reaktör, Kikuchi (1997) tarafından yapılan ve genellikle kabul gören bir tanımlamaya göre, bir reaksiyon ortamındaki reaktan ya da ürünün seçici olarak derişimini etkilemek üzere bir membranın ayırma fonksiyonundan yararlanan sistemdir (Wu, 1998). Bir başka deyişle membran reaktör, membran ve reaksiyon ortamının bir araya getirilmesiyle ayırma ile reaksiyonun bir arada yürütüldüğü sistemlerdir. Membran reaktör kavramı ilk olarak 1970'li yılların sonlarına doğru sıvı fazlı kimyasal proseslerde uygulanmak üzere ortaya atılmıştır (Matson ve Quinn, 1999). Membran reaktörün en fazla uygulama bulduğu alan, denge limitli reaksiyonlarda reaksiyon ürünlerinden en az bir tanesinin membranın seçici geçirgenliği ile ortamdan uzaklaştırılması ile dönüşümün artırılmasıdır. Bu tarz uygulamalar, organik polimerik membranlarla genelde esterleşme reaksiyonlarında potansiyel bulurken, inorganik membranlarda ise en fazla dehidrojenasyon reaksiyonlarında uygulama potansiyeli bulmaktadır (Saracco vd, 1999). Şekil 3.1'de membran reaktörün uygulama bulduğu çeşitli alanlar görülmektedir.



Şekil 3.1 Membran reaktörde dönüşüm artırma uygulamaları, (a) Denge limitli reaksiyonlarda ürünün seçici olarak geçişi, (b) Reaksiyonların birleştirilmesi. Katalitik membran reaktör ile seçicilik artırılması, (c) Bir ara reaksiyonda istenen ürünün seçici olarak geçişi, (d) Bir reaktanın membran boyunca reaksiyon ortamına verilmesi (Saracco vd, 1999)

Bir membran reaktörde performans genellikle, membransız durumdaki işlemlerle karşılaştırıldığında ürün verimindeki artış ile ölçülür. Reaktör performansını arttırmak üzere değiştirilebilecek başlıca proses değişkenleri, ayırma tabakasının kalınlığı, membran

gözenekliliği ve seçiciliği, membran alanı, katalizörün reaktördeki ya da membrandaki yerleşimi, sıcaklık gibi parametrelerdir (Gobina, 1999).

Membran reaktörler kimya, biyoteknoloji, çevre ve petrokimya sistemlerinde ve yakıt pillerinde önemli bir yer tutar. Membran reaktörlerinin bünyesinde bulunan membranlar ürünleri ayırma, saflaştırma, reaksiyonu katalizleme veya inhibe etme, ya da dengeyi istenen yöne çevirme görevi görerek, reaksiyonun daha verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlarlar. Membran reaktörler, klasik ayırma yöntemlerine göre, düşük enerji ve işletme maliyetleri, yüksek verimlerle ürün eldesi, atıkların minimize edilmesi gibi pek çok avantaja sahiptir. Kimyasal reaksiyonla ayırma işlemini tek bir üniteye toplayan membran reaktörlerin avantajları şu şekilde sıralanabilir: (a) reaktörden bir ürünün eş zamanlı olarak uzaklaştırılması dönüşümü artırır, (b) istenmeyen reaksiyonlar engellenebilir, (c) yüksek dönüşüm hemen hemen stokiometrik besleme akış hızlarında mümkündür ve (d) reaksiyon ısı ayırma için kullanılabilir.

Membran reaktörler, yapılarına göre ve fonksiyonlarına göre sınıflandırılabilirler (Wu, 1998). Yapılarına göre sınıflandırılırken membran malzemesi göz önünde bulundurulurken, fonksiyonelliklerine göre sınıflandırılırken membranın membran reaktör sistemindeki görevi göz önünde bulundurulur. Membran reaktörler, fonksiyonelliklerine göre iki grupta incelenebilir: katalitik olarak aktif reaktörler ve inert membran reaktörler. Yapılarına göre ise organik polimer membran reaktörler ve inorganik membran reaktörler olarak sınıflandırılırlar.

3.1 Membran Reaktörlerin Fonksiyonelliklerine Göre Sınıflandırılması

3.1.1 Katalitik olarak aktif membran reaktörler

Bu tip reaktörlerde membran maddesi reaksiyon için kendisini katalizler ya da membran malzemesinin içinde hareketsiz hale getirilmiş katalizör bulunur. Membran hem ayırmada hem de reaksiyonun gerçekleşmesinde rol alır. Katalitik olarak aktif membran reaktörler şu şekillerde olabilir:

- 1- Katalitik membran reaktör: Membran bileşenlerden en az birisine karşı seçici geçirgendir ve katalitik olarak aktiftir.
- 2- Katalitik ve seçici geçirgen olmayan membran reaktör: Membran katalizör olarak görev görür ancak herhangi bir bileşene karşı seçici değildir.

3- Dolgu yataklı ya da akışkan yataklı katalitik membran reaktör: Seçici geçirgen ve katalitik olarak aktif olan membran dolgulu yatak ya da akışkan yatak katalizör partikülleri ile çevrilidir.

Membranlar, genellikle katalizör veya katalizör çözeltileri ile doyurulan gözenekli filmlerle katalizörü membranın içinde yakalayarak ya da direkt olarak katalizörü adsorbe ederek aktif hale getirilirler (Wu,1998).

Doğal katalitik ve seçici geçirgen membranlar doğada polimerikten ziyade inorganik olarak bulunurlar. Yarı geçirgen ve paladyum bazlı metalik membranlar hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarını katalizlemede önemli bir yere sahiptir.

3.1.2 İnert membran reaktörler

İnert membran reaktörde katalizör ve membran ayrılmıştır. Membran reaksiyona katılmaz, sadece ayırma görevini görür. Katalizörler besleme karışımının içerisinde reaktanlarla birlikte (genellikle membranın iç kısmında) akarlar ya da katalizör sabit yatak halinde bulunur. Bu durumda membran sadece ayırma işleminde rol oynarken, aynı zamanda reaktan ve ürünler arasında bir bariyer görevi görür.

3.2 Membran Reaktörlerin Yapılarına Göre Sınıflandırılması

3.2.1 İnorganik membran reaktörler

İnorganik membranlar, termal stabiliteleri, kimyasal ve mekanik dayanımları sayesinde özellikle pek çok gaz geçişli reaksiyonda uygulama alanı bulmuşlardır. Bu tarz membranlar genellikle ya katalizör olarak (paladyum bazlı membranlar) ya da katalizör parçacıkları için destek olarak (mikrogözenekli alüminyum) görev görürler. Özellikle paladyum ve alaşımları hidrojenasyon reaksiyonlarında düşük basınçlarda yan reaksiyonları önlemeleri sayesinde membransız reaktörlere göre oldukça verimli sonuçlar vermektedir (Wu,1998).

İnorganik membran reaktörler şu şekilde sınıflandırılabilirler (Coronas ve Santamaria, 1999):

Yoğun inorganik membranlar: Membran malzemesi metalik ya da solid elektrolitlerdir. H_2 ve O_2 'ye karşı yüksek seçicilik gösterirler. Geçirgenlikleri düşükten ortaya doğrudur.

Gözenekli inorganik membranlar: Membran malzemesi mikro, mezo ya da makrogözenekli yapıda oksitler, karbon, cam, metal ve zeolitlerdir. Makrogözenekliler seçici değilken, mezo

ve mikrogözenekliler seçici olabilirler.

Kompozit inorganik membranlar: Membran malzemesi cam-metal, seramik-metal ya da metal-metal kompozitlerdir. Orta seviyede geçirgenlik gösterirlerken, yüksek seçicilik gösterebilirler.

Yoğun inorganik membranların en yaygın uygulamaları çeşitli hidrokarbonların yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen gaz fazı hidrojenasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlardır. Bu uygulamaların çoğunluğunda paladyum ya da paladyum alaşımları kullanılır. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında ürün olan hidrojen reaksiyon ortamından sürekli olarak membranla uzaklaştırılarak dönüşüm arttırılır. Hidrojenasyon reaksiyonlarında ise hidrojen, hidrojene seçici bir membran boyunca reaksiyon ortamına eklenerek istenmeyen yan reaksiyonların önlenmesi yoluyla seçicilik önemli ölçüde arttırılır. Paladyum ve alaşımları sıvı fazlı hidrojenasyon reaksiyonlarında da kullanılır.

Gözenekli inorganik membranlar, genellikle aliminyum oksit destek tabakası ile birlikte kullanılan zeolit, cam, karbon ve çeşitli metallere (Ag, Pt, Ni vb) oluşmakta ve seçicilik ile geçirgenlik gözenek boyutu ile kontrol edilmektedir. Özellikle zeolit membranlar gözenekli inorganik membran reaktör uygulamalarında çok büyük potansiyele sahiptir. Zeolitlerin düzenli gözenek yapıları, aside dayanıklı olmaları, 600-700°C'lere çıkabilen termal stabilite ve bünyesinden gelen katalitik aktiviteleri, bu membranları oldukça elverişli hale getirmektedir (Hsieh, 1989; Noble, 1992; Harold vd, 1994).

3.2.2 Organik polimerik membran reaktörler

Polimerik membranlar genellikle sıvı fazlı reaksiyonlarda tercih edilseler de özellikle poliamid bazlı olanlar 300°C civarına kadar gaz fazı reaksiyonlarında da kullanılmaktadırlar (Saracco vd, 1999). Polimerik membranların çok yönlü uygulamaları, ayırma kapasitesinin sadece difüzyona değil aynı zamanda çözünürlüğü de bağlı olmasından kaynaklanır. Diğer bir avantajı da polimerlerin kolayca değişik formlarda (oluklu elyaf gibi) imal edilebilmesidir. Polimerik membranlar en çok biyoreaktör ve enzimatik reaksiyon uygulamalarında veya sıvı faz reaksiyonlarında tercih edilirler. En çok çalışılan membranlardan bir tanesi PDMS'tir. 250°C'ye kadar olan termal dayanıklılığı ve katalizörlerin membran içerisine kolayca tutuklanabilmesi, PDMS'i en çok çalışılan polimer sistemlerden biri yapan başlıca özellikleridir (Vankelecom ve Jacobs, 2000).

İnorganik membranlar kendiliğinden katalitik etki gösterebilirken, polimerik membranlarda

katalizör membranının içerisinde hareketsiz hale getirilerek yerleştirilir. Bu bakımdan, organik polimer membran reaktörler, polimer membranlar ve katalizör içeren polimer membranlar olarak iki grupta incelenebilir (Wu, 1998).

Polimer membran reaktörler: Gözenekli polimer reçineler katalizör olarak kullanılabilir. Bu tip reçinelerin sülfürik asit gruplarla fonksiyonelleştirilmesi etanol dehidrasyonu için asidik katalizör görevini görür. Ancak bu tarz katalizörlerde deaktivasyon problemi olabilir. Organik polimer membranların ısıya karşı düşük dayanıklılık göstermeleri kullanımlarını sınırlasa da, çok ince imal edilebilmeleri önemli bir avantajlarıdır. Akı direkt olarak membran kalınlığı ile doğru orantılı olduğu için, kalınlık bir membran reaktör için son derece önemli bir parametredir. Bunun yanında, polimerlerin çok çeşitli farklı formda imal edilebilmeleri ayrı bir avantajlarıdır (oluklu elyaf, spiral vb).

Katalizör içeren polimer membran reaktörler: Polimer membran reaktörlerin katalitik karakteristiklerinin sınırlamalarının üstesinden gelebilmek için, Hershman (1986) tarafından yeni bir yaklaşımda bulunulmuştur. Hershman, içinde metal katalizör içeren (paladyum) karbon destek üzerinde polidimetilsiloksan kaplı, seçici geçirgen bir membran konfigürasyonu hazırlamıştır. Membranla kaplı katalizör, aminlerin varlığında formaldehitin oksidasyonunu etkilemek üzere kullanılmıştır. Polimer tabaka, formaldehitin polimerden geçmesine izin verirken, paladyum katalizörünü zehirleyen aminin geçişine izin vermemektedir. Bu tarz membranlar, katalizör zehirlenmesini önlemenin yanında katalizör aktivitesinin kontrolünü de sağlarlar.

Katalizör içeren polimer membran reaktörlerin bir çeşidi de zeolit içeren polimer membran reaktörlerdir. Zeolitlerin seçiciliği kontrol edebilmesi gibi karakteristikleri dolayısıyla zeolit membran reaktörler hızla gelişen reaktör tiplerindedir. KA, NaA, CaA ve NaX zeolitleri ve polivinilalkol polimeri içeren kompozitler, esterleşme reaksiyonlarında suyun uzaklaştırılarak dönüşüm artırma uygulamalarında kullanılabilirler. Bu tarz membran reaktörler, aseton-metanol kondenzasyon reaksiyonlarında da başarıyla kullanılır (Bakker vd, 2001; Gulik vd, 2001). Burada temel prensip esterleşme ya da kondenzasyon reaksiyonunda açığa çıkan suyun sürekli olarak ortamdan uzaklaştırılarak dönüşümün artırılmasıdır. Polimerik membranların ticari olarak suya karşı geçirgen olan birçok tipini bulmak mümkündür. Esterleşme reaksiyonlarında denge dönüşümünü aşmak için oluşan suyu ortamdan uzaklaştıran membranlar polimerik membranların sıkça uygulama bulduğu alanlardan birisidir. Pervaporasyon yardımcı membran reaktörler (pervaporasyon membran reaktör), esterleşme ya da kondenzasyon reaksiyonlarında suyu uzaklaştırarak dönüşüm arttırmayı amaçlayan tipik

proseslerdir (Wu, 1998).

3.3 Pervaporasyon Membran Reaktörlerde Esterleşme Reaksiyonu

Esterleşme reaksiyonları, termodinamik denge ile sınırlıdır ve ürün saflaştırma problemleri vardır. Endüstride, esterleşme reaksiyonlarında reaktanlardan birisinin fazlası kullanılır ya da reaktif destilasyonla ürünlerden birisinin uzaklaştırılması yoluna gidilir. Reaktanın fazlasının kullanımı yüksek hacimde reaktör gerektirdiği için verimsiz bir yöntemdir. Reaktif destilasyon kullanımı endüstride yaygın olsa da, enerji bağımlı bir prosestir ve yüksek sıcaklıkta bozulan kimyasallar ve biyokatalizörler için uygun değildir. Belirtilen zorluklar, farklı reaksiyon/ayırma sistemlerinin gelişimini motive etmiştir. Pervaporasyon membran reaktörler, reaktif destilasyona rakip bir alternatif olarak son yıllarda artan bir ilgiyle dikkat çekmektedir (Lim vd, 2002).

Pervaporasyonun kendisi, umut verici bir teknoloji olarak, dehidrasyon, sulu çözeltilerden organiklerin uzaklaştırılması ya da geri kazanımı ve organiklerin ayrılması gibi pek çok endüstriyel uygulamada kullanım potansiyeline sahiptir. Pervaporasyon, genellikle farklı teknolojilerle kombine edilmesiyle melez sistem olarak kullanılır. Bunların arasında, pervaporasyon-destilasyon ve pervaporasyon membran reaktör şimdiden pek çok uygulama alanı bulmuştur. Pervaporasyon membran reaktörde, membran istenen maddeyi (biyoteknolojik/atık su uygulamaları) ya da istenmeyen maddeyi (esterleşme reaksiyonlarında su) ayırabilir. Pervaporasyon membran reaktörler oluşan ürünlerden bir ya da bir kaçını sürekli olarak membranla ortamdan uzaklaştırarak dönüşümü arttırmak yolu ile farklı esterler üretmek üzere pek çok farklı esterleşme reaksiyonunda kullanılabilirler (Lim vd, 2002).

Pervaporasyon membran reaktör özellikle son yıllarda ilgi çeken bir proses olmasına karşın, yeni bir keşif değildir. Lim vd'nin (2002) yaptıkları kaynak araştırmasına göre PMR'nin kullanımı ilk kez kaynaklarda 1960'da Jennings ve Binning tarafından önerilmiştir. Pearse (1987), Avrupalı bir patentte PMR'yi asetik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonunu çalışmak üzere düz PVA ve Nafyon membranlar ile tarif etmiştir. Esterleşme reaksiyonları PMR'de çalışılan temel reaksiyonlardır. Kita vd (1988), oleik asit ve etanolün esterleşmesini kesikli bir reaktör ve tepesindeki borusal polimerik/seramik membran ile PMR'de çalışmışlardır. Reaktörden kaçan alkol/su buharları suyu seçici geçiren membrandan geçerek kondense olur ve reaktöre geri dönerler. Bu PMR, tam dönüşüm ile sonuçlanmıştır. Çizelge 3.1'de kaynaklarda rastlanan çeşitli esterleşme reaksiyonlarının PMR uygulamaları kullanılan membran ve katalizörler ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kaynaklarda karşılaşılan çeşitli esterleşme reaksiyonlarının PMR uygulamaları

Kullanılan membran	Esterleşme reaksiyonunda reaktanlar	Kullanılan katalizör	Referans
PVA bazlı GFT kompozit membran	Propiyonik asit ve 1-propanol, 2-propanol	p-toluen sülfonik asit	David vd, 1991a
Nafyon	Asetik asit ve n-butanol, metanol	Nafyon	Bagnell vd, 1993
Polieteramid/seramik kompoziti	Asetik asit ve etanol	Sülfürik asit	Zhu vd, 1996
Gözenekli seramik üzerine PVA kaplı kompozit membran	Asetik asit ve n-butanol	Zr(SO ₄) ₂ -4H ₂ O Sülfürik asit	Zhu ve Chen, 1998
GFT PERVAP 1005	Asetik asit ve etanol	p-toluen sülfonik asit	Krupiczka ve Koszorz, 1999
Ticari GFT membran	Benzil alkol ve asetik asit	p-toluen sülfonik asit	Domingues vd, 1999
Zeolit T	Asetik asit ve etanol	Amberlit 15	Tanaka vd, 2001
PVA	Asetik asit ve n-butanol	Zr(SO ₄), 4H ₂ O	Liu vd, 2001
Karbon/zirkonyum destekli zeolit NaA membran	Laktik asit ve etanol	p-toluen sülfonik asit	Jafar vd, 2002
PERVAP 2201 (PVA bazlı membran)	Asetik asit ve metanol	Amberlit 15	Assabumrungrat vd, 2003b
Seramik oluklu elyaf	Asetik asit ve n-butanol	Amberlit 15	Peters vd, 2004
GFT PERVAP 1005	Oleik asit ve i-amil alkol	Novozym 435 (Lipaz enzimi)	Koszorz vd, 2004
Polieteramid /gözenekli alüminyum organik/inorganik kompozit membran	Asetik asit ve etanol	Sülfürik asit	Gi Park ve Tsotsis, 2004

Çizelge 3.1 Kaynaklarda karşılaşılan çeşitli esterleşme reaksiyonlarının PMR uygulamaları (devam)

Seramik oluklu elyaf membran	Asetik asit ve n-bütanol	H-ZSM5 ve H-USY zeolitleri	Peters vd, 2005
Sülfone polistiren aşılı polietersülfon membran	Asetik asit ve etanol	Katalitik membran ve Amberlit 36	Shah ve Ritchie, 2005
Ticari PERVAP membran	Asetik asit ve izobütanol	Amberlit 15	Sanz ve Gmehling, 2006a ve b
GFT-1005 membran	Laktik asit, süksinik asit ve etanol	Nafyon NR50 Amberlit XN-1010	Benedict vd, 2006
Mordenit ve zeolit A membran	Asetik asit ve etanol	Amberlit 15	Iglesia vd, 2007

Etil asetat, kaplama, yapışkan, parfüm ve plastikleştirme gibi pek çok kimya endüstrisinde son derece önemli bir kimyasal hammaddedir. EAc üretiminin genel olarak dört ticari yöntemi mevcuttur (Wu ve Chen, 2004):

- 1- Tishchenko prosesi: Bir oksidasyon-redüksiyon prosesinin kondenzasyonu ile asetaldehitlerden EAc sentezlenmesi
- 2- Direkt esterleşme: Asidik katalizörler yardımı ile etanol ve asetik asidin esterleşmesi
- 3- n-bütanın sıvı faz oksidasyonu: Co/Mn tuzlarının katalizörlüğü eşliğinde EAc'ın ara ürün olarak eldesi
- 4- Polivinil asetat ve n-bütiraldehitin kopolimerizasyonu

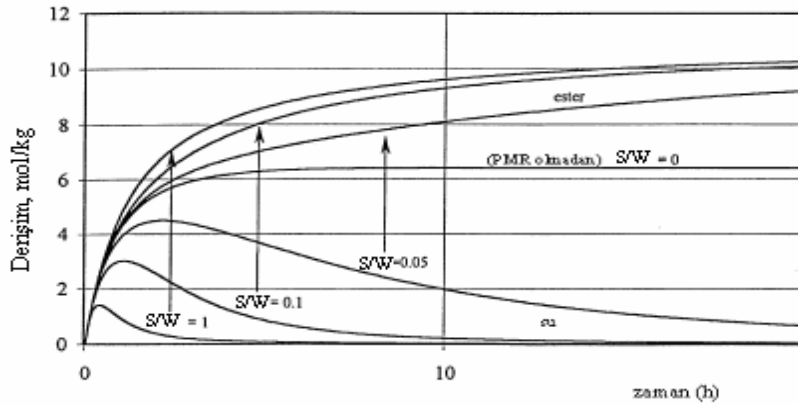
Endüstride direkt esterleşme sıkça kullanılan yöntemdir ve son yıllarda PMR uygulamaları üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Kaynaklarda karşılaşılan asetik asit ve etanolün esterleşmesinin farklı membran ve katalizörler ile PMR uygulamaları Çizelge 3.1'de yer almaktadır.

Kaynaklardan çalışılan farklı esterleşme reaksiyonları incelendiğinde PMR'den ürün olarak suyun uzaklaştırılarak dönüşümü arttırma yoluna gidildiği görülmektedir. Esterin uzaklaştırılmasına yönelik bir çalışmaya rastlanmamakla beraber, oluşan esteri sürekli olarak ortamdaki ayıran sistemler üzerinde çalışılmasının da önemli olduğu düşünülmektedir. Bu

çalışmada, suyun uzaklaştırılmasının yanı sıra oluşan esterlerin uzaklaştırılması ile istenen ürünün ortamdaki ayrıştırılarak saflaştırılması prensibi de göz önünde bulundurulmuştur. Böylece, değerli olan ürünün reaksiyonun ilerlemesi ile sürekli olarak ortamdaki uzaklaştırılarak, ürünün reaksiyon karışımından ayrılması sağlanmıştır.

Zhu vd (1996) asetik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonunu seramik destek tabakasının polietramit çözeltisi ile kaplandığı bir membran ile çalışmışlardır. Bunun için seçici olarak suyu geçiren polimerik/inorganik kompozit bir membran geliştirmişlerdir. Katalizör olarak homojen fazda çalışabilmek amacıyla sülfürik asit kullanmışlardır. Çalışılan reaktör borsal akışlı sürekli bir sistemdir. Piston akışlı reaktör için model geliştirilmiştir. Deneysel çalışma sonucu denge dönüşümünün aşıldığı belirtilmiştir.

Krupiczka ve Koszorz, (1999) asetik asit ve etanolün esterleşme reaksiyonunu hidrofilik PERVAP 1005 GFT membran ile çalışmışlardır. Deneysel, reaktanların geniş bir molar oran aralığında gerçekleştirilmiştir (C_{EOH}/C_{AAC} oranı 1:1; 2:1; 3:1; 5:1). PMR sistemi olarak beslemenin sürekli olarak reaktöre bir pompa yardımı ile sirküle edildiği bir sistem kullanılmıştır. Kullanılan membran alanı 0.01911 m^2 ve membran modülünün hacmi 650 ml'dir. P-toluensülfonik asit (0.021 mol/kg) katalizör olarak kullanılmıştır. Deneysel 70°C 'de gerçekleştirilerek deney süresi boyunca her bir bileşenin derişim profili incelenmiştir. Membran alanının besleme karışımının kütlesine oranı (S/W) önemli bir anahtar faktör olarak düşünülmüş ve bu oranın derişim üzerine etkisi tartışılmıştır. Farklı S/W oranlarında çalışılarak ($S/W=0.05, 0.1, 1 \text{ m}^2/\text{kg}$) bu oranın bileşenlerin derişimlerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Şekil 3.2'de, yaptıkları çalışmada S/W etkisinin derişim üzerine etkisi görülmektedir



Şekil 3.2 Krupiczka ve Koszorz'un (1999) çalışmasına göre eşit molar durumda ester ve suyun farklı S/W oranlarında derişim değişimleri

Şekilden de görüldüğü gibi S/W oranının artmasının etil asetat üretimini arttırıcı bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. S/W ile S/V oranları doğrusal orantılı olacağı için S/W parametresinin proses üzerine etkisi aynı zamanda S/V parametresinin etkisi hakkında da bilgi verecektir.

Tanaka vd (2001), etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonunu Amberlit 15 katalizörü varlığında kendilerinin sentezledikleri zeolit T membran ile çalışmışlardır. Reaksiyon hücresi, termostatın içine yerleştirilmiş silindirik cam bir kaptan oluşmuştur. Membran, reaksiyon karışımının içine yerleştirilmiş ve permeat tarafı vakum ile temas ettirilmiştir. Membran alanı 38 cm^2 'dir. Reaksiyon karışımı 50 g, kullanılan Amberlit 15 100 g/l'dir. Etanol derişiminin asetik asit derişimine oranının 1.5 ve 2 olduğu durumlarda çalışılmıştır. 8 saat sonunda dönüşümün %100'e ulaştığı belirtilmiştir. Seçiciliğin 200'den fazla olduğu durumda, suyun dışında membrandan geçen diğer bileşenlerin geçişlerinin ihmal edildiği bir model önerilmiş, ve modelin deneysel sonuçlara uyduğu belirtilmiştir. Suyun reaksiyon karışımında %10 olduğu durumdaki su akısına q_{w10} ($\text{kg/m}^2\text{h}$) denilmek üzere, $q_{w10}S/V$ olarak bir parametre belirlenmiş ve bu parametrenin dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir. q_{w10} , S ve V'nin herbirisi bağımsız olarak değişebilmelerine karşın $q_{w10}S/V$ 'nin, reaksiyon sisteminden suyu elemine etme kapasitesini tanımlayan tek bir parametre olduğu düşünülmüş ve bu düşünce doğrultusunda farklı $q_{w10}S/V$ değerlerinin dönüşüme etkisi incelenmiştir. $q_{w10}S/V$ 'nin artması dönüşümü arttırmıştır.

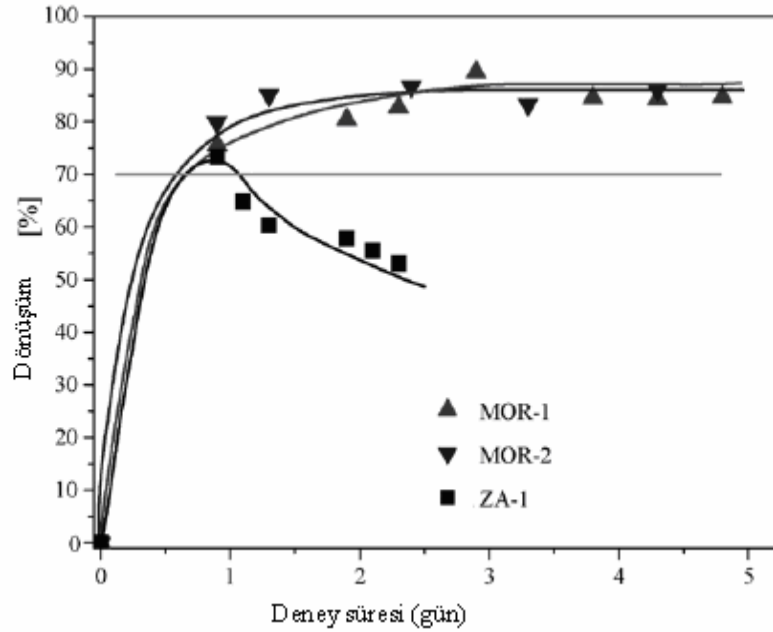
Gi Park ve Tsotsis (2004) pervaporasyonu permeat tarafında adsorpsiyonla birleştiren yeni bir pervaporasyon membran reaktör melez sistemi önermişlerdir. PMR'de etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonunu inorganik-polimerik kompozit bir membran ile çalışmışlardır. Bunun için delikli alüminyum destek tabakasını polieteramid çözeltisi ile kaplamışlardır. Katalizör olarak sülfürik asit kullanılmıştır. PMR/adsorpsiyon melez sistemi çalıştırılırken, membranın permeat tarafı granüler susuz CaSO_4 adsorbantı ile doldurulmuştur. Yaptıkları deneyler sonucu, suyun CaSO_4 üzerine adsorpsiyon hızının, membran boyunca kütle transfer hızından yüksek olduğunu saptamışlardır. Pervaporasyon ile adsorpsiyonun birleştirilmesinin denge reaksiyonlarında, özellikle yavaş ve seyreltik reaksiyon sistemlerinde denge limitinin aşılmasında potansiyel sinerji sağladığı belirtilmiştir.

Shah ve Ritchie (2005), etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu için suyu seçici olarak geçiren katalitik bir membran geliştirmişler ve bu membranın katalitik etkisini Amberlit 36 ve sülfürik asit katalizörleri ile karşılaştırmışlardır. Katalitik membran hazırlamak için substrat olarak ticari olarak bulunabilen Millipore marka polietersülfon (PES) mikrofiltrasyon

membran kullanmışlar ve bu membran üzerinde modifikasyonlar yapmışlardır. Bu membranlara, sülfone polistiren aşılama yapılarak katalitik etki sağlanmıştır. Bunun için, işlenmemiş PES membranın gözeneklerinde stirenin katyonik polimerizasyonu üç adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci adımda, membran yüzeyi seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile ıslatılarak yüzey sülfonlanmıştır. Stirenin katyonik polimerizasyonunda hareketsiz hale getirilmiş sülfonik asit grupları başlatıcı görevi görür. İkinci adımda, stiren, stiren/toluen çözeltisi ile muamele edilerek iletim yolu ile polimerize edilmiştir. Son olarak, membran gözenekleri içinde polistiren aşılama oluşturulmuş ve sülfürik asit çözeltisi ile muamele edilerek aktive edilmişlerdir. Katalitik membran ve eşdeğer asit miktardaki katalizörler ile deneyler ayrı ayrı kesikli reaktör ve sürekli membran reaktörde gerçekleştirilerek karşılaştırılmıştır. Kesikli reaktörde membran küçük parçacıklara bölünerek katalizör olarak kullanılmıştır. Kullanılan etanolün asetik asite oranı 10:1'dir. Kullanılan membran reaktör sürekli akışlı bir reaktör olup 0.152 cm³ hacindedir. Sonuç olarak katalitik membranın diğer katalizörlerle karşılaştırılmasının sonucunda kesikli proseste, katalitik membranın reaktifliği Amberlit 36 ile aynı iken homojen katalizör olan sülfürik asitten 2-3 kat daha düşük olduğu saptanmıştır. Bu da, heterojen katalizörlerde karşılaşılan kütle transfer direnci olarak yorumlanmıştır. Katalitik membran reaktörün aynı şartlarda kesikli reaktörden yüksek değerler verdiği saptanmıştır. Membran katalizörler ile saptanan aktivasyon enerjisinin (32 kJ/mol), geleneksel iyon değiştirici katalizörlerle saptanan aktivasyon enerjisinden düşük olduğu (>45 kJ/mol) belirtilmiştir.

Iglesia vd (2007), etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonunu inorganik zeolit membranlarla çalışmışlardır. Asetik asit ve etanolün reaksiyonu, Amberlit 15 katalizörü ile doldurulmuş sürekli reaktörde iki farklı zeolit membranda denemişlerdir: zeolit A ve mordenit. Mordenit membran olarak farklı Si/Al oranlarında iki tip mordenit kullanılmıştır (MOR-1 ve MOR-2). Kullanılan asetik asit/etanol oranı 1:1'dir ve 85°C'de çalışılmıştır. 1 gün süren deney sonucu her iki membranda da denge dönüşümünü aşacak şekilde dönüşümler elde edilmiştir. Mordenit membran ile 5 gün boyunca deney yapılmış ve bunun sonucunda %90 dönüşüm elde edilmiştir ve suyun seçiciliklerinin oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir. Zeolit membran ise reaksiyonun asidik ortamına karşı dayanıksız çıkmış ve bunun sonucunda deneyin ilerleyen zamanlarında dönüşümlerin düşmeye başladığı gözlenmiştir. Şekil 3.3'de Zeolit A (ZA-1) ve Mordenit membranlar (MOR-1 ve MOR-2) ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar görülmektedir. Çalışılan şartlarda denge dönüşümü ASPEN ile hesaplanarak %70 civarında bulunmuş ve grafikte belirtilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi, 5 gün sonunda %90 civarında bir dönüşüm elde edilmiştir. Zeolit A tipi membran ise giderek

dayanımını kaybederek dönüşümlerin zamanla düşmesine sebep olmuştur.



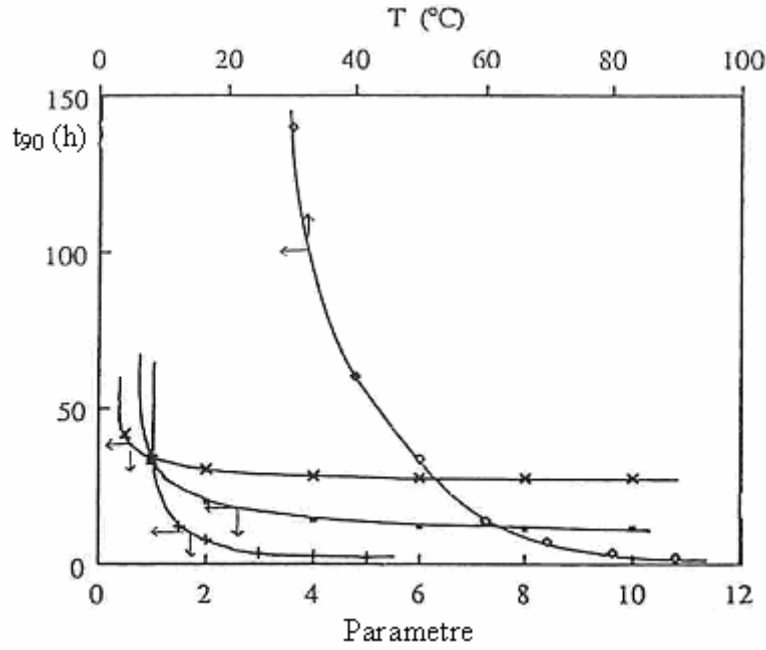
Şekil 3.3 İglesia vd'nin (2007) yaptıkları çalışmada farklı zeolit membranlar ile etanol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonunda elde ettikleri dönüşümler

Pervaporasyon membran reaktörde performansı etkileyen başlıca dört parametre vardır: (S/V) oranı, katalizör miktarı, reaktanların oranı ve sıcaklık. Bu dört parametre üç grupta incelenebilir (David vd, 1991b)

- 1- Direkt olarak esterleşme kinetiğini etkileyen faktörler: katalizör derişimi, reaktan oranı
- 2- Direkt olarak pervaporasyon kinetiğini etkileyen faktörler: membran alanının çözelti hacmine oranı (S/V)
- 3- Hem esterleşmeyi hem de pervaporasyonu etkileyen faktörler: sıcaklık

Bu dört önemli parametrenin etkisi karşılaştırabilmek için David vd (1991b), bir çalışma yapmışlardır. Bunun için dönüşümün % 90 olması için gereken sürede çalışmışlardır (t_{90}). Bu süredeki çalışma için bir parametre değişirken diğerleri sabit tutulmuş, böylece her bir parametrenin etkisi ortaya konmuştur (Şekil 3.4). t_{90} değerlerine ulaşma zamanına göre çizilmiş olan tüm parametre eğrileri aynı davranışı göstermektedir: incelenen parametrenin değerleri düşük olduğunda parametredeki hafif bir artış t_{90} 'da büyük bir düşüşe sebep olurken, parametrenin büyük değerlerinde çok büyük bir değişim olmamaktadır. Böylece, reaksiyon-pervaporasyon sisteminde hızlı bir dönüşümün ekonomik bir yolu için her parametrenin optimum noktası bulunabilir. Parametreler tek tek ele alındığında, optimum değerlerin

dönüşüm hızının ilerlemesinin belirgin bir şekilde düşmeye başladığı nokta olduğu söylenebilir. David ve arkadaşları yaptıkları çalışmada en iyi S/V oranını %90 dönüşüm oranını 15 saatte veren 4 cm^{-1} değeri olarak bulmuşlardır. Katalizör oranının optimum miktarını ise %90 dönüşüm oranını 30 saatte veren %2 değeri olarak bulmuşlardır. Optimum reaktan oranı %90 dönüşümü 4 saatte veren 'M=3' değeri olarak, optimum sıcaklık ise %90 dönüşüm değerini yine yaklaşık 4 saatte veren '80°C' olarak bulunmuştur. Her ne kadar eş zamanlı bir maliyet optimizasyonu ile farklı değerler elde edilebilirse de bulunan optimum değerler de bir fikir sahibi olma konusunda yardımcı olabilecektir.



Şekil 3.4 David vd'nin (1991b) çalışmasına göre katalizör derişimi, S/V, sıcaklık (T) ve reaktan oranı (M) parametrelerinin %90 dönüşüme ulaşmak için gerekli olan zamana (t_{90}) etkisi: x: %kat, +: S/V, ■: M, ◇: T

Bulunan sonuçlar, her optimum parametrenin %90 dönüşüm için gerekli zaman temel alınarak hesaplanması ve parametrelerin karşılaştırılması ile bağımsız olarak parametrelerin etkinliğini sınıflandırabilmeye olanak sağlar. Parametrelerin etkinliği incelendiğinde sıcaklık etkinliği en güçlü parametre olarak bulunur. Çünkü sıcaklık hem reaksiyonu hem de pervaporasyonu etkilemektedir. İkinci önemli etki reaktan oranı olarak bulunmuştur. Ancak, reaktan oranının stokiometrik değerlerden farklı bir değerde kullanılması, reaksiyona girmemiş reaktanı ayırmak için ek bir ayırmaya (ör:destilasyon) ihtiyaç kıldığından prosesin ekonomisini önemli ölçüde etkileyebilir. Üçüncü önemli parametre membran alanının çözelti hacmine oranıdır (S/V). Ancak bu parametrenin kullanımı sadece kesikli bir reaktör için geçerlidir. Sürekli

reaktör kullanıldığında, S/V oranı, çözeltilinin membranla temas zamanını belirleyen akış hızı parametresi ve de permeasyon akısı ile yer değiştirir. Son olarak katalizör derişimi pervaporasyon-esterleşme prosesini etkileyen en zayıf parametre olarak bulunmuştur (David vd, 1991b).

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

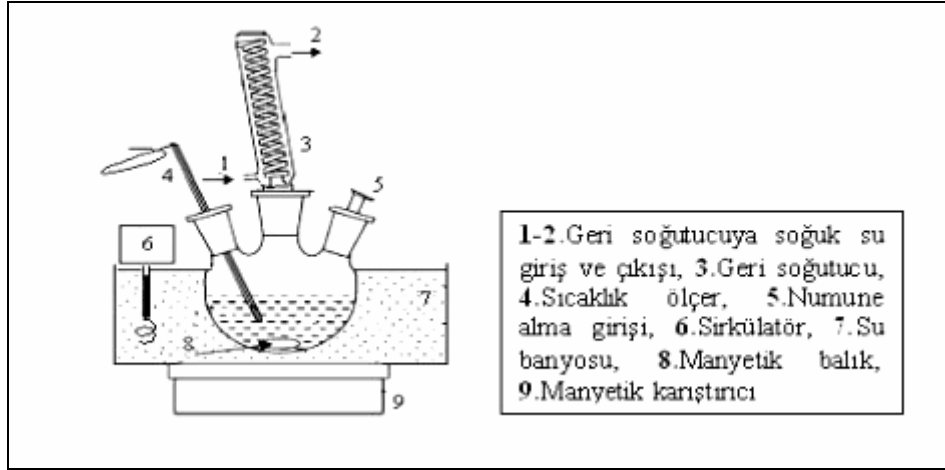
Etanol (EOH) ve asetik asitin (AAc), etil asetat (EAc) ve su oluşturmak üzere girdiği esterleşme reaksiyonu çeşitli çalışma şartlarında membransız kesikli reaktör sisteminde ve iki farklı pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilmiş, böylece membranlı ve membransız dönüşümler karşılaştırılmıştır. Çalışma sıcaklıkları 50, 60 ve 70°C'dir. Kullanılan katalizörler Amberlit 15, sülfürik asit, Nafyon Sac-13'tür. Ürün olarak oluşan esteri ayırmak üzere kullanılan membran polidimetilsiloksan (PDMS) olup, suyu ayırmak üzere kullanılan membranlar polivinilalkol (PVA), Nafyon 117 ve Pervap 2216 membranlarıdır. Çalışılan reaktan oranı (M, etanolün asetik asite oranı) PDMS, Nafyon 117 ve PVA membranları için 1 ve 1.5 olarak seçilirken, Pervap 2216 membran ile M=8 ve 10 oranlarında çalışılmıştır. Katalizör cinsi, sıcaklık ve reaktan oranının performans karakteristikleri olan akı, seçicilik ve dönüşüm üzerine etkileri incelenmiştir.

Amberlit 15 Acros firmasından, sülfürik asit, etanol ve asetik asit J.T.Baker firmasından analitik saflıkta temin edilmiştir. Soğutma için kullanılan sıvı azot ise HABAŞ firmasından temin edilmiştir. Nafyon Sac-13 ve Nafyon 117, Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. PDMS, RTV(615A+B) kodu ile GE Silicone firmasının Türkiye temsilciliğinden temin edilmiştir. PVA membran için kullanılan PVA polimeri Fluka Co.'dan, PVA'yı çapraz bağlamada kullanılan tartarik asit Riedel de Hæn firmasından alınmıştır.

4.1 Membransız Kesikli Reaktör

Esterleşme reaksiyonu çeşitli çalışma şartlarında membransız olarak kesikli reaktörde gerçekleştirilerek asetik asit dönüşümü hesaplanmış ve bulunan dönüşümler aynı şartlarda yapılan pervaporasyon membran reaktör deneylerinde bulunan dönüşümlerle karşılaştırılmıştır. Kesikli reaktör sisteminin şekli Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

Reaktanlar çalışma sıcaklığına ısıtılarak reaksiyon balonuna katalizörle birlikte konmuş ve karıştırmanın başladığı an $t=0$ olarak kabul edilmiştir. Reaksiyon kesikli reaktör sisteminde gerçekleştirilirken her yarım saatte bir numune alınarak gaz kromatograf cihazında analiz edilmiş ve asetik asit dönüşümü hesaplanmıştır.



Şekil 4.1 Kesikli reaktör sistemi

4.2 Pervaporasyon Membran Reaktörler

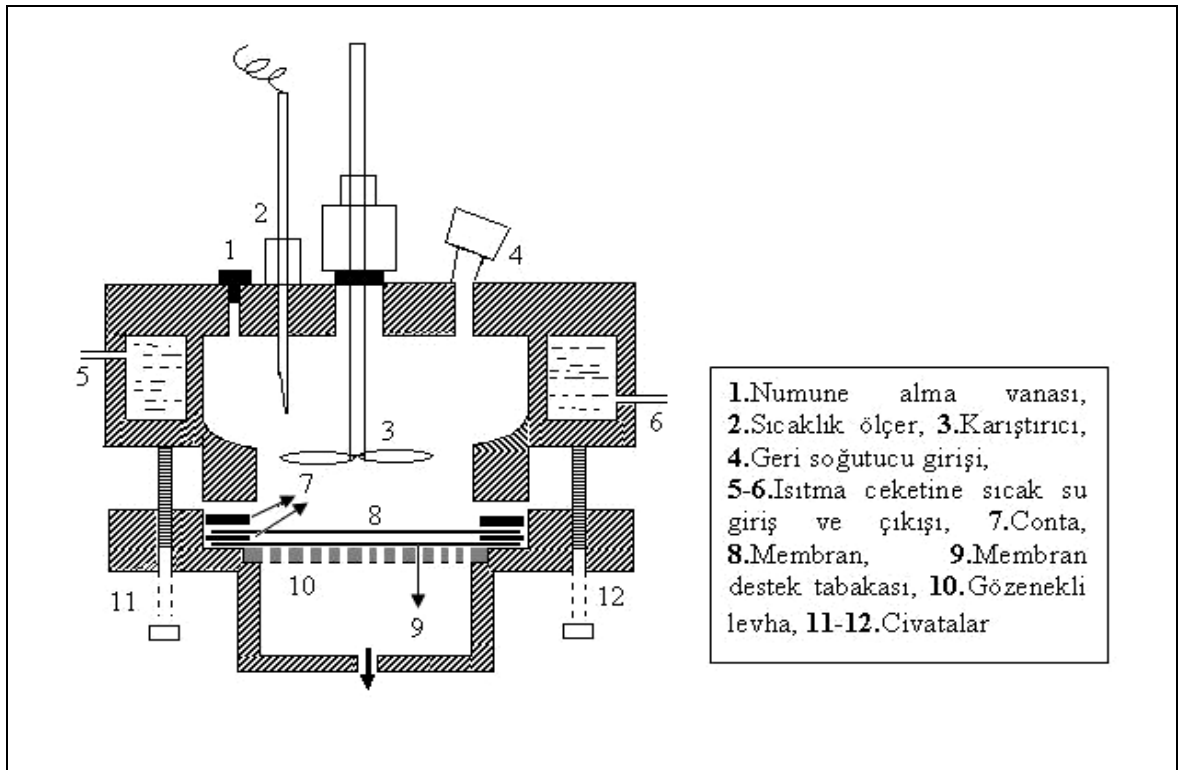
Pervaporasyon membran reaktör deneyleri için biri üniversitemizde, diğeri Oviedo Üniversitesinde (İspanya) olmak üzere için iki ayrı membran reaktör hücresi kullanılmıştır. PDMS, Nafyon 117 ve PVA membranları ile yapılan deneyler üniversitemizde gerçekleştirilmiştir. Burada kullanılan membran reaktör özel olarak imal ettirilen paslanmaz çelik kesikli membran reaktördür. Besleme reaktöre ilk anda konmakta ve reaksiyon deney süresi boyunca hücrenin içinde gerçekleşmektedir. Pervap 2216 membran ile yapılan deneyler Oviedo Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Burada kullanılan membran reaktör hücresi Sulzer Chemtech (Almanya) firması tarafından üretilen ticari bir laboratuvar test ekipmanıdır. Bu membran reaktör, geri akışlı kesikli tip membran reaktördür. Reaksiyon ayrı bir reaktörde gerçekleştirilirken bir pompa yardımıyla besleme membran hücresine aktarılmakta ve sürekli olarak hücreden reaktöre geri döngü ile geri akış sağlanmaktadır. Pervaporasyon membran reaktör deneylerinde herhangi bir t anında dönüşüm, dönüşen AAC derişiminin başlangıçtaki AAC derişimine oranından bulunmaktadır. Dönüşen AAC başlangıçtaki AAC'ın dönüşmeyen AAC'tan farkına eşittir. Herhangi bir anda dönüşmeyen AAC ise, o anda reaktörde bulunan ve permeatla çıkan AAC'ın toplamından bulunur.

4.2.1 Geri döngüsüz pervaporasyon membran reaktör

Üniversitemizde kullanılan kesikli pervaporasyon membran reaktör (PMR) hücresi paslanmaz çelikten özel olarak imal ettirilmiştir. Paslanmaz çelik hücrenin iç hacmi 120 ml'dir. Reaktöre konan besleme karışımının hacmi ise 100 ml'dir.

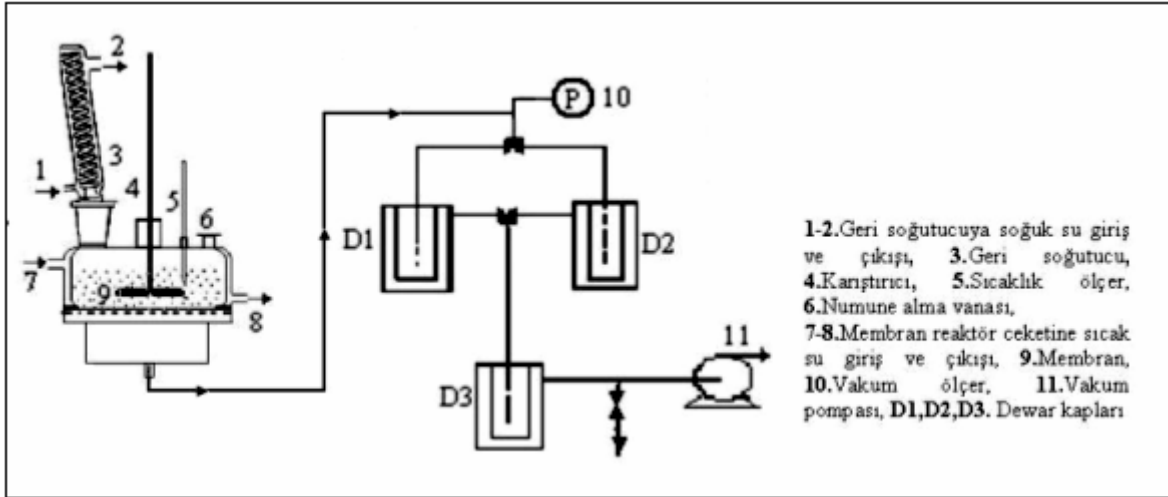


Şekil 4.2 Geri döngüsüz pervaporasyon membran reaktör hücresi



Şekil 4.3 Geri döngüsüz pervaporasyon membran reaktör hücresi kesiti

Şekil 4.2’de paslanmaz çelik PMR hücresi görülmektedir. Reaktörün üstünde geri soğutucu, sıcaklık ölçer, mekanik karıştırıcı ve numune alma girişleri bulunmaktadır. Ayrıca reaktörün çevresinde ısıtmayı sağlamak amaçlı bir ceket bulunmaktadır. Reaktör iki parçadan oluşmaktadır. Alt kısmın üzerinde bulunan delikli levhaya, önce membrana destek sağlaması amacıyla bir filtre kağıdı, daha sonra iki conta arasında membran yerleştirilmektedir. Membran yerleştirildikten sonra reaktörün üst kapak kısmı yerleştirilmekte ve reaktör vidalarla sıkıştırılmaktadır. PMR hücresinin kesiti Şekil 4.3’de gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Geri döngüsüz kesikli pervaporasyon membran reaktör deney düzeneği

Geri döngüsüz pervaporasyon membran reaktör deneysel düzeneği Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Deneysel düzeneğin, reaksiyonun içinde gerçekleştiği ve membranın bulunduğu pervaporasyon membran reaktör hücresi, vakum pompası, ve dewar kapları ana kısımlarından oluşmaktadır. Membran reaktör hücresindeki ceket sayesinde istenilen sıcaklıkta çalışabilmektedir. Permeatın (geçen akım) tutulması dewar kaplarında sıvı azotla gerçekleştirilmekte ve derişim ölçümleri gaz kromatografında (GC) yapılmaktadır. Belirli zaman aralıklarında toplama kabı ve reaksiyon hücresinden numuneler alınarak gaz kromatografında analiz edilmektedir. Böylece zamana bağlı olarak asetik asit dönüşümü ve seçicilikler hesaplanmaktadır. Ayrıca toplama kabında toplanan ürün, bu zaman aralıklarında tartılarak akı (J) hesaplanmaktadır. Akı denklemi (4.1) numaralı eşitlikle verilmiştir. Burada m; toplanan ürün miktarı (g), t; zaman (h), ve S; membran alanıdır (m²). Efektif membran alanı 13.25 cm²’dir.

$$J=m/S*t \quad (4.1)$$

i ve j bileşenlerinden oluşan ikili bir sistemde seçicilik, aşağıdaki eşitlikten hesaplanmaktadır. Burada w_i ve w_j ağırlık yüzdeleridir.

$$\text{Seçicilik} = \frac{(w_i/w_j)_{\text{Permeat}}}{(w_i/w_j)_{\text{Besleme}}} \quad (4.2)$$

PMR prosesinde EAc'ın ortamdan uzaklaşma hızının reaksiyonla üretilme hızına oranı önemli bir performans faktörüdür. Bu oran F olarak tanımlanırsa şu şekilde ifade edilebilir (Liu vd, 2001);

$$F = \frac{J_{\text{EAc}} \times S/V}{dc_{\text{EAc}}/dt} \quad (4.3)$$

Burada F, proses esnasında EAc uzaklaştırılması ve üretimi arasındaki ilişkiyi belirleyen boyutsuz bir parametredir. F şu şekilde değerler alabilir;

1. F=1, EAc'ın uzaklaştırılma ve üretim hızı birbirlerine eşittir ve böylece dönüşüm %100'e ulaşabilir.
2. F<1, EAc'ın uzaklaştırılma hızı üretim hızından daha düşüktür. Bu durumda, dönüşüm denge dönüşümünden az bir miktarda artırılabilir ve bu EAc'ın uzaklaştırılması ile kontrol edilir.
3. F>1, EAc'ın uzaklaştırılma hızı üretim hızından yüksektir. Bu durumda, dönüşüm %100'e ulaşabilir ve bu EAc'ın üretim hızı ile sınırlıdır.

Yapılan PMR deneylerinde F faktörleri hesaplanarak farklı reaktan oranları ve sıcaklıklar için karşılaştırılmıştır.

Bir PMR prosesinde S/V oranı (membran alanı/hacim) oldukça önemli bir parametredir. Farklı PMR sistemleri karşılaştırılırken bu oran göz önünde bulundurularak karşılaştırılmalıdır. Bu membran reaktör ile yapılan çalışmada S/V oranı 0.1325 cm^{-1} 'dir.

Numuneler, Poropak T kolonuna sahip Shimadzu 6C-9A model gaz kromatografında analiz edilmiştir. Taşıyıcı gaz helyumdur. Numuneler 4 bileşenli olup, GC'den alınan bir kromatogram örneği Ek 1'de verilmiştir. GC kalibrasyonu ağırlık faktörü yöntemi ile yapılmıştır. Hazırlanan farklı derişimlerdeki numuneler GC'ye enjekte edilerek ağırlık faktörleri hesaplanmış ve derişimi bilinmeyen bir numune için bu ağırlık faktörleri arasında interpolasyon yapılarak gerçek derişimine ulaşılmıştır. Kalibrasyon amacıyla bir QBASIC program yazılmıştır (Ek 2). Böylece piklerden alınan sonuçlar yazılan programa girilerek, kalibre edilmiş sonuçlar elde edilmiştir.

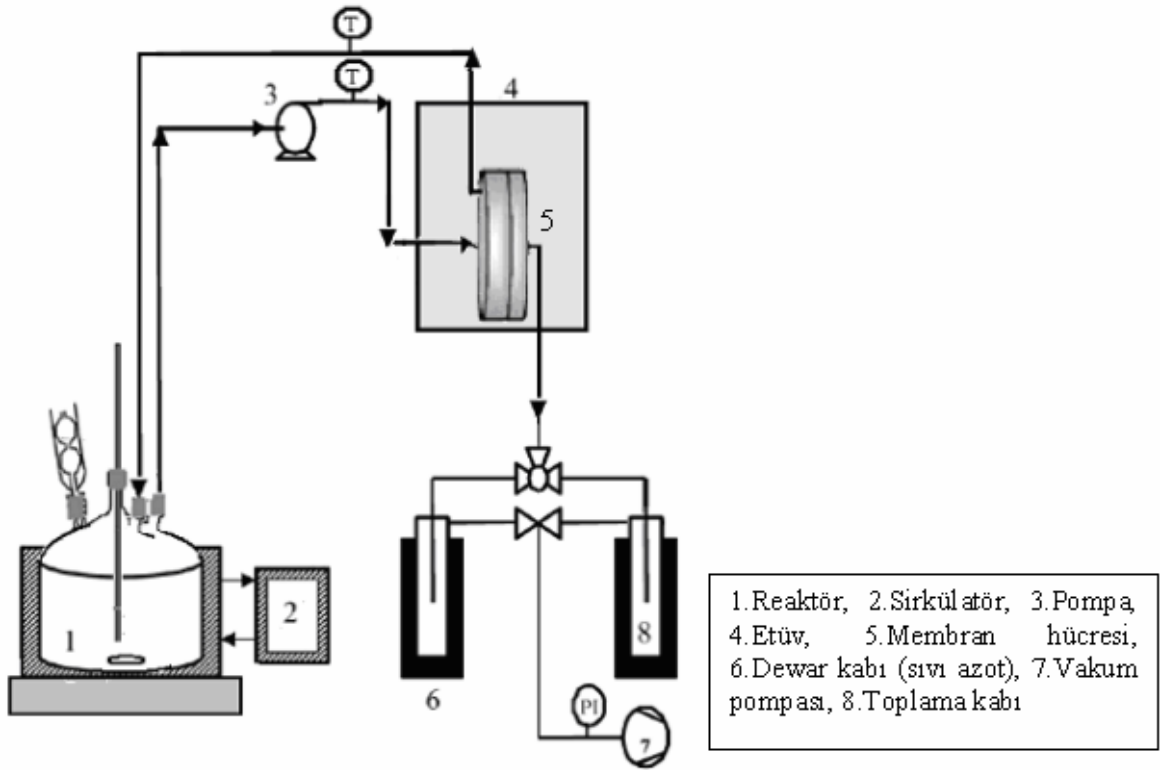
4.2.2 Geri döngülü pervaporasyon membran reaktör

Oviedo Üniversitesinde kullanılan membran reaktör Sulzer Chemtech (Almanya) firması tarafından üretilen ticari bir laboratuvar test ekipmanıdır. Şekil 4.5’de geri döngülü pervaporasyon membran reaktör sisteminin resmi görülmektedir.



Şekil 4.5 Geri döngülü kesikli pervaporasyon sistemi

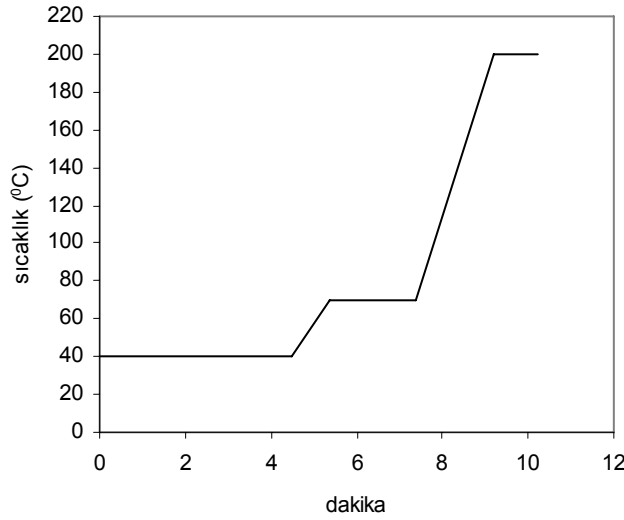
Reaksiyon bir reaktörde gerçekleştirilirken, besleme bu reaktörden hücrenin ortasına bir pompa yardımıyla gönderilmekte ve besleme akımının hücreden reaktöre sürekli olarak geri dönüşü gerçekleştirilmektedir. Membran hücresi ısı kayıplarını önlemek üzere özel bir etüvün içine yerleştirilmiştir. Reaktör ise ısıtma ceketine sahip olup, istenen sıcaklık sirkülatörden cekete gönderilen sıcak akım ile sağlanmaktadır. Membran hücresinin arka tarafından uygulanan vakum ile alınan ürün dewar kaplarında toplanmaktadır. Reaktörde karıştırma manyetik karıştırıcı ile sağlanmaktadır. Şekil 4.6’da PMR sisteminin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 4.6 Geri döngülü kesikli pervaporasyon membran reaktör deney düzeneği

Membran hücreye, destek tabakası amaçlı kullanılan polyester bir kumaşla birlikte yerleştirilmiş, daha sonra conta ile sızdırmazlık sağlanarak hücrenin kapak kısmı kapatılmıştır. Efektif membran alanı 178 cm^2 dir. Reaktörün hacmi 500 ml olup, deneyde kullanılan besleme hacmi 130-250 ml arasındadır. Pompanın akış hızı membran yüzeyi ve reaktörde derişimin aynı olduğu varsayımı yapılabilmesi, ısı kayıplarının önlenmesi ve endüstride olduğu gibi türbülanslı bir akış ile çalışabilmesi amacıyla yüksek tutulmuş ve 30 l/h’da çalışılmıştır. Ürün ve beslemeden alınan örnekler Hewlett Packard marka HP 6890

model GCMS'de analiz edilmiştir. Taşıyıcı gaz helyumdur. Kullanılan kolon, Alltech marka Econo cap EC 1000 model, 30 uzunluk ve 0.25 mm iç çapında polietilen glikol asit materyaliyle kaplı kapiler bir kolondur. Kolon için bileşenlerin kolondan çıkış zamanları ve kaynama noktaları göz önünde bulundurularak bir sıcaklık programlama geliştirilmiştir. Bu programa göre ilk önce kolon giriş sıcaklığı 40°C, ve bu sıcaklıkta kalma süresi 4.5 dakikadır. Daha sonra 35°C/dak hızla sıcaklık 70°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 2 dakika beklenmiştir. Daha sonra ise 70°C/dak hızla sıcaklık 200°C'ye çıkarılmış ve burada kolon 1 dakika bekletilmiştir. Kolon sıcaklık programı Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7 GCMS de çalışılan kolon sıcaklık programı

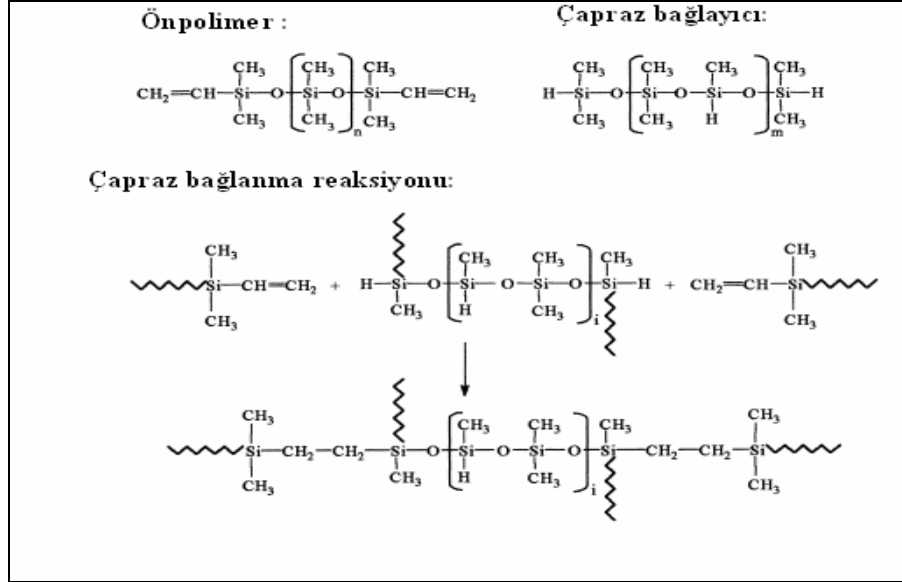
4.3 Kullanılan membranlar

Membran olarak oluşan etil asetatı uzaklaştırmak üzere polidimetilsiloksan (PDMS) kullanılmıştır. Oluşan suyu uzaklaştırmak üzere ise PVA, Nafyon 117 ve Pervap 2216 membranları ile deneyler yapılmış ve sonuçlar PDMS ile elde edilenler ile karşılaştırılmıştır

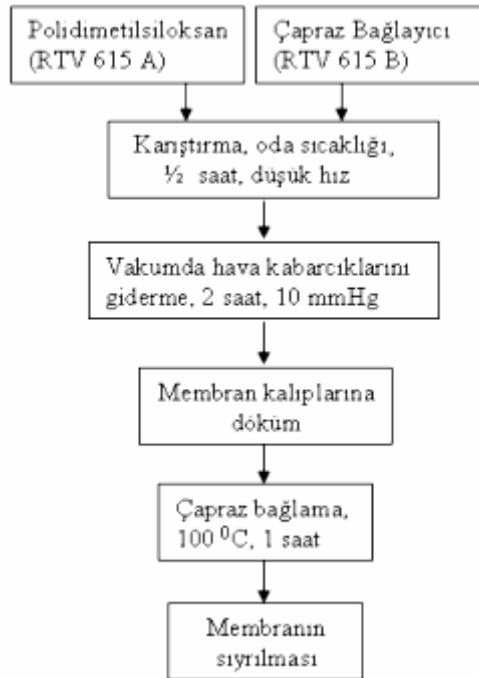
4.3.1 PDMS membran

Kullanılan PDMS, RTV 615 (A+B) kodlu çapraz bağlayıcısı ve önpolimerden oluşan ikili bir sistemdir. Önpolimer (prepolymer), vinil grupla sonlanan yüksek molekül ağırlıklı bir yapıdadır. Çapraz bağlayıcı ise kısa polidimetilsiloksan zincirleri üzerinde pek çok hidrit grubu içermektedir (Vankelecom ve Jacobs, 2000). Burada çapraz bağlayıcı da ağın bir

parçası görevini görür çünkü kendisi de bir silikondur (Nijhuis vd,1993). Çapraz bağlayıcı ve önpolimer karışımına ısı verilmesiyle çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleşir. Şekil 4.8’de polidimetilsiloksan ve çapraz bağlayıcısının yapısı ile çapraz bağlanma reaksiyonu görülmektedir.



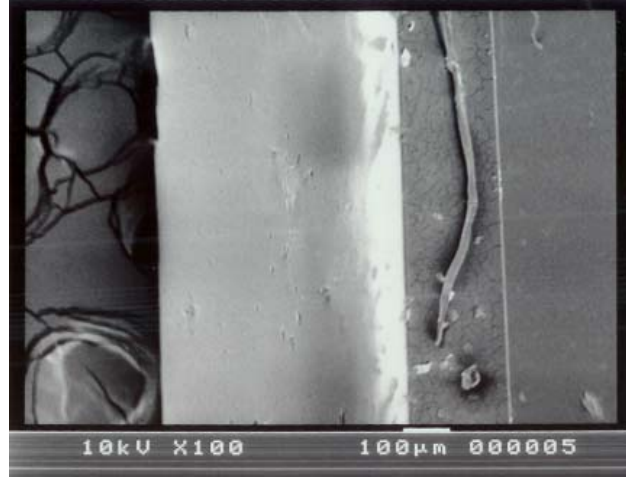
Şekil 4.8 Polidimetilsiloksanın çapraz bağlanma reaksiyonu (Vankelecom ve Jakobs, 2000)



Şekil 4.9 PDMS membran hazırlama (Hasanoğlu vd, 2005)

Şekil 4.9’da PDMS membran hazırlama adımları verilmiştir. PDMS ve çapraz bağlayıcı

ağırlıkça 10:1 oranında alınmış ve oda sıcaklığında düşük hızda yarım saat karıştırılmıştır. Polidimetilsiloksan oldukça vizkoz bir yapıya sahip olduğu için karıştırma sonucu hava kabarcıkları meydana gelmektedir. Bu problemi ortadan kaldırmak için karışım yaklaşık 10 mmHg vakumda 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra pleksiglas kalıplar üzerine dökülmüştür. 1 saat 100°C’ de ısıl işleme tabi tutularak çapraz bağlanmıştır ve daha sonra kalıptan sıyrılmıştır. Elde edilen membranlar 200 µm kalınlığındadır.



Şekil 4.10 PDMS membranın SEM fotoğrafı

PDMS, çapraz bağlanma öncesi ve sonrasında FTIR spektrometresinde analiz edilmiştir. FTIR analizinin sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. PDMS’in çapraz bağlayıcısı da bir silikon olduğu ve benzer bağlar içerdiği için FTIR’da çapraz bağlama öncesi ve sonrası bağlarda çok belirgin bir farklılık olmamakla beraber, çapraz bağlanma sonrası PDMS’de bulunan Si-H bağlarında deformasyon gözlenmiştir. Elde edilen pikler Ek 3’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 PDMS’in modifikasyon öncesi ve sonrasında FTIR spektrum değerleri karşılaştırılması (Chalmers ve Griffiths, 2001)

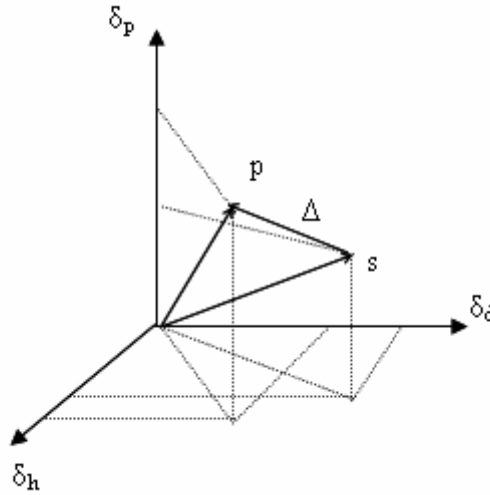
Grup	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	
	PDMS (önpolimer)	PDMS (çapraz bağlı)
CH ₃ asimetric deformasyon	1411.39	1411.71
CH ₃ simetric deformasyon	1257.94	1257.78
Si-O-Si	1010.09	1010.06
Si-H deformasyonu	-	905.75
Si-C	864.06	863.99
Si-CH ₃	844.84	844.29
Si-(CH ₃) ₂	784.0	790.5

PDMS, düşük su çözünürlüğü ile alifatik organik bileşenlere karşı yüksek seçicilik ve geçirgenlik gösteren bir membran malzemesidir ve bu yüzden bu tür organik bileşenlerin ayrılması ve ekstraksiyonunda oldukça tercih edilen bir membrandır (Djebbar vd, 1998).

Çözücü ve polimer arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi, membran malzemesi seçiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bu etkileşimlerin belirlenmesi için çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Birincisi Flory-Huggins teorisi, ikincisi ise çözünme parametreleri teorisidir. Flory-Huggins teorisi ikili sıvı karışım ve polimer için yapılan hesaplamalarda kullanışlı iken, çözünme parametreleri teorisi özellikle tek bir saf çözücü ve polimer arasındaki etkileşimlerin belirlenmesinde kullanışlıdır.

Ayrırma işlemi maddelerin polimer içindeki çözünme özelliğine, moleküllerin şekil veya boyutlarına bağlı olarak gerçekleştirilebilir. Çözünme, membran malzemesi ve temasta bulunduğu maddeler arasındaki etkileşime bağlıdır. Bu etkileşimler de çözünme parametresi teorisi ile belirlenebilir. Bu teorinin ilk yaklaşım amaçlı olarak kullanılması faydalıdır. Çözünme parametreleri teorisinin temeli, üç kuvvetin sonucu olarak dikkate alınmaktadır. Bunlar, i) dispersiyon kuvvetleri, (δ_d); ii) polar kuvvetler (δ_p); iii) hidrojen bağları (δ_h) 'dır.

Çözünme parametrelerinin bu üç kuvveti (δ_d , δ_p , δ_h) uzayında vektörel olarak gösterilebilir. Her bir çözücü ve polimer, δ_d , δ_p , δ_h uzayında yarıçap vektörünün sonuna yerleştirilir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11 Polimer (p) ve çözücünün (s) çözünme parametreleri teorisine göre vektörel gösterimi (Mulder,1991)

Çözünme parametresi şu şekilde ifade edilir:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (4.4)$$

Bir polimer (p) ve polimerden geçen madde (s) düşünüldüğünde, her biri için yarıçap yönündeki vektörlerin uç noktaları arasındaki uzaklık Δ olur. Δ şu şekilde hesaplanır.

$$\Delta = [(\delta_{d,s} - \delta_{d,p})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,p})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,p})^2]^{1/2} \quad (4.5)$$

Δ , polimer ve penetrant arasındaki etkileşimi belirleyen bir ölçüdür. Δ azaldığı zaman polimer ve penetrant arasındaki ilgi ve polimerin şişme oranı artar. Bu yaklaşım sadece tek bir çözücünün ve polimerin olduğu ikili sistemlerde polimer ve maddelerin çözünme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, kaynaklarda mevcut olan değerlerden hesaplanması mümkün olduğundan, pervaporasyon deneylerine başlamadan önce basit bir yaklaşım olarak kullanılabilir.

Maddelerin çözünürlük parametreleri polimer ve çözücü arasındaki etkileşim hakkında nitel bir bilgi verebilir. Çözünürlük parametresi, δ , polimer ve penetrant arasındaki ilginin bir ölçüsüdür. Polimer ve çözücünün çözünürlük parametreleri ne kadar yakınsa, ikisi arasındaki etkileşim ve ilgi o kadar fazladır. Polimer ile permeant arasındaki ilgi arttıkça, polimer içerisine nüfus eden sıvı miktarı artar ve bunun sonucunda membranın akışı da artar (Mulder, 1991). Çizelge 4.2’de PDMS ve çözücülerin çözünürlük parametreleri verilmektedir. Buna göre, PDMS ve EAc’ın çözünürlük parametreleri en yakındır ve PDMS en fazla EAc’a ilgi göstermektedir. Dolayısıyla PDMS membranın, pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonda ürün olarak oluşan EAc’ı seçici olarak ve yüksek akılarla geçirmesi bu sistem için uygun bir membran olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2 Çözünürlük parametreleri (Brandrup ve Immergut, 1975)

Madde	Çözünürlük parametresi δ [(cal/cm ³) ^{0.5}]
Su	23.4
EAc	9.1
EOH	12.7
AAc	12.4
PDMS	8.1

4.3.2 PVA membran

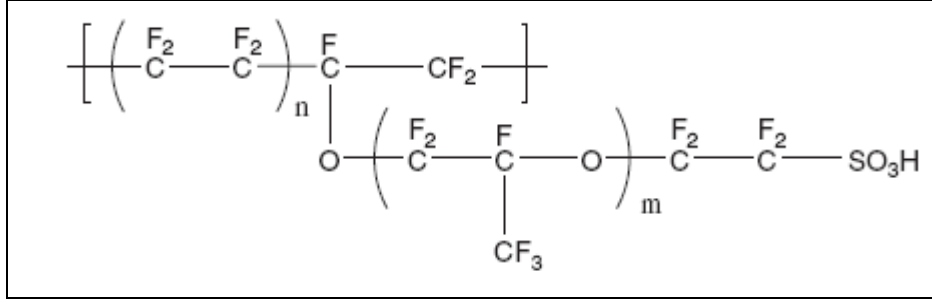
PVA polimerini çapraz bağlamak için tartarik asit kullanılmıştır. PVA'nın %10'luk sulu çözeltisi 6 saat boyunca 95°C'de düşük hızda karıştırılmıştır. Aynı zamanda, %10'luk tartarik asitin sulu çözeltisi hazırlanarak oda sıcaklığında yarım saat karıştırılmıştır. Daha sonra, polimer çözeltisi içerisinde %20 tartarik asit olacak şekilde hazırlanan tartarik asit çözeltisi PVA çözeltisi ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırma işlemi yapılmıştır. Elde edilen çözelti, pleksiglas kalıplar üzerine dökülmüştür. Kalıplar bir gece boyunca 50°C'de etüvde bekletilerek çözücünün uçurulması sağlanmıştır. Daha sonra kuruyan membranlar kalıplardan soyularak çıkarılmış ve 150°C'de 1 saat etüvde bekletilerek çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bir saatin sonunda membranlar etüvden alınarak saf suyun içerisine konulmuş ve 1 gece saf suda bekletilmiştir. Daha sonra saf sudan alınan membranlar 105°C'de 2 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen membranlar 100µm'dir (Salt, 2003).

PVA membran hidrofilik yapıda olup, suya karşı seçicidir. PVA membranın kullanımı ile etil asetatın esterleşme reaksiyonunda ürün olarak çıkan suyun ayrılması hedeflenmiştir.

4.3.3 Nafyon 117

Nafyon 117, yüksek derecede iyonik iletkenlik ve termal dirence sahip, pek çok sülfonik asit grubu içeren perfloroetilen sülfonat polimeridir. Şekil 4.12'de Nafyonun yapısı görülmektedir. Nafyonun fiziksel yapısı hakkındaki öneriler son 25 yıldır sürekli gelişmektedir ve hala tartışılan bir konudur. İlk modeller, hidrofobik perfloro iskelet ile ondan ayrılmış olan hidrofilik sülfonlu asılı zincirler içindeki dizili miseller üzerineydi. Daha sonra sorpsiyon ve şişme davranışları da hesaba katılarak bu model üzerinde değişiklikler yapıldı. Daha güncel bir model nafyonun gözenekli yapısını, yığın malzeme florlu organikler içerirken sülfonat grupları içinde çevrelenmiş pek çok dolambaçlı gözeneğin varlığıyla açıklar (Stewart vd, 2007).

Nafyon 117'nin kimyasal yapısı, sülfonat iyonik grupları ile sonlanmış politetrafloroetilen bir iskelet ile düzenli olarak yerleştirilmiş asılı uzun perflorovinil eter yan zincirleri içerir. Nafyondaki polimer zincirleri arasında çapraz bağların olmaması, hidrofilik ve hidrofobik bölgeler olarak fazlara ayrılmasına yol açar. Nafyon membranın küme-kanal ağı modeline göre, polimer zincirleri, içinde sülfonat gruplarının dizilerek suyu tuttuğu miseller oluşturur. Su kümeleri dar kanallarda birleşerek tutulur (Suresh vd, 2006).



Şekil 4.12 Nafyonun kimyasal yapısı (Stewart vd, 2007)

Nafyon 117, iyon değiştirici özelliği ile en çok yakıt hücrelerinde kullanılmakla beraber aynı zamanda su ve alkollere olan seçici geçirgenliği sayesinde, asidik çözeltilerden suyun giderilmesi, alkollerin ayrılması gibi uygulamalar da bulan bir membrandır (Steward vd, 2006). Esterleşme reaksiyonlarında ürün olarak suyu seçici olarak uzaklaştırabilmesi, bu membranı esterleşme reaksiyonunda suyun ayrılması için uygun kılmaktadır.

4.3.4 Pervap 2216

Pervap 2216, Sulzer firmasının (Almanya) ürettiği hidrofilik ticari bir membrandır. Pervap 2216, PAN ile desteklenmiş çaprazbağlı PVA'dan oluşmaktadır. PVA, iyi kimyasal stabiliteye sahip, film oluşturmaya elverişli, yüksek hidrofilitesi olan ancak sulu çözeltilerde zayıf stabilite gösteren bir malzemedir. Bu yüzden, çeşitli çapraz bağlayıcılarla (maleik asit, glukalik asit, vb) çapraz bağlanarak çözünürlüğü sınırlandırılmalı ya da çeşitli yöntemlerle mekanik özellikler ve su geçirgenliği açısından stabilize edilmelidir.

Pervap 2216, dokusuz kumaş (non-woven fabric) üzerine dökülmüş olan gözenekli PAN destek tabakası ile seçici tabaka olan çapraz bağlı PVA'dan oluşmaktadır. Toplam kalınlığı 80 µm olup, seçici geçirgen etkin tabakanın kalınlığı 3 µm'dir. Pervap 2216, yüksek su seçiciliği sayesinde suyun giderilmesi ile ilgili pervaporasyon uygulamalarında tercih edilen bir membrandır (Gomez vd, 2006; Qiao vd 2005; Hoof vd, 2006)

4.4 Kullanılan Katalizörler

Esterleşme reaksiyonunda katalizör olarak sülfürik asit, Amberlit 15 ve Nafyon Sac-13 kullanılmıştır.

Sülfürik asit esterleşme reaksiyonlarında sık kullanılan oldukça güçlü bir asittir. Sıvı fazlı diğer asitler gibi homojen fazlı olması yüksek dönüşümler ve yüksek hız sağlaması açısından

önemli bir avantaj teşkil etmektedir. Ancak korozif etkisi ve reaksiyon ortamından ayrılabilmesi dezavantajdır.

Heterojen katalizör kullanımının pek çok avantajı vardır: (a) korozif etkiler elemine edilmiş olur, (b) katalizör dekantasyon ya da filtrasyon yoluyla kolayca reaksiyon karışımından ayrılabilirler, (c) olası yan reaksiyonlar elemine edildiğinden ya da ihmal edilecek kadar az olduğundan ürün saflığı daha yüksektir (Altiokka ve Çıtak, 2003; Barrault vd, 2002; Shanmugam vd, 2004; Peters vd, 2006; Sejidov vd, 2005; Helminen vd, 1998).

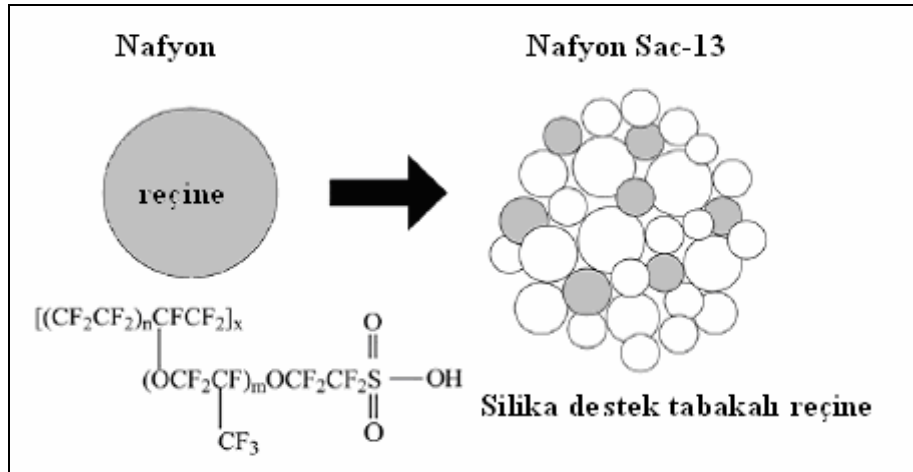
Amberlit 15, sülfonik asit grupları içeren makro ağ yapıda polistiren-divinil benzen kopolimeridir. Yapısındaki sülfonik asit grupları katyon değiştirici görevi görür. Makro ağ yapıdaki bu reçineler, diğer katalizörlere oranla ucuz olmaları ve kolay bulunabilmeleri, yapılarında modifikasyonun kolay yapılabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Stiren-divinilbenzen arasındaki çapraz bağın yoğunluğu amberlitin özelliklerini belirler. Reaktan moleküllerinin katalizör yapısının içine kolay difüze olabilmeleri, katalitik olarak aktif yüzeylerle elverişli temas alanı oluşturabilmeleri gibi özellikler çapraz bağ yoğunluğu ile kontrol edilir (Baykal, 1999). Heterojen katalizör olarak sülfonik asit (-SO₃H) grubu içeren diğer iyon değiştiriciler gibi amberlit de esterleşme reaksiyonunda oldukça aktiftir (Rönback, 1997). Amberlit 15 esterleşme reaksiyonlarında sıkça kullanılan bir katalizördür.

Kullanılan Amberlit 15'in BET analizi İTÜ laboratuvarlarında yapılmış ve yüzey alanı 40.89 m²/g olarak tayin edilmiştir. Kullanılan cihazın marka ve modeli Quantachrome-NOVA 200E olup, numunelere analiz öncesi 150 C°de ısıtma yapılarak vakumla beraber gaz giderme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Asit grubu içeren sülfonik reçineler polimerin iskeletine göre sınıflandırılabilirler; örneğin polistiren iskeleti amberlit, perflora alkan iskeleti nafyon reçineleri olarak sınıflandırılır. Genelde bu tarz reçinelerde yüzey alanının düşük olması problemi yaşanabilir. Heterojen katalizörlerde yüksek yüzey alanı istendiği için, bu polimerleri yüksek yüzey alanı sağlamak üzere inert ve yüksek yüzey alanlı oksit malzemeler ile desteklemek mümkündür. Örneğin, Nafyon Sac-13, %13 yüksek asiditeli nafyon içeren nafyon silika nanokompozittir. Nafyon ise tetrafloroatilen ve perfloropropilvinileter (florosulfoniletoksi) kopolimeridir. Nafyon Sac-13'de küçük (5-30 nm) boyutlu nafyon reçinesi partikülleri gözenekli silika matriks üzerine tutturulmuştur (Şekil 4.13).

Nafyon Sac-13, olefin izomerizasyonu, alkilleme, esterleşme gibi çok çeşitli endüstriyel reaksiyonlarda etkin sonuçlar vermektedir (Lopez vd, 2007; Okuyama vd, 2000, Liu vd,

2006).



Şekil 4.13 Nafyon ve Nafyon Sac-13 yapısı (Lopez vd, 2007)

Ortalama molekül ağırlığı 1500'den fazla olan nafyon, sülfonik asit grubu ile biten perflorosülfonik asit reçinesi içeren bir polimerik organik asittir. Perfloro iskelet, mekanik dayanıklılığı ve kimyasal stabiliteyi sağlar. Nafyonun asit formu $-CF_2CF_2SO_3H$ grubu ile sonlanır (Lien ve Zhang, 2007). Sac-13 ise ticari olarak kolay bulunabilen nafyon silikakompozittir (Simons vd, 2006). Nafyon reçinesi partikülleri tek başına çok düşük yüzey alanına sahiptir ($0.02 \text{ m}^2/\text{g}$) ve aktif bölgelerinin çoğuna ulaşamamaktadır. Nafyonun silika matriks üzerine tutturularak hazırlanan nafyon-silika nanokompozitleri bu problemin üstesinden gelir. Bu nanokompozitler gözenekli yapılarının üzerinde pek çok küçük nafyon partikülleri içerirler ve böylece yüzey alanları $150-500 \text{ m}^2$ 'ye kadar çıkabilir (Ledneczka vd, 2005).

Nafyon Sac-13'ün yüzey alanı kaynaklarda $200 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi 0.6 ml/g , ve gözenek çapı 10 nm olarak verilmiştir (Lien ve Zhang, 2007). Kullanılan asidik katalizörlerin özellikleri Çizelge 4.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3 Kullanılan asidik katalizörlerin özellikleri

	Asit miktarı (mmol H^+ /g)	Yüzey alanı m^2/g
Amberlit 15	4.7 ⁺⁺	40.89 ⁺
Nafyon Sac-13	0.12 ⁺⁺⁺	200 ⁺⁺⁺
Sülfürik asit	19.8 ⁺⁺	-

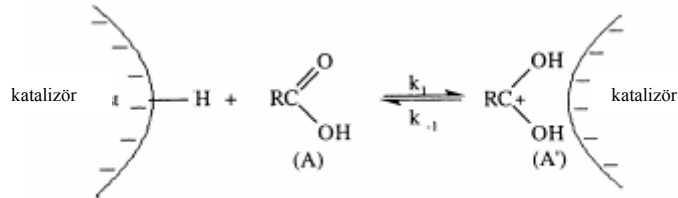
⁺İTÜ laboratuvarlarında ölçülmüştür.

⁺⁺ Zhou vd, 2007

⁺⁺⁺ Okuhara vd, 1998

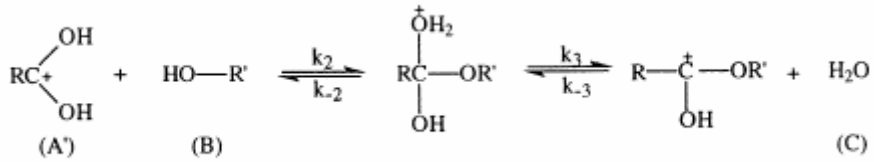
Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi en yüksek asidite sülfürik asite aittir. Nafyon Sac-13'ün asiditesi düşük olmasına karşın yüzey alanı yüksektir.

Esterleşme reaksiyonunun mekanizması şu şekildedir; Katalizörlerdeki sülfonik asit grupları (-SO₃) ya da H⁺, karboksilik aside (asetik asit) bir proton vererek reaksiyonu başlatırlar (Şekil 4.14).



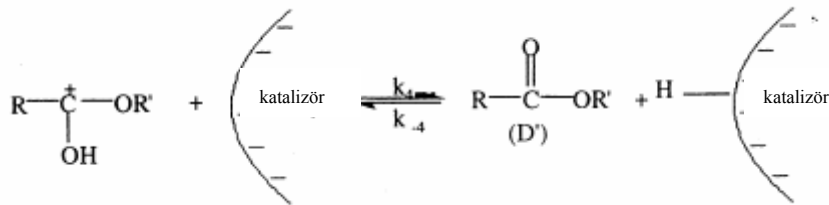
Şekil 4.14 Esterleşme reaksiyonu mekanizması: Adım 1 (Lilja vd, 2002)

Proton transferinden sonra, karboksilik asit, alkoldeki (ROH) hidroksil grubu tarafından nükleofilik saldırısına uygun hale gelir ve reaksiyon suyun eliminasyonu ile devam eder (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 Esterleşme reaksiyonu mekanizması: Adım 2 (Lilja vd, 2002)

En sonunda katalizör geri kazanılır (Şekil 4.16):



Şekil 4.16 Esterleşme reaksiyonu mekanizması: Adım 3 (Lilja vd, 2002)

Reaksiyon mekanizması homojen ve heterojen katalizörlerde aynıdır (Teo ve Saha, 2004). Reaksiyon adımlarından görüldüğü gibi, katalizördeki H^+ ilk olarak asetik asit ile reaksiyona girer. Bu nedenle esterleşme reaksiyonunda katalizör miktarı belirlenirken asetik asit miktarı üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Katalizör miktarı yapılan pek çok ön denemeden sonra Amberlit 15 ve Nafyon Sac-13 için 5 g katalizör/100 g asetik asit, sülfürik asit için 1 g katalizör/100 g asetik asit olarak belirlenmiştir.

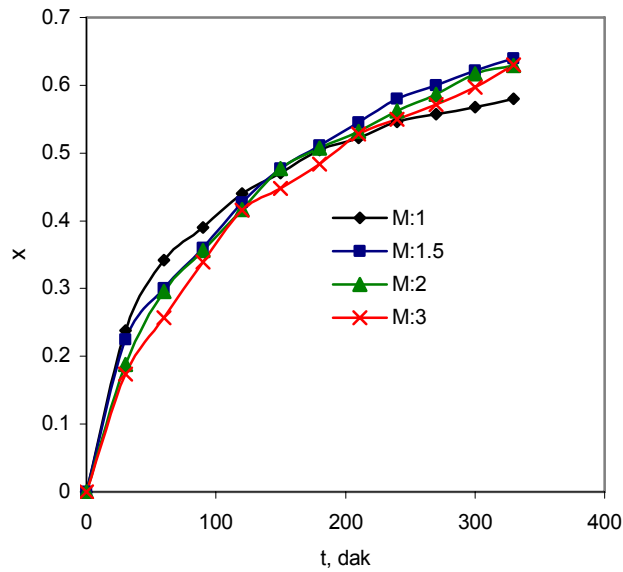
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

PMR'de reaksiyonlar 50, 60 ve 70°C'de gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda membranlar deforme olduğu için 50-70°C aralığında çalışılmıştır.

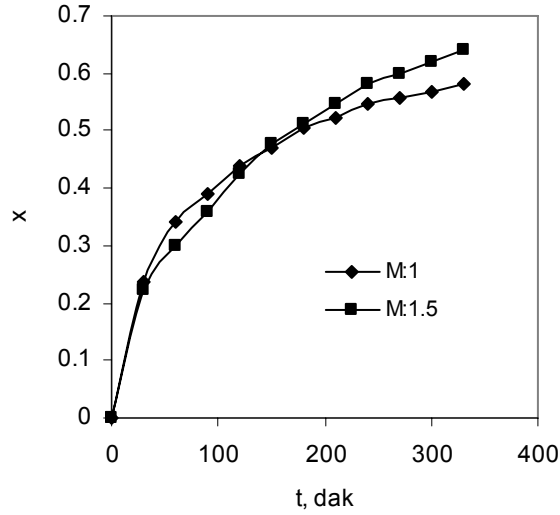
5.1 Membransız Kesikli Reaktör Deneyleri

5.1.1 Amberlit 15 katalizörü varlığında yapılan deneyler

Asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu kesikli membransız reaktörde Amberlit 15 katalizörü varlığında önce 60°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Amberlit 15, polistiren temelindeki sülfonik asit fonksiyonel gruplarıyla makro örgüsel yapıda güçlü bir asidik iyon değiştiricidir. Katalizör miktarı 5 g katalizör/100g asetik asit olarak belirlenmiştir. Amberlit 15 ile çalışılacak reaktan oranını saptamak amacıyla farklı reaktan oranlarında deneyler yapılmıştır. Bu sebeple reaktan oranı başlangıçta ($M=c_{\text{EOH}}/c_{\text{AAc}}$) $M=1, 1.5, 2, \text{ ve } 3$ olarak alınmıştır. Dönüşümler sınırlayıcı reaktan olan AAc üzerinden hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucu reaktan oranı 1'den 1.5'a arttırıldığında reaksiyonun ürünler yönüne kayması sonucu AAc dönüşümlerinin (x) arttığı saptanmıştır. $M=1.5, 2 \text{ ve } 3$ olduğu durumlarda dönüşümde bir miktar artış olmasına karşın belirgin bir fark görülmemiştir (Şekil 5.1 ve 5.2). Bu yüzden reaktan oranı 1 ve 1.5 olarak seçilmiştir.

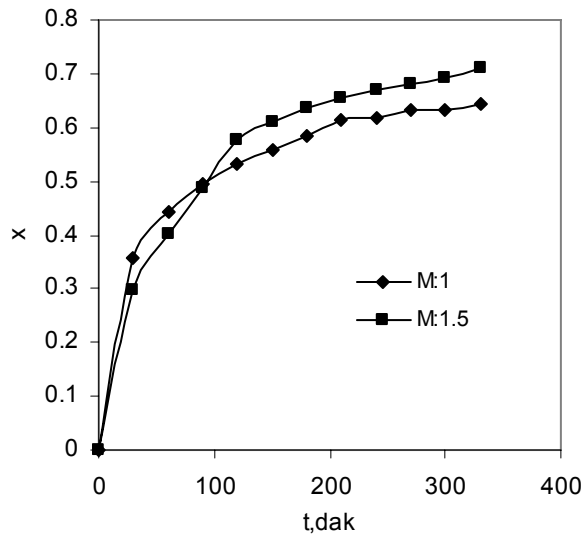


Şekil 5.1 Amberlit 15 katalizörü varlığında 60°C'de farklı reaktan oranlarında zamana bağlı olarak AAc dönüşümünün değişimi

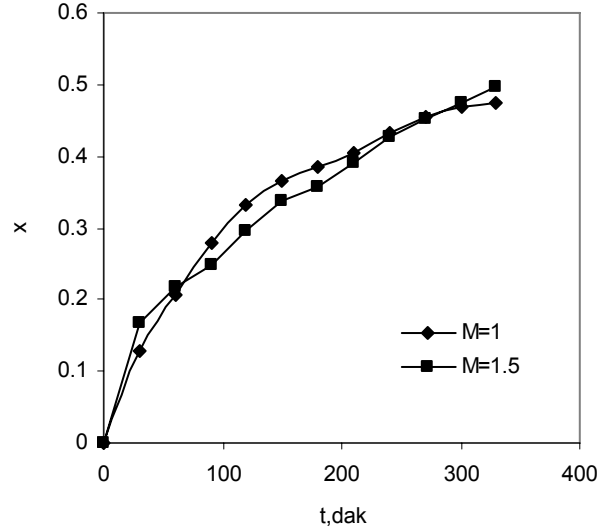


Şekil 5.2 60°C'de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda Amberlit 15 katalizörü varlığında AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi

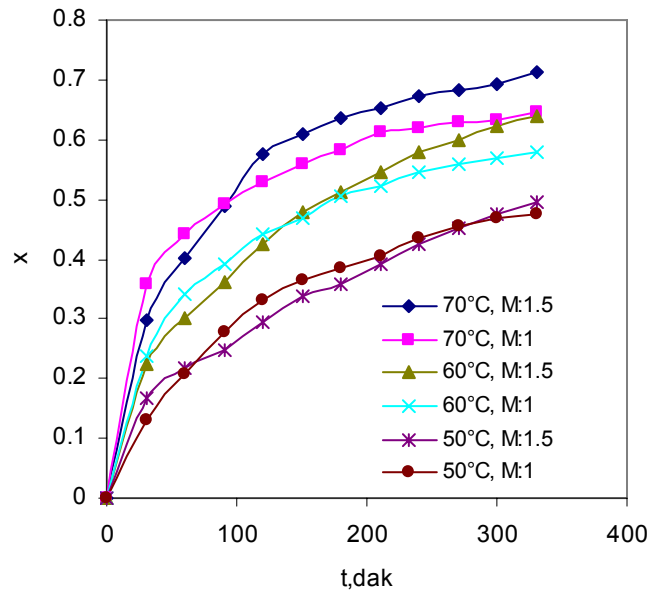
Reaksiyon, aynı reaktan oranlarında, 50 ve 70°C'lerde gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 5.3 ve 5.4). Sıcaklığın artması ile reaksiyon hızı artmış ve bunun sonucu olarak da dönüşümler 70°C'de 60°C'ye oranla daha yüksek elde edilirken, 50°C'deki dönüşümler en düşük dönüşümler olarak elde edilmiştir. 50°C'de reaksiyon daha yavaş gerçekleştiği için M=1 ve 1.5 durumlarında dönüşümler arasındaki fark çok belirgin değildir (Şekil 5.4).



Şekil 5.3 70°C'de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda Amberlit 15 katalizörü varlığında AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 5.4 50°C'de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda Amberlit 15 katalizörü varlığında AAC dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi



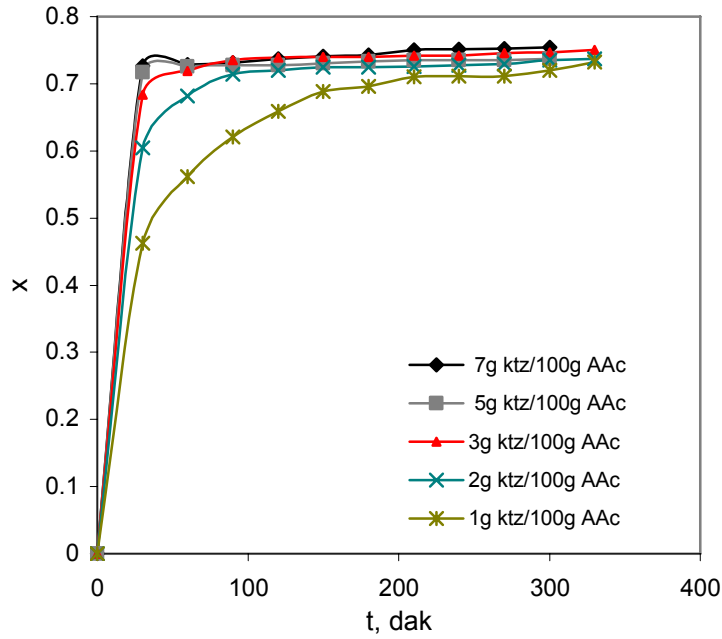
Şekil 5.5 50, 60 ve 70°C'lerde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda Amberlit 15 katalizörü varlığında AAC dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi

Şekil 5.5'de tüm sıcaklıklarda ve reaktan oranlarında dönüşümlerin karşılaştırılması görülmektedir. Şekil 5.5'den görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça dönüşümler reaksiyon hızının

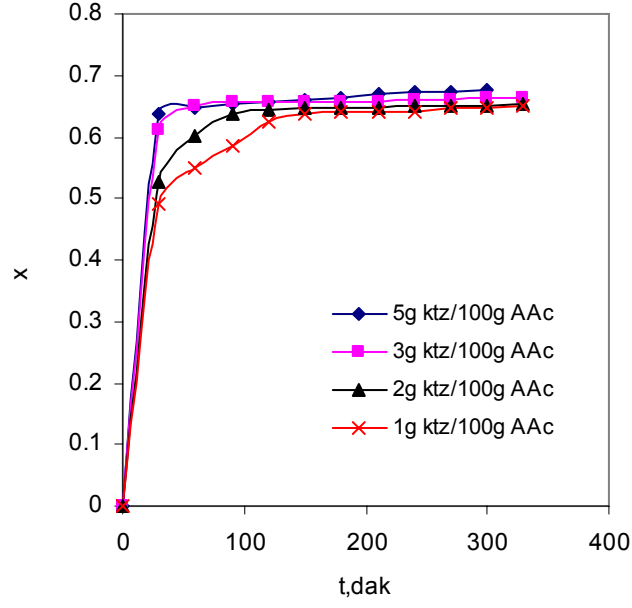
artması sonucu artmaktadır. Reaktan oranının artması da dönüşümü arttırıcı yönde etki etmektedir.

5.1.2 Sülfürik asit katalizörü varlığında yapılan deneyler

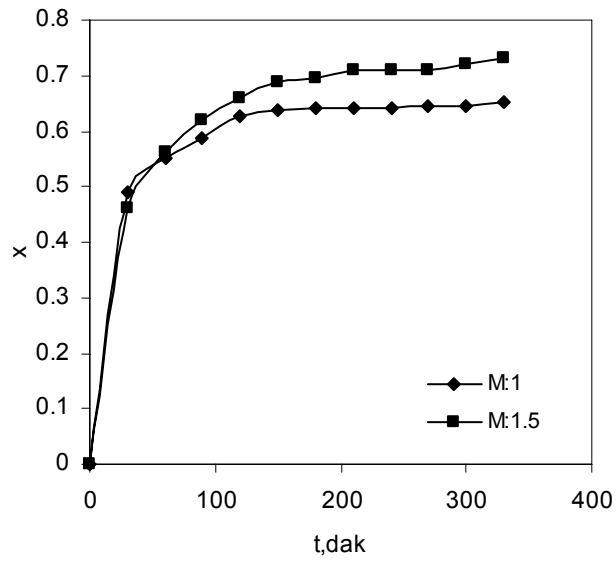
Sülfürik asit katalizörü ile reaktan oranının $M=1$ ve 1.5 olduğu durumlar için 60°C 'de çeşitli katalizör miktarlarında deneyler yapılmış ve böylece en uygun katalizör miktarı saptanmıştır. $M=1.5$ durumu için 1 g , 2 g , 3 g , 5 g ve 7 g sülfürik asit/ 100 g AAc miktarlarında deneyler yapılırken, $M=1$ için 1 g , 2 g , 3 g ve 5 g sülfürik asit/ 100 g AAc miktarlarında deneyler yapılmıştır (Şekil 5.6 ve 5.7). Şekil 5.6 ve 5.7'den görüldüğü gibi, sülfürik asit miktarının artması dönüşümü çok fazla etkilememiş, deney süresinin sonlarına doğru dönüşüm eğrileri birbirlerine oldukça yaklaşmıştır. Bu yüzden, sülfürik asitin sistemdeki korozif etkileri de göz önüne alınarak kullanılacak sülfürik asit miktarı 1 g sülfürik asit/ 100 g AAc olarak seçilmiştir (Şekil 5.8).



Şekil 5.6 Çeşitli sülfürik asit katalizörü miktarlarında $M=1.5$ durumunda AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi (60°C)

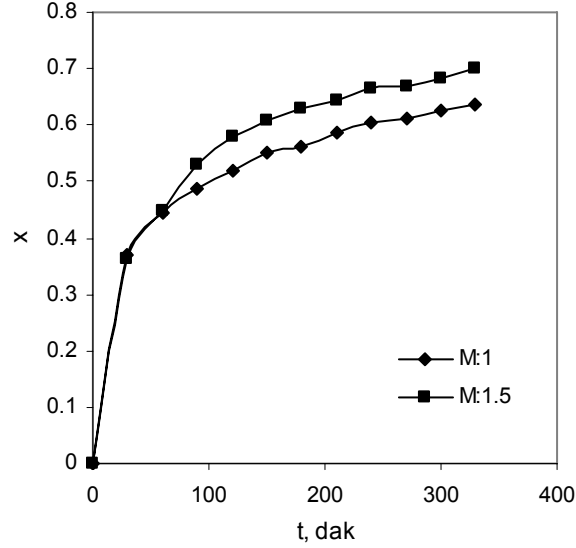


Şekil 5.7 Çeşitli sülfürik asit katalizörü miktarlarında M=1 durumunda AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi (60°C)

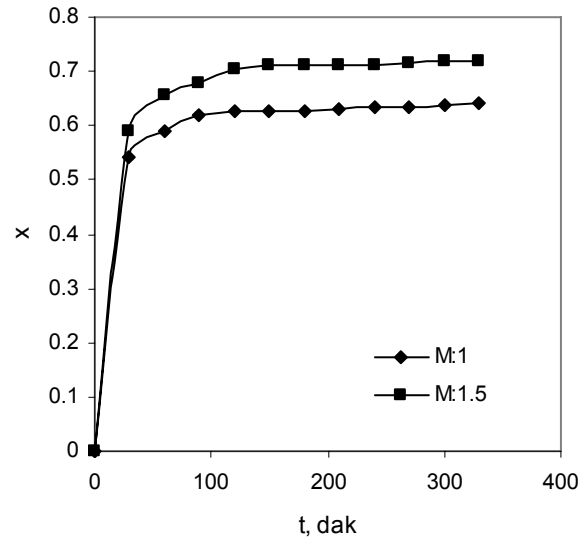


Şekil 5.8 60°C'de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda sülfürik asit katalizörü varlığında (1g sülfürik asit/100g AAc) AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi

Sülfürik asit için katalizör miktarı 1 g katalizör/ 100 g AAc olarak tayin edildikten sonra reaksiyon, aynı reaktan oranlarında, 50 ve 70°C'lerde gerçekleştirilmiş ve sıcaklığın dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 5.9 ve 5.10'da sırasıyla 50°C ve 70°C'de elde edilen dönüşümler görülmektedir. Sıcaklığın artması reaksiyonun hızlanmasına ve dönüşümlerin artmasına yol açmıştır. 70 ve 60°C'deki dönüşüm eğrileri birbirine yakınlaşmıştır.

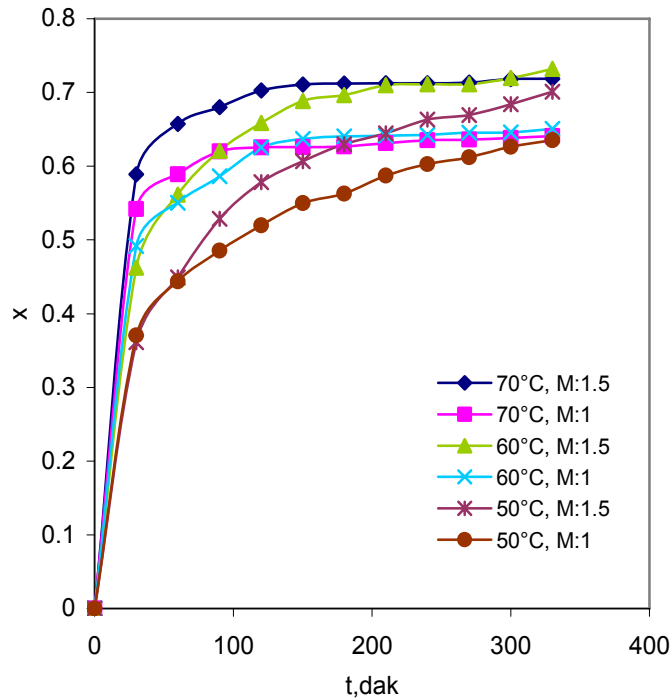


Şekil 5.9 50°C'de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda sülfürik asit katalizörü varlığında (1g sülfürik asit/100g AAc) AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 5.10 70°C'de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda sülfürik asit katalizörü varlığında (1g sülfürik asit/100g AAc) AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi

Şekil 5.11’de ise tüm sıcaklık ve reaktan oranlarında elde edilen dönüşümler birarada görülmektedir. Şekil 5.11’den görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile sülfürik asit katalizörü varlığında başlangıçta dönüşümler artmasına karşın, zamanla eğriler giderek birbirine yaklaşmaya başlamıştır. Sıcaklığın reaksiyonu hızlandırıcı etkisi sadece reaksiyonun başlarında etkili olmuş ve zamanla dönüşüm eğrileri birbirine yaklaşmaya başlamıştır. Bu, sülfürik asit ile reaksiyonun diğer katalizörlere göre çok daha hızlı gerçekleşmesi ve sıcaklığın da artmasıyla dönüşümlerin denge dönüşümlerine daha hızlı bir şekilde yaklaşması sonucu ortaya çıkmaktadır.

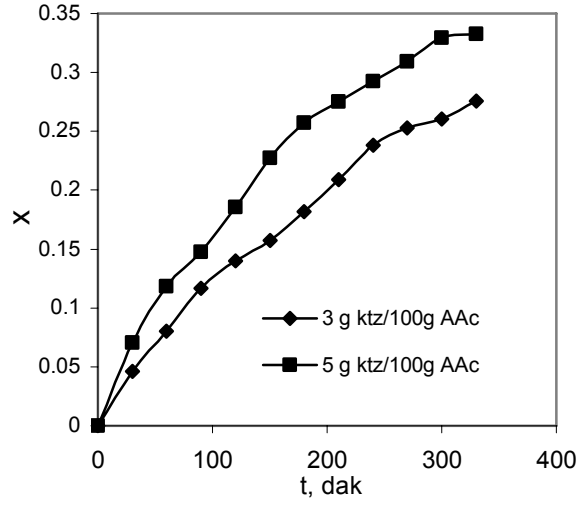


Şekil 5.11 50, 60 ve 70°C’lerde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda M=1 ve 1.5 olduğu durumlarda sülfürik asit katalizörü varlığında AAC dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi

5.1.3 Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında yapılan deneyler

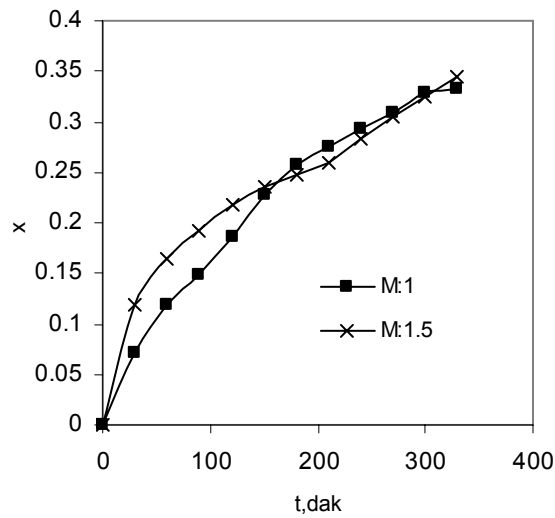
Nafyon, sülfonik asit grupları içeren karbon-flor ana zincirleri ve perflor yan zincirlerinden meydana gelmiş asidik bir çeşit iyon değiştirici malzemedir. Nafyon Sac-13 ile 60°C’de M=1 durumu için farklı katalizör miktarlarında deneyler yapılarak katalizör miktarı saptanmıştır. Katalizör miktarı olarak 3 g ve 5 g Nafyon Sac-13/100 g AAc oranlarında deneyler yapılarak dönüşümler karşılaştırılmıştır. Şekil 5.12’den de görüleceği gibi 3 g Nafyon Sac-13/100 g AAc oranında dönüşümler göreceli olarak düşük çıktığı için katalizör miktarı 5 g Nafyon

Sac-13/100 g AAc olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.12 Farklı Nafyon Sac-13 katalizörü miktarları varlığında 60°C'de M=1 durumunda AAc dönüşümünün zamana bağlı olarak değişimi

Şekil 5.13'de Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında 60°C'de M:1 ve 1.5 durumlarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen dönüşümler görülmektedir. Görüldüğü gibi dönüşümler Amberlit 15 ve sülfürik asit katalizörleri (Şekil 5.2 ve 5.8) ile elde edilen dönüşümlere göre oldukça düşüktür.

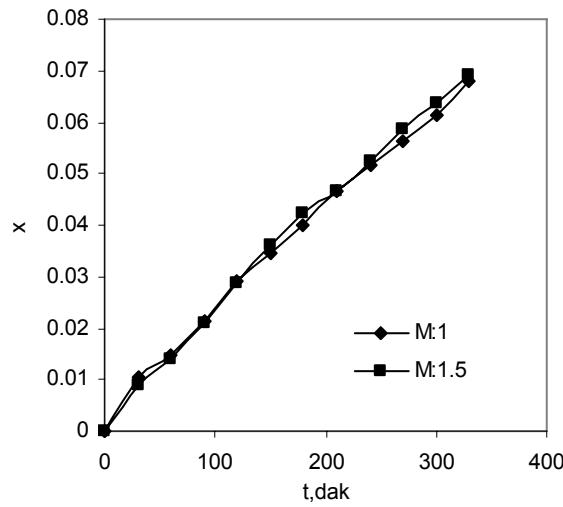


Şekil 5.13 60°C'de Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında M:1 ve 1.5 durumlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunda elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması

Nafyon Sac-13 ile elde edilen dönüşümlerin diğer katalizörlere göre daha düşük olması Nafyon Sac-13'ün asit miktarının daha düşük olmasının bir sonucudur (Çizelge 4.3).

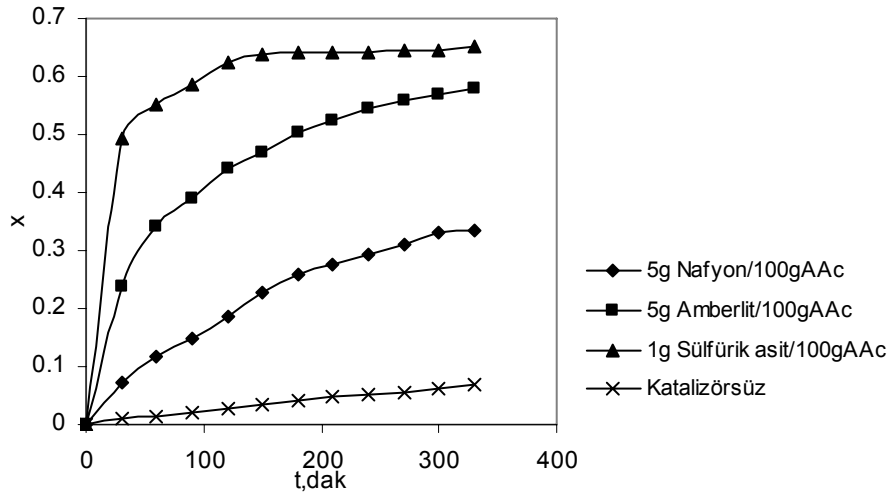
5.1.4 Katalizörsüz ortamda yapılan deneyler

Reaksiyon 60°C 'de $M=1$ ve 1.5 durumlarında katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiş, böylece katalizörlerin etkinliği ortaya konmuştur. Şekil 5.14'den görüldüğü gibi katalizörsüz ortamda reaksiyon oldukça yavaş ilerlemektedir ve dönüşüm deney süresi sonunda ancak $x=0.07$ civarına ulaşabilmektedir. $M=1$ ve 1.5 durumları arasındaki dönüşüm farkı katalizörsüz ortamda deney süresi boyunca henüz belirgin hale gelmemiştir.



Şekil 5.14 60°C 'de katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda AAC dönüşümünün zamana bağlı değişimi

Şekil 5.15'de $M=1$ durumunda farklı katalizörlerle ve katalizörsüz olarak 60°C 'de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait dönüşümlerin karşılaştırılması görülmektedir. En yüksek dönüşümler sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Bu, sülfürik asitin homojen katalizör olması sonucudur. Homojen katalizörlerin etkinliği daha yüksek olmalarına karşın sonradan geri kazanılma problemi vardır. Amberlit 15 ve Nafyon Sac-13 karşılaştırıldığında Amberlit 15 ile yapılan deneylerde daha yüksek dönüşümler elde edildiği görülmektedir. Amberlit 15'in asiditesi Nafyon Sac-13'e göre daha yüksektir.



Şekil 5.15 Farklı katalizörlerle ve katalizörsüz olarak 60°C'de ve M=1 durumunda gerçekleştirilen reaksiyonların AAC dönüşümlerinin karşılaştırılması

5.2 Geri Döngüsüz Pervaporasyon Membran Reaktörde Yapılan Deneyler

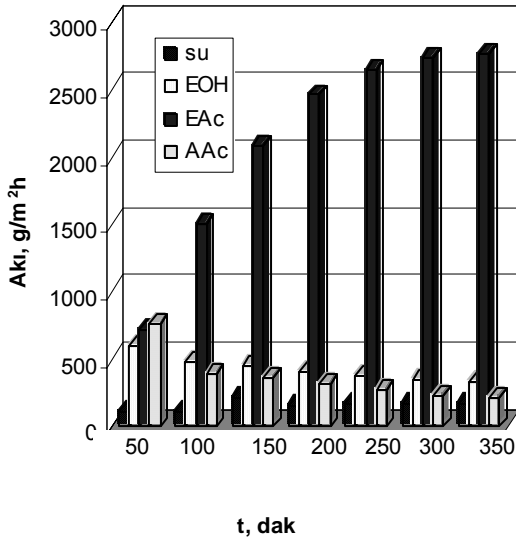
5.2.1 PDMS membran ile yapılan deneyler

5.2.1.1 Amberlit 15 katalizörü varlığında yapılan deneyler

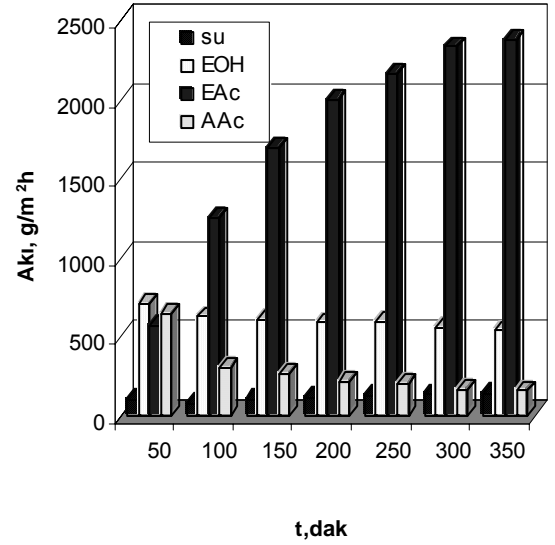
Pervaporasyon membran reaktörde Amberlit 15 katalizörü varlığında M=1 ve 1.5 olduğu durumlar için 50, 60 ve 70°C'lerde deneyler yapılmıştır. Kullanılan Amberlit 15 miktarı 5 g katalizör/100 g AAC'tır.

Şekil 5.16 (a) ve (b)'de pervaporasyon membran reaktörde 60°C'de M=1 ve 1.5 durumlarında gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları görülmektedir. En yüksek akılar etil asetata aittir. Membran en fazla etil asetatı geçirir. Etil asetatın akısı zamana bağlı olarak sürekli artmaktadır. Etanol akıları M=1.5 durumunda, M=1 durumuna göre biraz daha yüksektir. Çünkü M=1.5 durumunda M=1 durumuna göre başlangıçta daha yüksek derişimde etanol bulunmaktadır. Bu da etanol akılarının artmasına yol açmaktadır. Şekil 5.17 (a) ve (b)'de membran reaktörde ve kesikli reaktörde elde edilen dönüşümler karşılaştırılmış, membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu, membranın sürekli olarak oluşan etil asetatı geçirerek dengeyi sağa kaydırmasının sonucu gerçekleşmektedir. M=1.5 durumunda elde edilen dönüşümler reaktan oranının artmasıyla dengenin ürünler yönüne kayması sonucu M=1 durumunda elde edilen dönüşümlerden daha

yüksektir (Hasanoğlu vd, 2006).

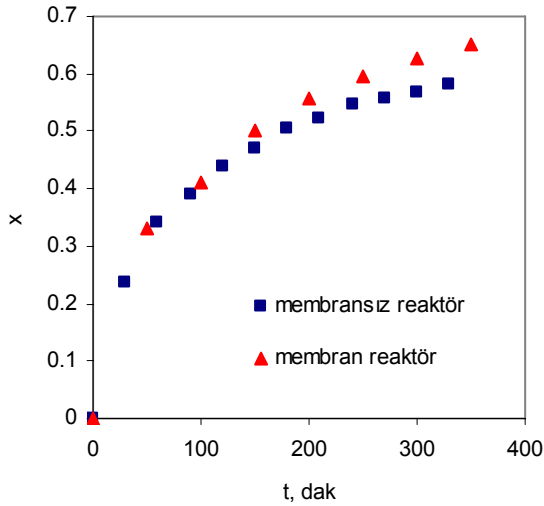


(a)

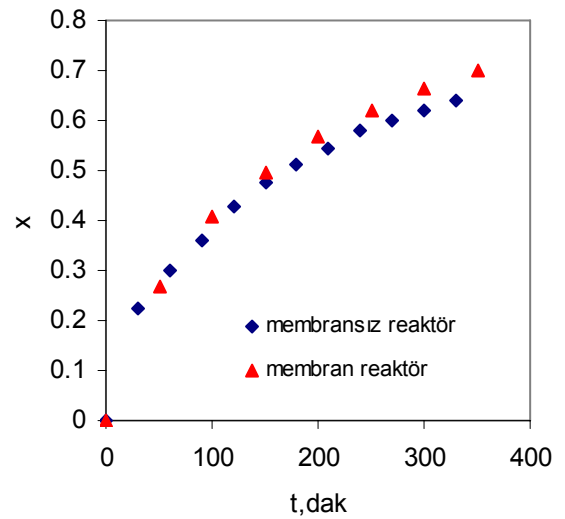


(b)

Şekil 5.16 Amberlit 15 katalizörü ile PMR'de 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları: (a) M=1, (b) M=1.5



(a)

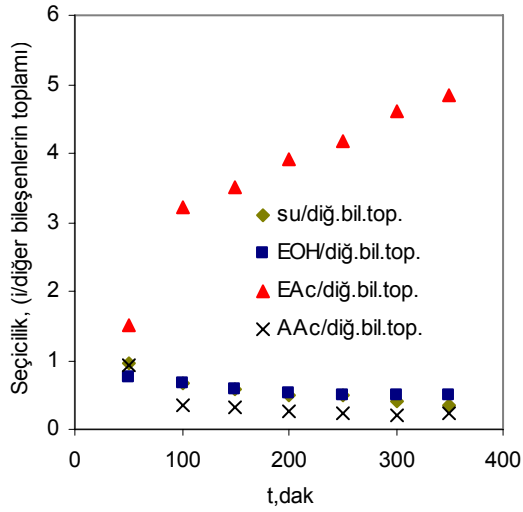


(b)

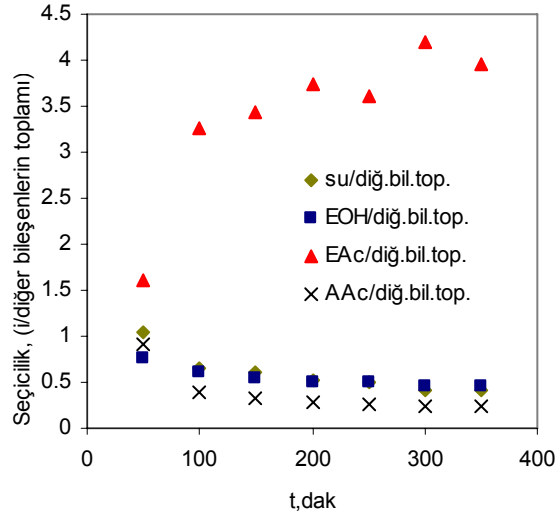
Şekil 5.17 60°C'de kesikli membransız reaktör ve Amberlit 15 katalizörü varlığında PMR'de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.18 (a) ve (b)'de her bir bileşenin, bileşenlerin toplamına karşı olan seçicilikleri

görülürken, şekil 5.19 (a) ve (b)'de her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliklerinin grafikleri görülmektedir.

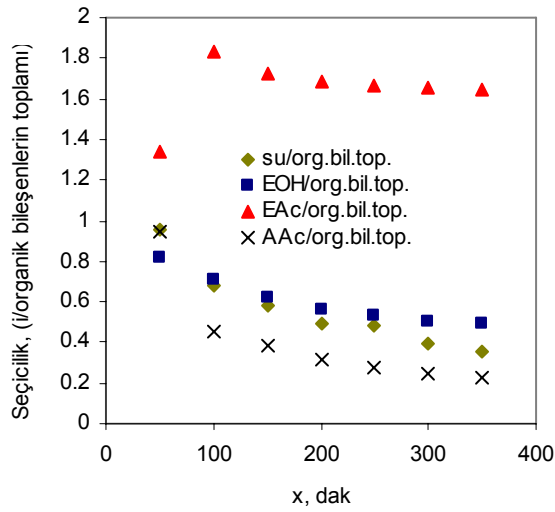


(a)

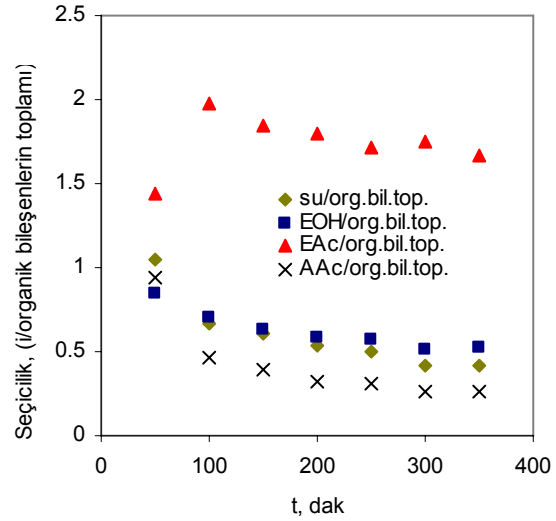


(b)

Şekil 5.18 60°C'de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5



(a)



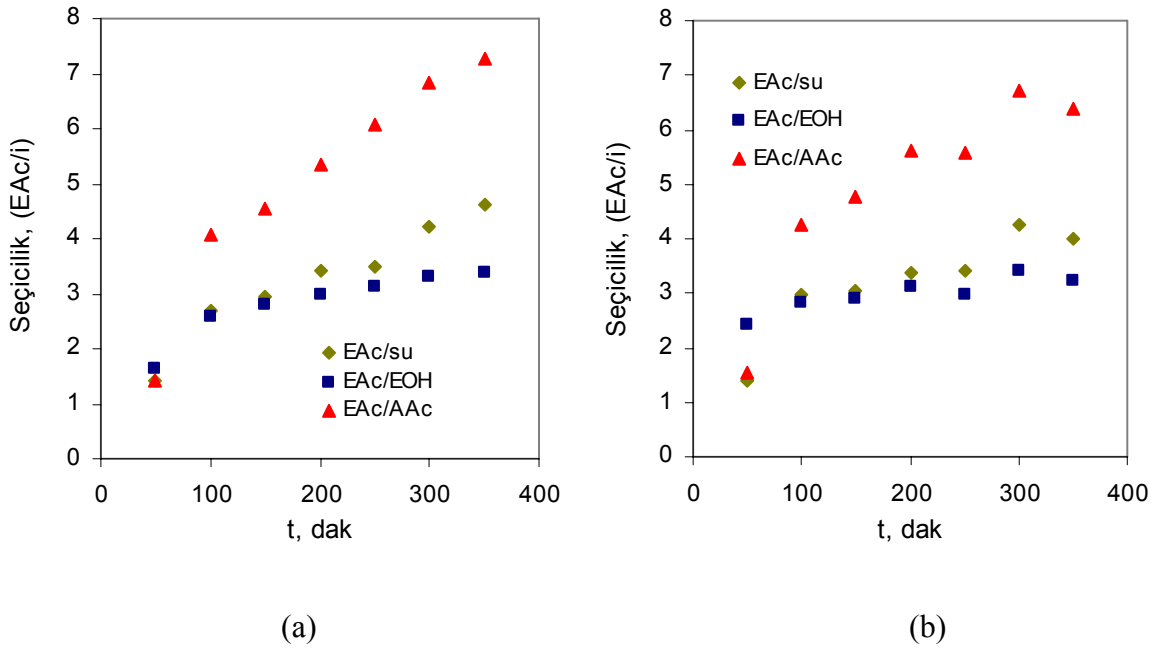
(b)

Şekil 5.19 60°C'de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5

Her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliklerinin grafiklerinin

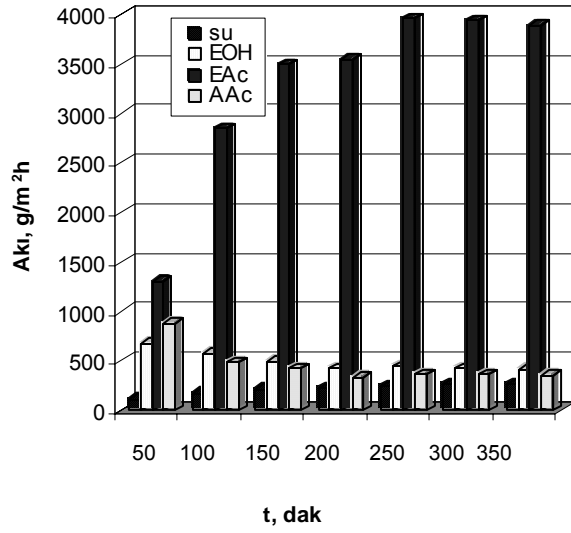
çizilmesiyle PDMS'in tüm bileşenler arasında en çok hangi bileşeni seçici olarak geçirdiği saptanmıştır. Şekil 5.18'den de görüldüğü gibi PDMS tüm bileşenler içinde en çok EAc'ı seçmektedir. PDMS hidrofobik ve dolayısıyla organofilik bir membrandır. Bu yüzden PDMS'nin organik bileşenlere karşı olan seçiciliklerini birlikte karşılaştırabilmek için ayrıca her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliklerinin grafikleri çizilmiştir. Şekil 5.19'dan görüldüğü gibi etil asetatın organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçicilikleri diğer bileşenlere göre daha yüksektir. PDMS membran bu organik bileşenler arasında en fazla etil asetatı seçici olarak geçirmektedir

Şekil 5.20 (a) ve (b)'de EAc'ın diğer bileşenlere karşı olan seçicilikleri görülmektedir. EAc'ın AAc'a karşı olan seçiciliği en yüksektir. Bu, membranın en fazla etil asetatı geçirirken, en az asetik asiti geçirmesinin sonucu gerçekleşmektedir.

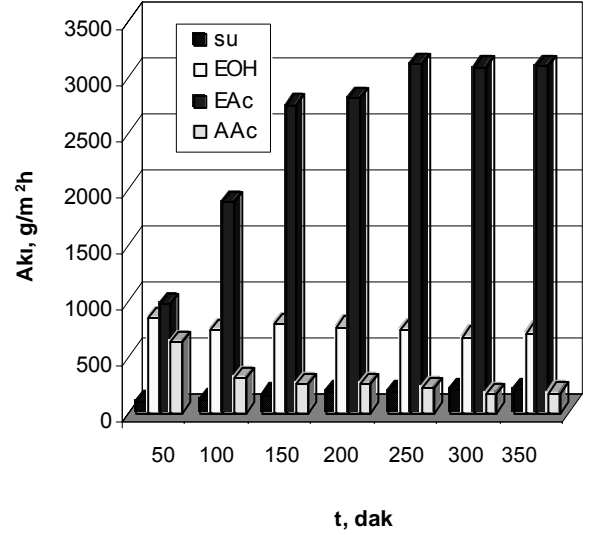


Şekil 5.20 60°C'de Amberlit 15 katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1, (b) M=1.5

Amberlit 15 katalizörü ile 70°C'de yapılan deneylerde elde edilen akılar 60°C'ye göre daha yüksektir. Sıcaklığın artmasıyla hem reaksiyon hızı, hem de PDMS membranın çapraz bağ zincirlerinin genişlemesi ve daha fazla şişmesi ile geçirgenliği artmıştır. Reaksiyon hızının artması ile beslemede üretilen etil asetat derişimi de artmaktadır. Besleme derişimi ve sıcaklık artışının pervaporasyonda akıyı artırıcı etkisi vardır. Böylece 70°C'de daha yüksek akılar elde edilmektedir. Şekil 5.21'de 70°C'de elde edilen akılar görülmektedir.



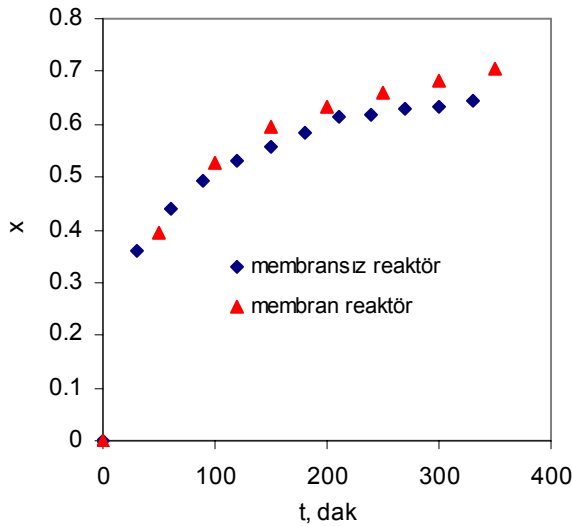
(a)



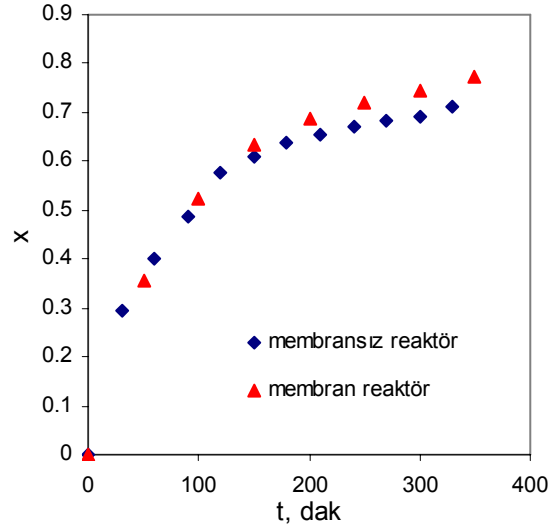
(b)

Şekil 5.21 Amberlit 15 katalizörü ile PMR'de 70°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.22'de 70°C'de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonuna ait dönüşümler görülmektedir. Görüldüğü gibi kesikli membran reaktörde elde edilen dönüşümler, membransız reaktörde elde edilen dönüşümlerden yüksektir.



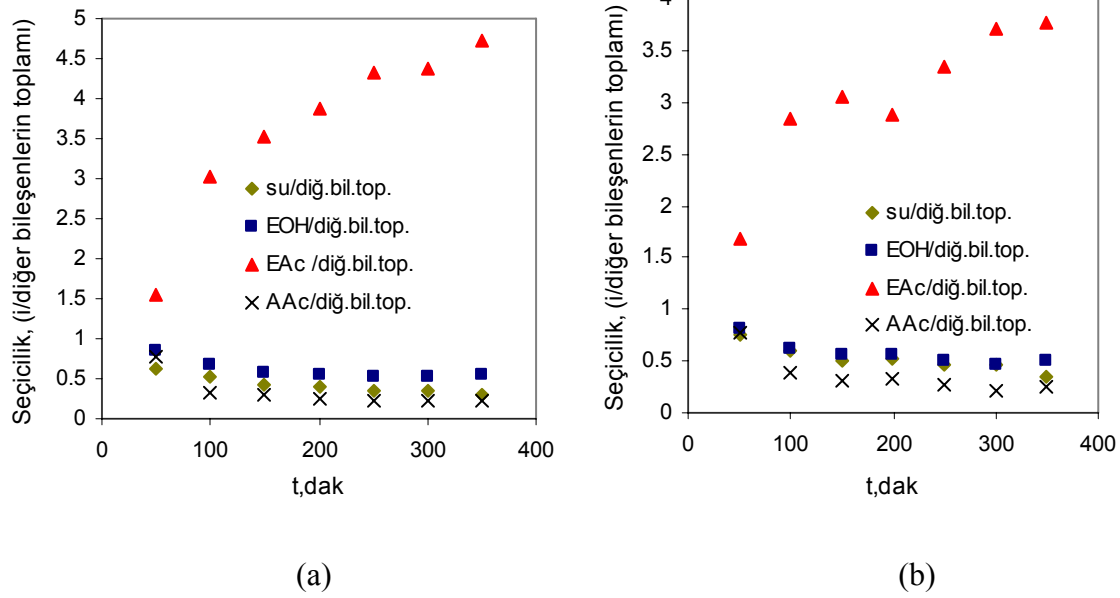
(a)



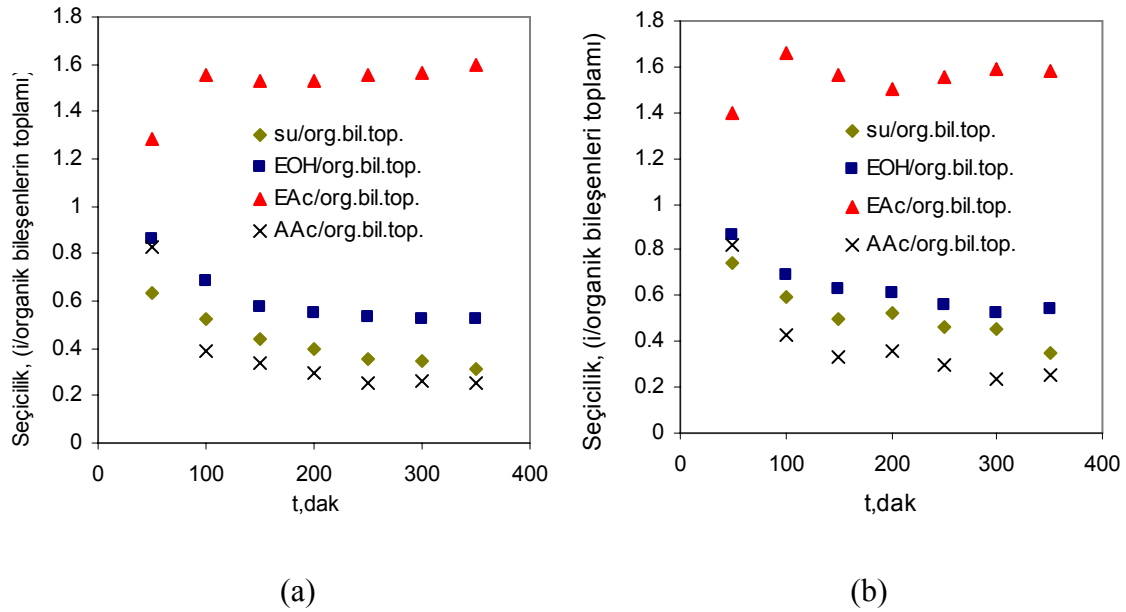
(b)

Şekil 5.22 70°C'de kesikli membransız reaktör ve Amberlit 15 katalizörü varlığında PMR'de yapılan deneylerde elde edilen AAC dönüşümlerinin karşılaştırılması, (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.23'de 70°C'de pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonuna ait her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı seçicilikleri görülmektedir. Şekil 5.24'de ise her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı seçicilikleri görülmektedir. Her iki şekilden de görüleceği gibi EAc'a ait seçicilikler en yüksek seçiciliklerdir. AAC ise membranın en az seçici geçirgenlik gösterdiği bileşendir.

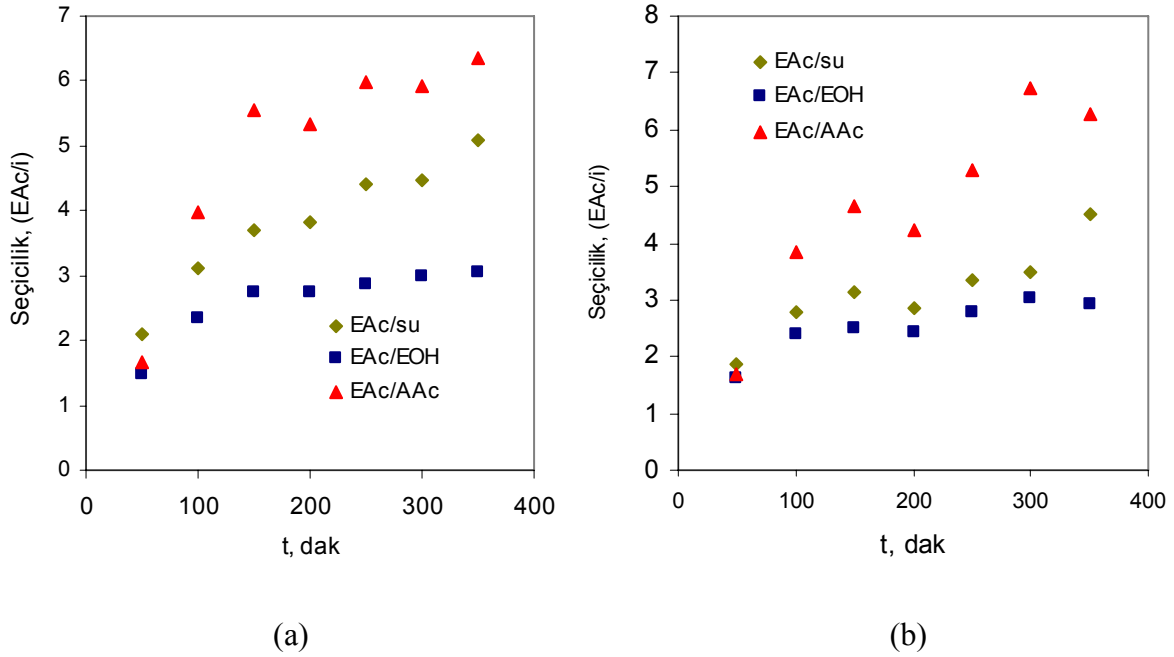


Şekil 5.23 70°C'de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5



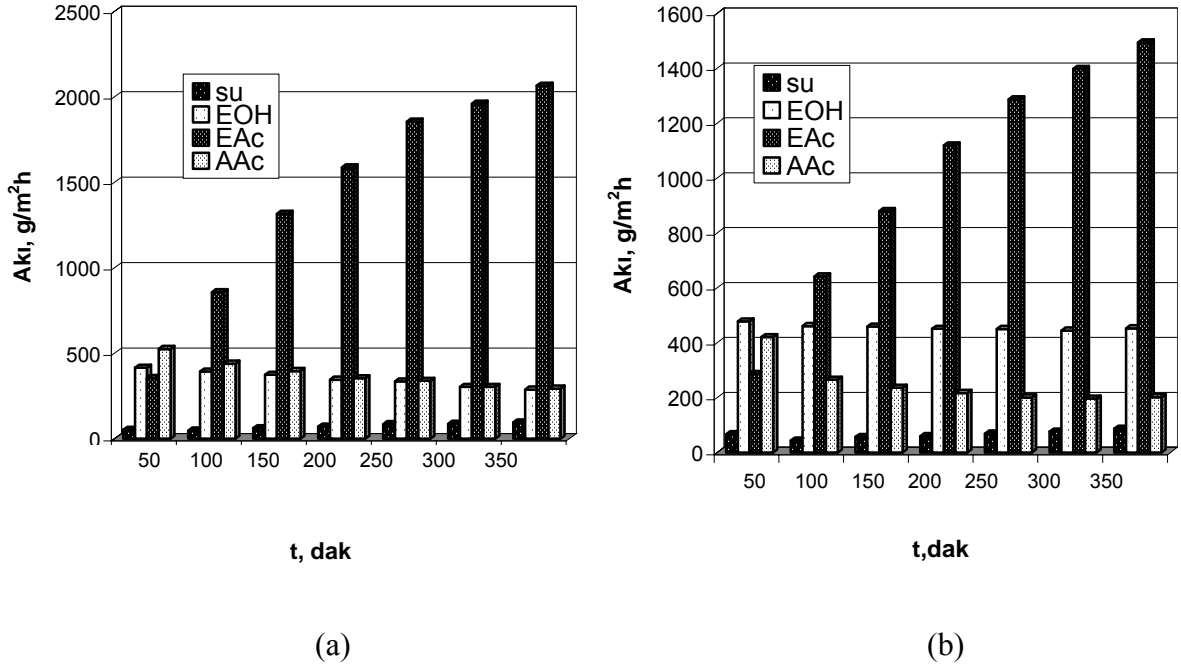
Şekil 5.24 70°C'de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.25’de etil asetatın diğer bileşenlere karşı seçicilikleri görülmektedir. Etil asetatın asetik asite karşı olan seçicilikleri en yüksek seçicilikler olarak elde edilmiştir.

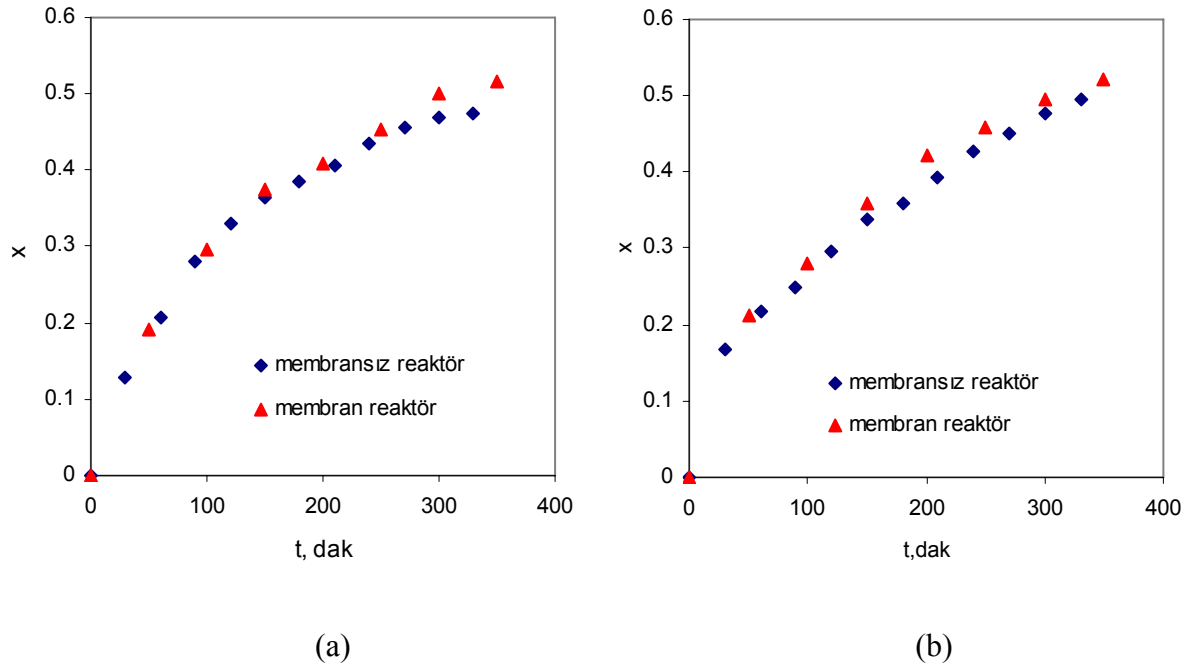


Şekil 5.25 70°C’de Amberlit 15 katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1, (b) M=1.5

Amberlit 15 katalizörü ile 50°C’de yapılan deneylerde elde edilen akılar diğer sıcaklıklarda elde edilen akılardan daha düşüktür. Sıcaklığın azalması ile reaksiyon hızı düşmüş ve bunun sonucu beslemedeki etil asetat derişimi düşmüştür. Besleme derişimindeki ve sıcaklıktaki düşüş PDMS membranın akısını azaltmıştır. Şekil 5.26’da 50°C’de elde edilen akılar görülmektedir. Şekil 5.27’de 50°C’de kesikli pervaporasyon membran reaktör ile membransız reaktörlerde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarından elde edilen dönüşümlerin karşılaştırılması görülmektedir. Görüldüğü gibi PMR’de elde edilen dönüşümler membransız kesikli reaktörde elde edilen dönüşümlere göre biraz daha yüksek olmasına karşın, her iki reaktörde elde edilen dönüşümler arasındaki fark diğer sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm farklarına göre biraz daha azdır. Sıcaklığın azalması, akının azalması ve reaksiyon hızının düşmesine; bunun sonucu olarak da dönüşümler arasındaki farkın da düşmesine yol açmıştır.



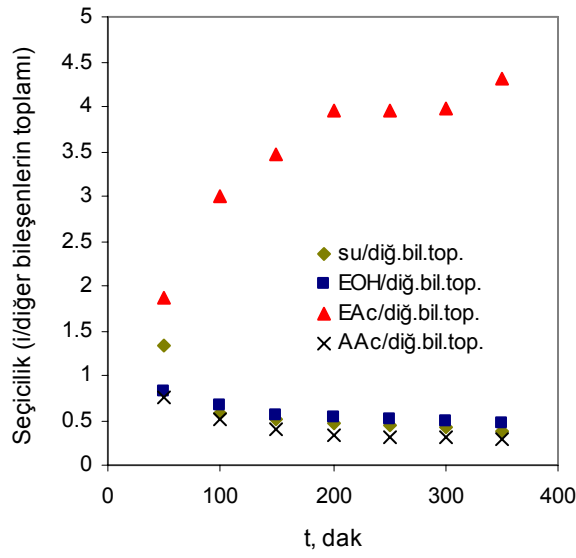
Şekil 5.26 Amberlit 15 katalizörü ile PMR'de 50°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5



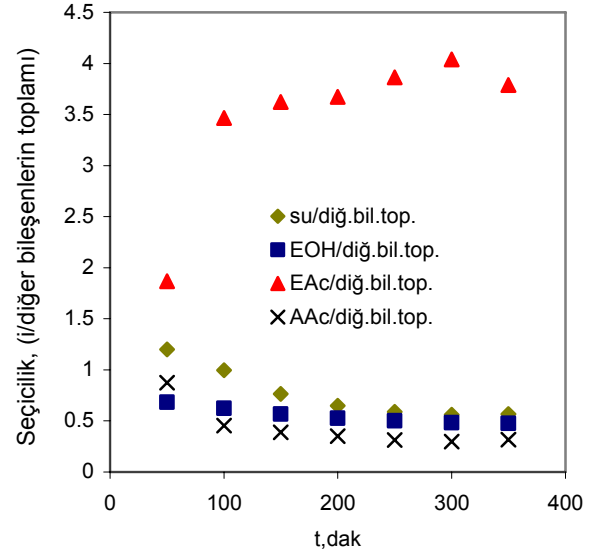
Şekil 5.27 50°C'de kesikli membransız reaktör ve Amberlit 15 katalizörü varlığında PMR'de yapılan deneylerde elde edilen AAC dönüşümlerinin karşılaştırılması, (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.28' ve 5.29'da 50°C'de PMR'de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonuna ait seçicilikler görülmektedir. Diğer sıcaklıklara benzer şekilde 50°C'de de en yüksek seçicilikler EAc'ın, en düşükler ise AAC'ın seçicilikleridir. Membran tüm bileşenler arasında en fazla

EAc'a karşı seçicidir.

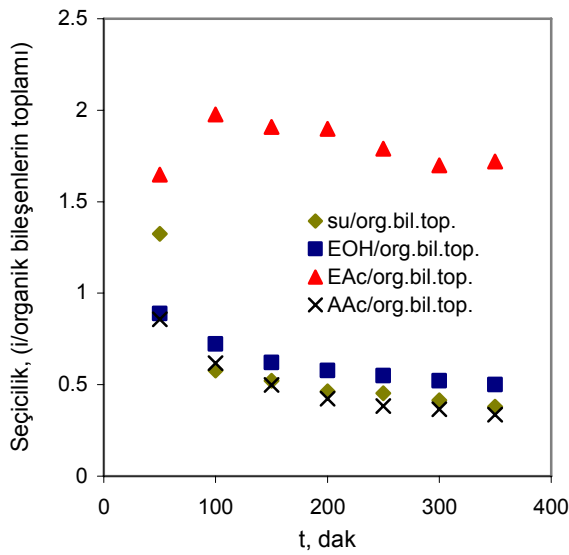


(a)

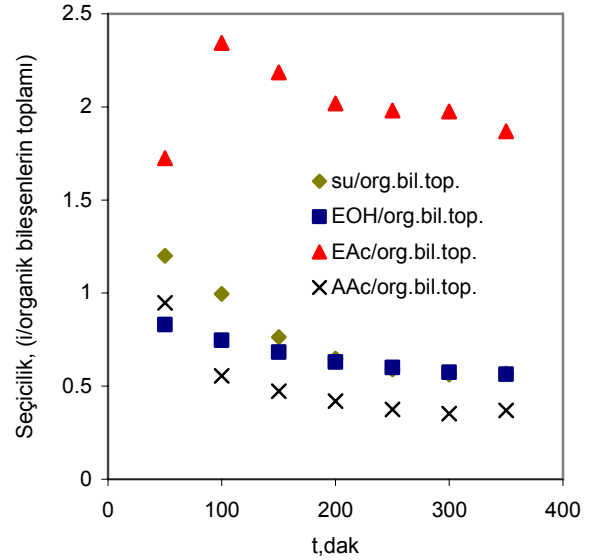


(b)

Şekil 5.28 50°C'de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5



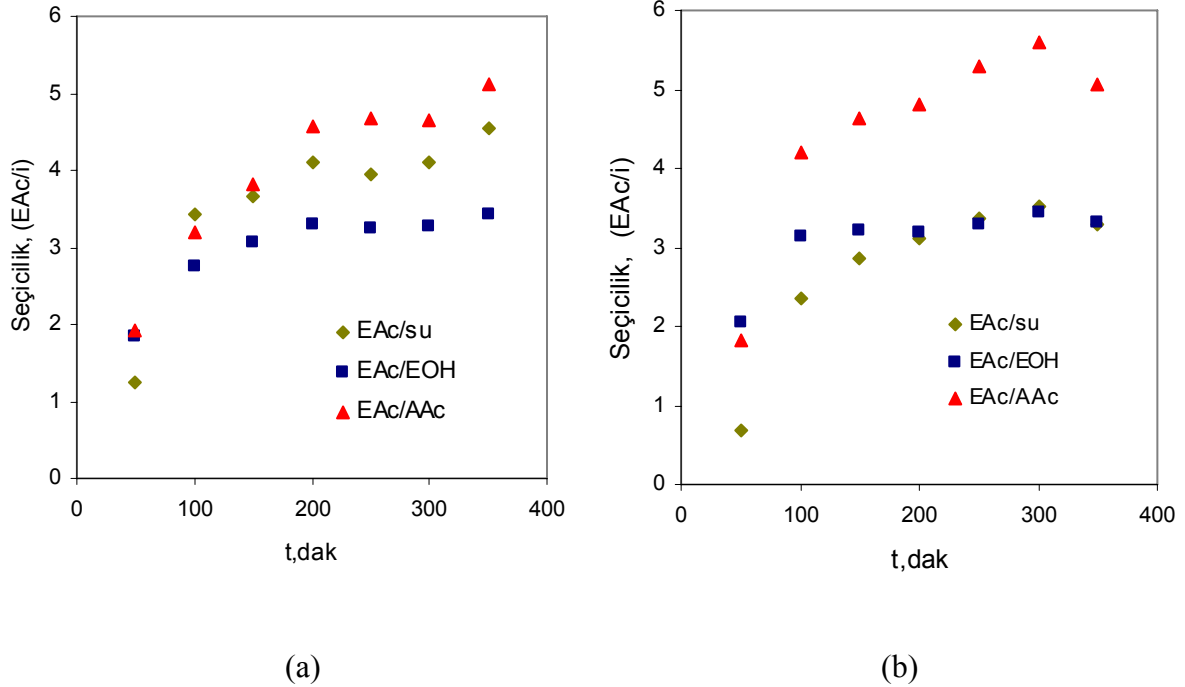
(a)



(b)

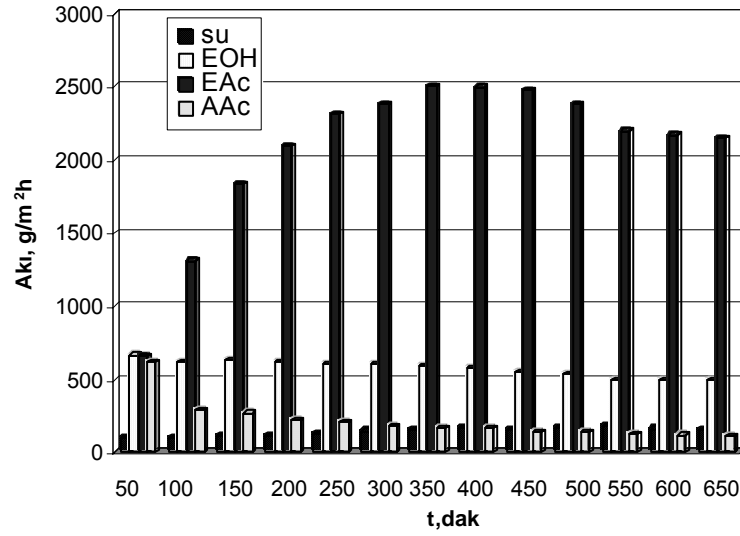
Şekil 5.29 50°C'de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.30'da ise etil asetatın her bir bileşene karşı olan seçicilikleri görülmektedir. Diğer sıcaklıklara benzer şekilde EAc'ın AAc'a karşı olan seçicilikleri en yüksek seçiciliklerdir.

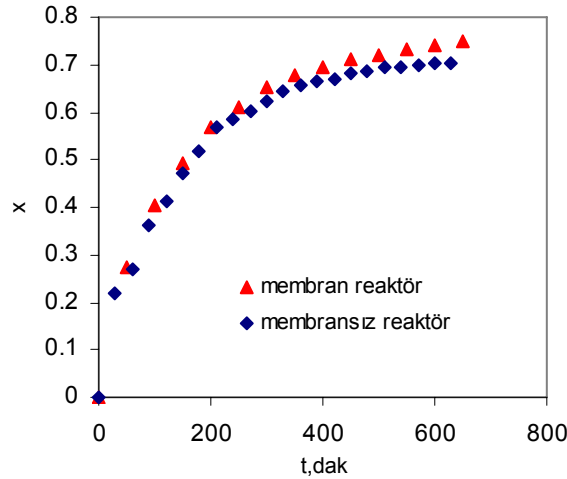


Şekil 5.30 50°C'de Amberlit 15 katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1 (b) M=1.5

Genel olarak tüm sıcaklıklardaki akılara bakıldığında EAc akılarında giderek artış olmasına karşın, zaman içerisinde bu artışın ivmesi düşmektedir. Yapılan deneylerde deney süresi 350 dakikadır. Akının zaman içerisindeki davranışını inceleyebilmek amacıyla belli çalışma koşullarındaki bir deney için 650 dakikalık uzun süreli bir deney yapılmıştır. Yapılan uzun süreli deneyin çalışma koşulları 60°C ve M=1.5 olarak seçilmiştir. Şekil 5.31'de bu deneye ait akı ve dönüşüm grafikleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, akı reaksiyonun hızlı olduğu zaman aralığında artış göstermekte, yavaşlamaya başladığı andan itibaren ise düşmeye başlamaktadır. Çünkü, reaksiyon yavaşladığında besleme tarafında daha yavaş etil asetat üretilmeye başlanmakta, üretilen etil asetatın bir miktarı da membrandan geçtiği için beslemede EAc derişimi, üretim olmasına karşın düşmeye başlamaktadır. Dönüşümlerin karşılaştırıldığı grafiğe bakıldığında ise, membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin membransız reaktörden daha yüksek olduğu ve dönüşümün artma eğiliminde olduğu görülmektedir.



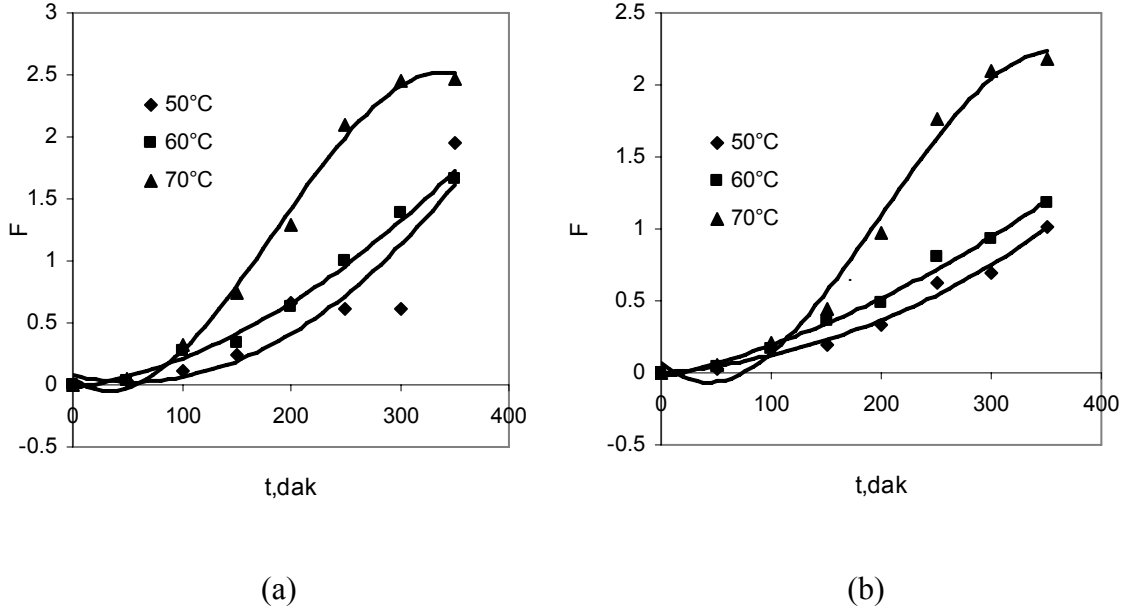
(a)



(b)

Şekil 5.31 60°C ve M=1.5'da 650 dak yapılan deneyde: (a)akıların zamanla değişimi, (b) AAC dönüşümlerinin zamanla değişimi

Amberlit 15 katalizörü ile yapılan deneylerin F faktörleri (Denklem 4.3) her sıcaklık ve reaktan oranı için hesaplanarak, zamana karşı grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.32). Şekilden de görüldüğü gibi, F, zamana bağlı olarak artma eğilimi içerisindedir. F'in 1'den büyük olması bir PMR'de denge dönüşümünün aşılabilmesi ve dönüşümün 1'e yaklaşabilmesi için gerekli bir koşuldur. Şekilden de görüldüğü bu koşul çalışılan deney sistemi için sağlanmıştır ve dönüşümün ilerleyen zamanlarda 1'e yakınlaşabileceği öngörülmüştür. F, 1'den ne kadar büyük olursa, dönüşüm o kadar hızlı bir şekilde 1'e yaklaşır. Şekilden görüldüğü gibi, 70°C'deki F'ler 50 ve 60°C'ye göre daha yüksektir. Sıcaklığın artması bileşenlerin membrandan difüzyon hızını arttırmıştır. Bu da, F'in artmasına yol açmıştır.

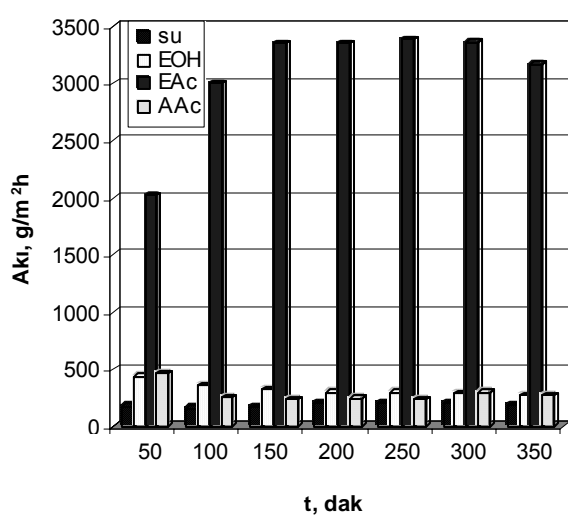


Şekil 5.32 Amberlit 15 katalizörü varlığında yapılan deneylerde elde edilen F faktörlerinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b), M=1.5

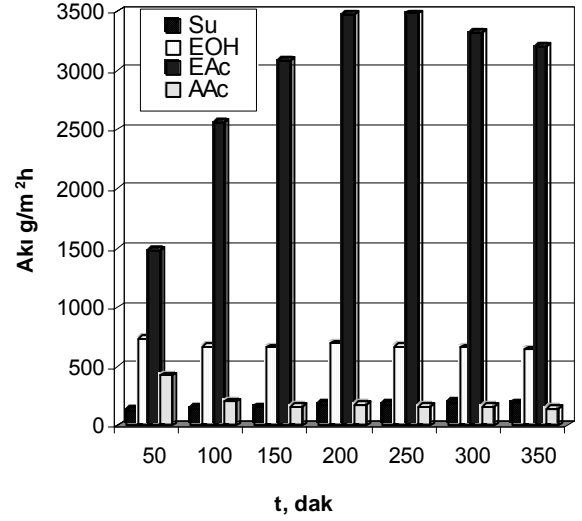
5.2.1.2 Sülfürik asit katalizörü varlığında yapılan deneyler

Sülfürik asit katalizörü ile 50, 60 ve 70°C'de M=1 ve 1.5 durumlarında PMR deneyleri yapılmıştır. Kullanılan sülfürik asit miktarı 1 g katalizör/100 g AAc'tır. Genel olarak PMR'de elde edilen dönüşümler membransız kesikli reaktörde elde edilen dönüşümlerden daha yüksektir. Şekil 5.33'de sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneylerdeki akılar görülmektedir. Akılar, Amberlit 15 katalizörü ile yapılan deneylerdeki akılara göre daha yüksek çıkmıştır. Bu, sülfürik asit ile reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi ve bunun sonucu olarak aynı zaman aralıklarında Amberlit 15'e göre beslemedeki EAc derişiminin daha yüksek olmasının sonucudur.

Şekil 5.34'de 60°C'de sülfürik asit katalizörü varlığında PMR ve membransız kesikli reaktörde gerçekleştirilen reaksiyon dönüşümlerinin karşılaştırılması görülmektedir. M=1 ve 1.5 durumları karşılaştırıldığında reaktan oranının 1.5 olduğu durumda dönüşümlerin daha yüksek olduğu görülmektedir. Sülfürik asit katalizörü varlığında elde edilen dönüşümler Amberlit 15 katalizörü ile elde edilen dönüşümlerden yüksektir. Bu, sülfürik asitin homojen katalizör olması sonucu gerçekleşmektedir. Homojen fazdaki katalizörler yüksek dönüşümler sağlamalarına karşın, bu katalizörlerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılma problemi vardır (Hasanoğlu ve Dinçer, 2007).

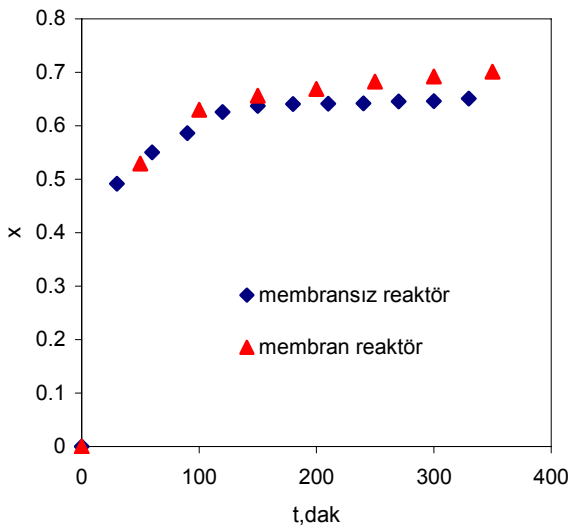


(a)

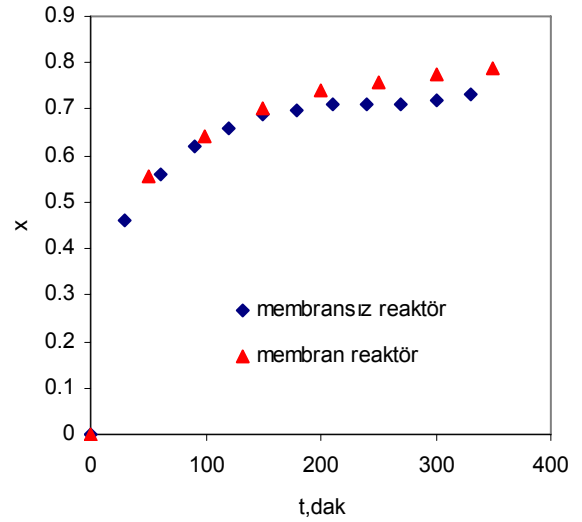


(b)

Şekil 5.33 Sülfürik asit katalizörü ile PMR'de 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5



(a)

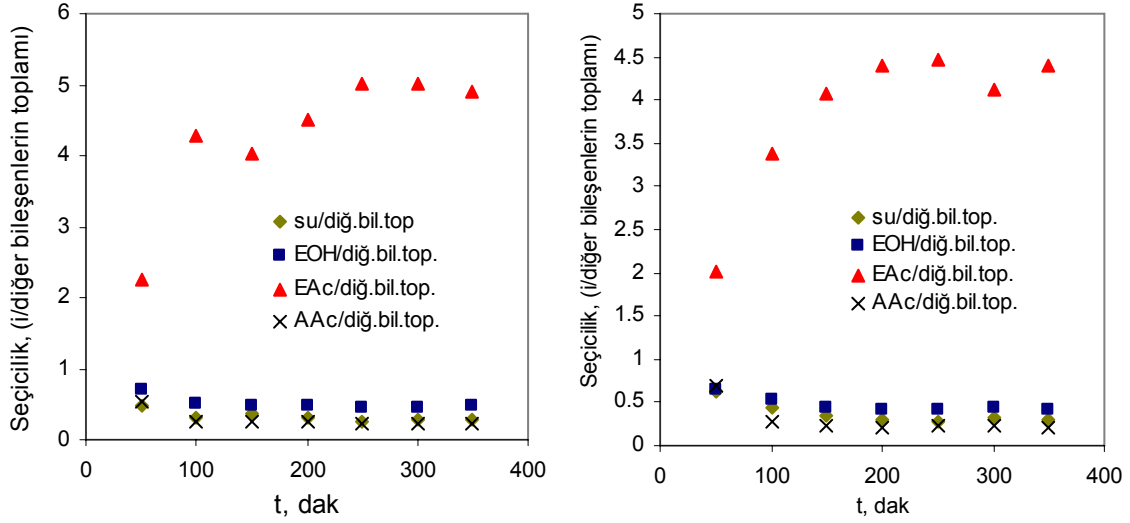


(b)

Şekil 5.34 60°C'de kesikli membransız reaktör ve sülfürik asit katalizörü varlığında PMR'de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması, (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.35 ve 5.36'de sırasıyla her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına ve organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçicilikleri görülmektedir. Her iki grafikte de EAc'nin seçicilikleri 1'in üstündeyken, diğer bileşenlerin seçicilikleri 1'in altındadır. Bu da EAc

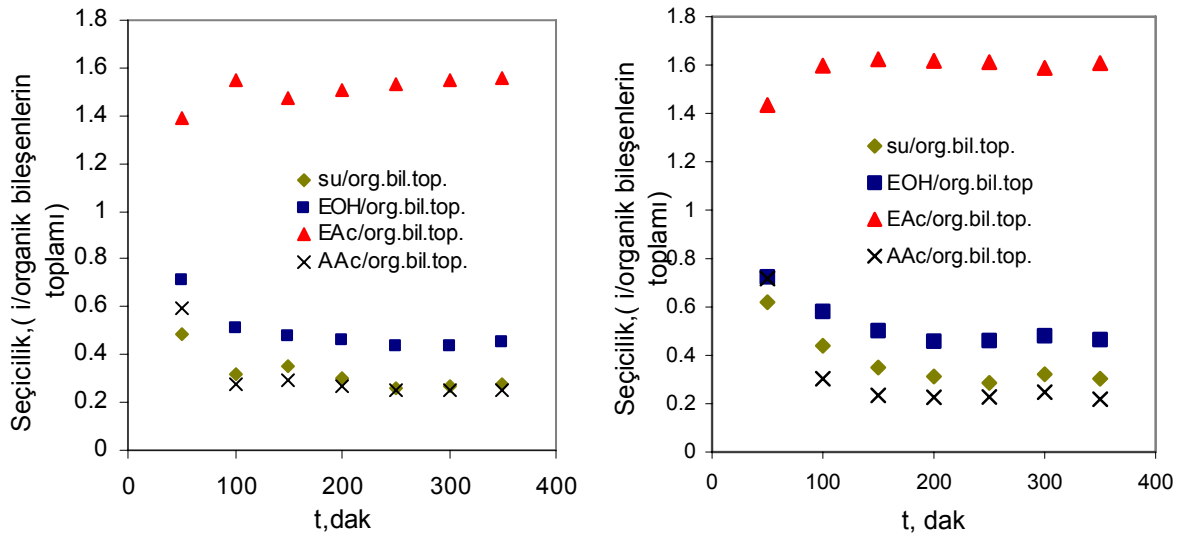
dışındaki bileşenlerin permeattaki derişimlerinin beslemedeki derişimlerinden düşükken, EAc'n permeattaki derişiminin beslemedekinden yüksek olduğunu göstermektedir. Membran EAc'ı tercihli olarak geçirmektedir. Şekil 5.37'de ise EAc'n diğer bileşenlere karşı olan seçicilikleri görülmektedir. EAc'n AAC'a karşı olan seçicilikleri, membranın en az AAC'ı geçirmesi sonucu en yüksek seçiciliklerdir.



(a)

(b)

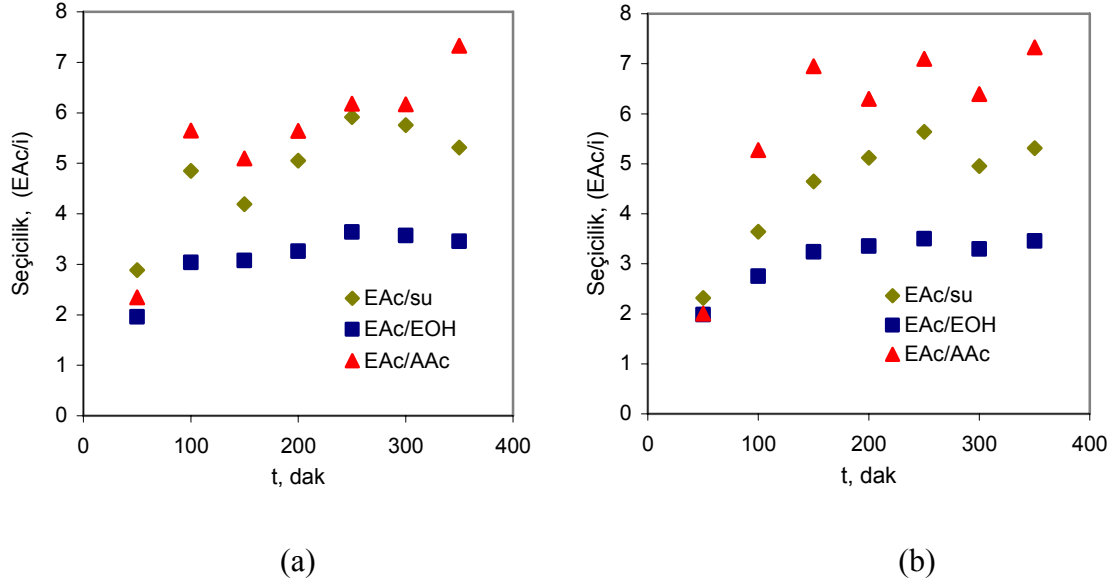
Şekil 5.35 60°C'de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5



(a)

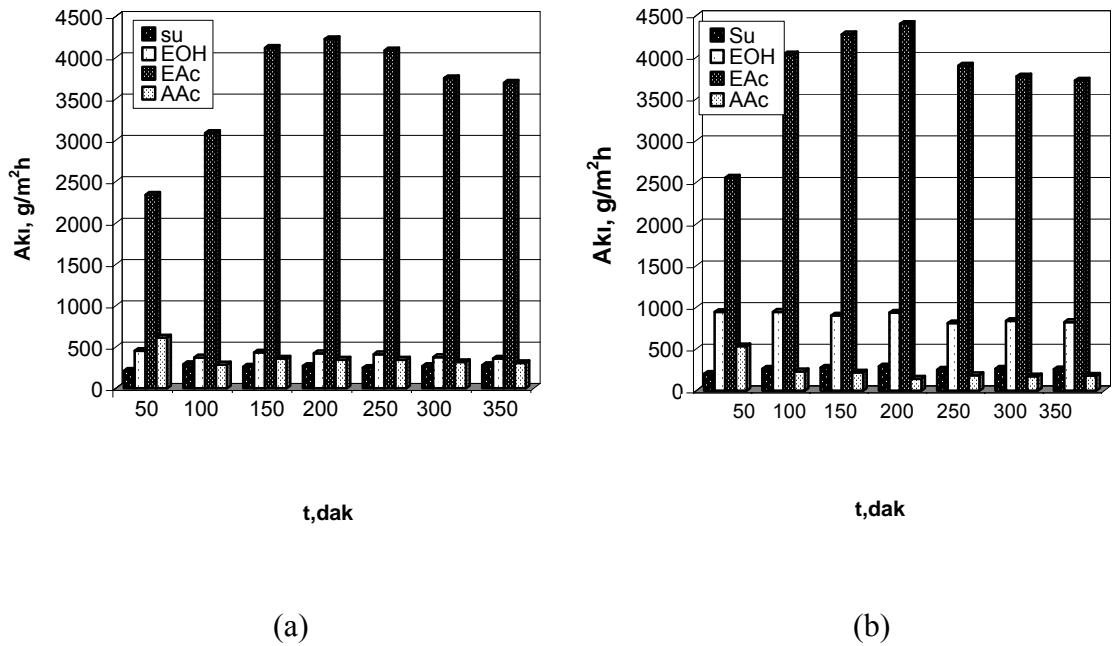
(b)

Şekil 5.36 60°C'de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5



Şekil 5.37 60°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1 (b) M=1.5

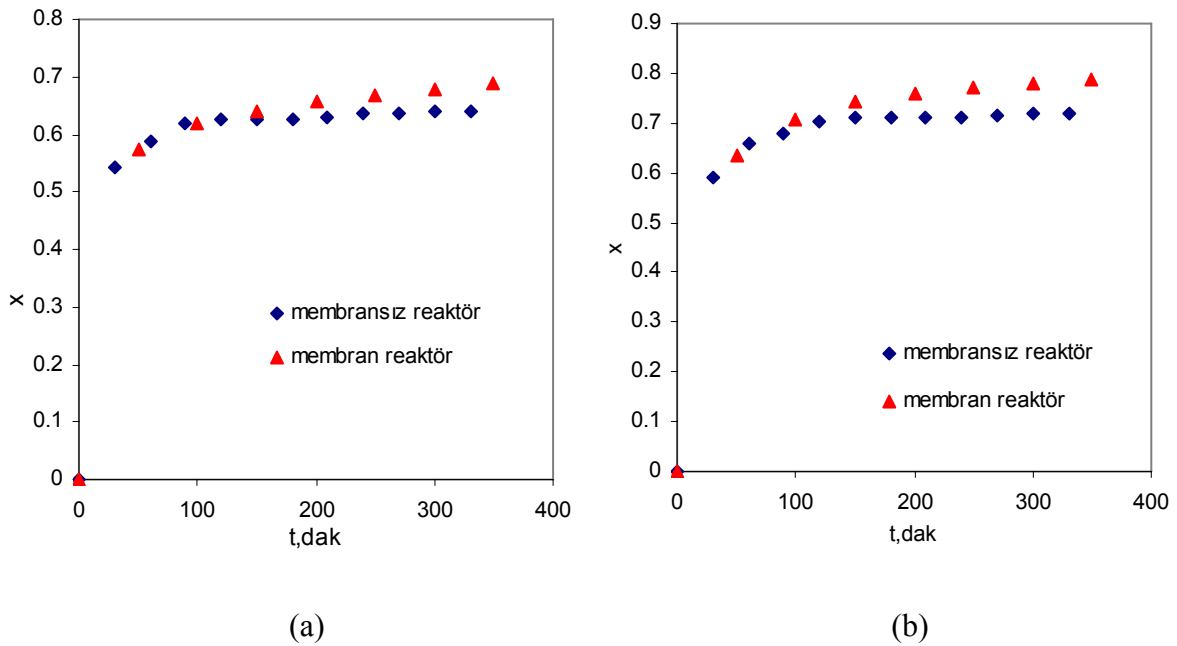
Şekil 5.38’de 70°C’de yapılan deneylerde elde edilen akılar görülmektedir. 70°C’de elde edilen akılar, 60°C’ye göre daha yüksektir. Sıcaklığın artması ile hem PDMS’in daha fazla şişerek geçirgenliğinin artması, hem de reaksiyonun hızlanarak EAc dönüşümlerinin dolayısıyla derişimlerinin artması gerçekleşmiştir. Bu da, genel olarak akıların daha yüksek elde edilmesine yol açmıştır.



Şekil 5.38 Sülfürik asit katalizörü ile PMR’de 70°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5

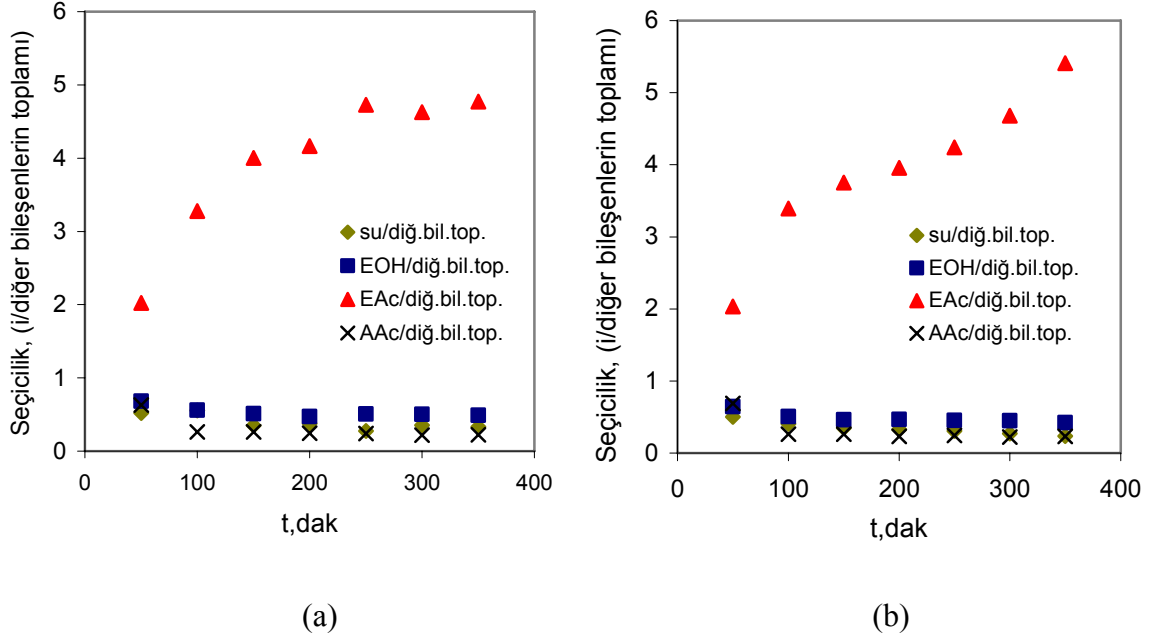
Akıdaki artış sıcaklığa bağlı olarak maddelerin difüzyon hızlarının ve membranın şişme oranının artmasına bağlıdır. Sıcaklıktaki artış ile PDMS'in zincir hareketliliğinin ve elastikliğinin artması membranın daha fazla şişmesine ve dolayısıyla akının artmasına yol açmaktadır.

Şekil 5.39'da 70°C'de elde edilen dönüşümler görülmektedir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. M=1.5 durumunda dengenin sağa kayması sonucu eşit molar duruma göre daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Sıcaklık ve reaktan oranının birlikte artması ve sülfürik asit katalizörünün de etkisi ile 70°C M=1.5 koşulunda dönüşümler diğer koşullara göre daha yüksek olarak elde edilmiştir.

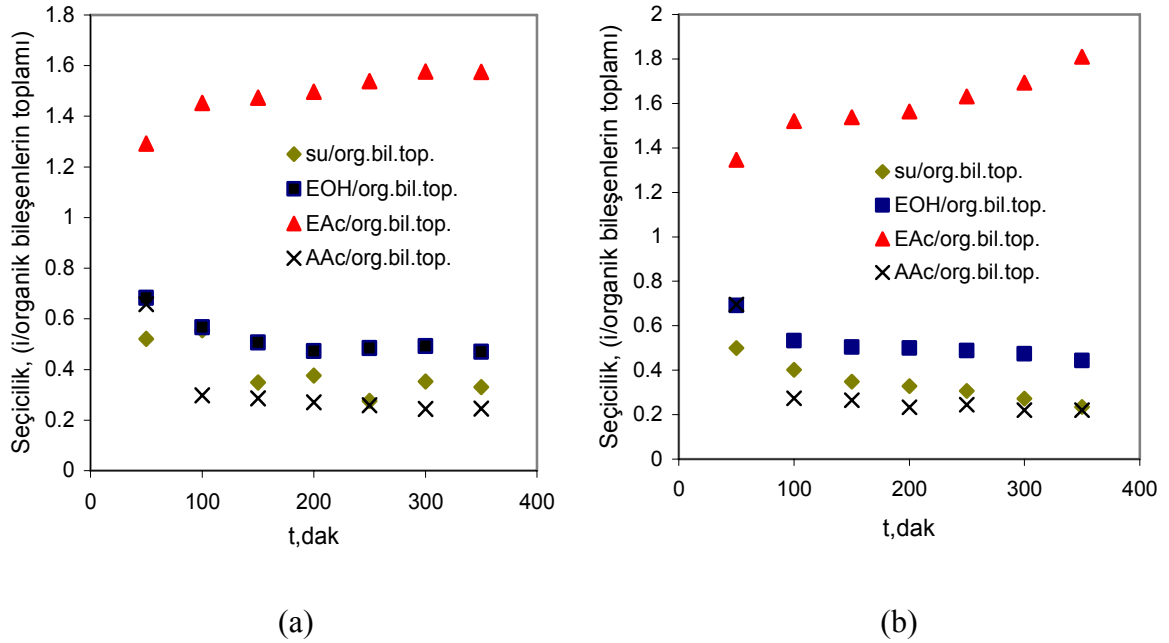


Şekil 5.39 70°C'de kesikli membransız reaktör ve PMR'de yapılan deneylerde elde edilen AAC dönüşümlerinin karşılaştırılması, (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.40 ve 5.41'de sırasıyla her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına ve organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçicilikleri görülmektedir. Her iki durumda da benzer seçicilikler elde edilmiştir ve EAc'nin seçicilikleri diğer bileşenlerin seçiciliklerinden yüksek elde edilmiştir. Seçicilikler zaman ilerledikçe hafifçe artmaktadır. Çünkü besleme karışımında EAc derişimi, EAc üretimi artmasına karşın azalmaktadır. EAc derişiminin üretim artmasına karşın azalmasının sebebi membranın EAc'ı üretim hızından daha yüksek bir hızda ortamdan uzaklaştırmasıdır. Besleme derişimi ile seçicilik arasında genel olarak ters bir orantı vardır. Beslemenin derişimi arttıkça akı artar ancak seçicilikler düşer. Burada da akıda düşüş, buna bağlı olarak da seçiciliklerde hafif bir artış görülmektedir.

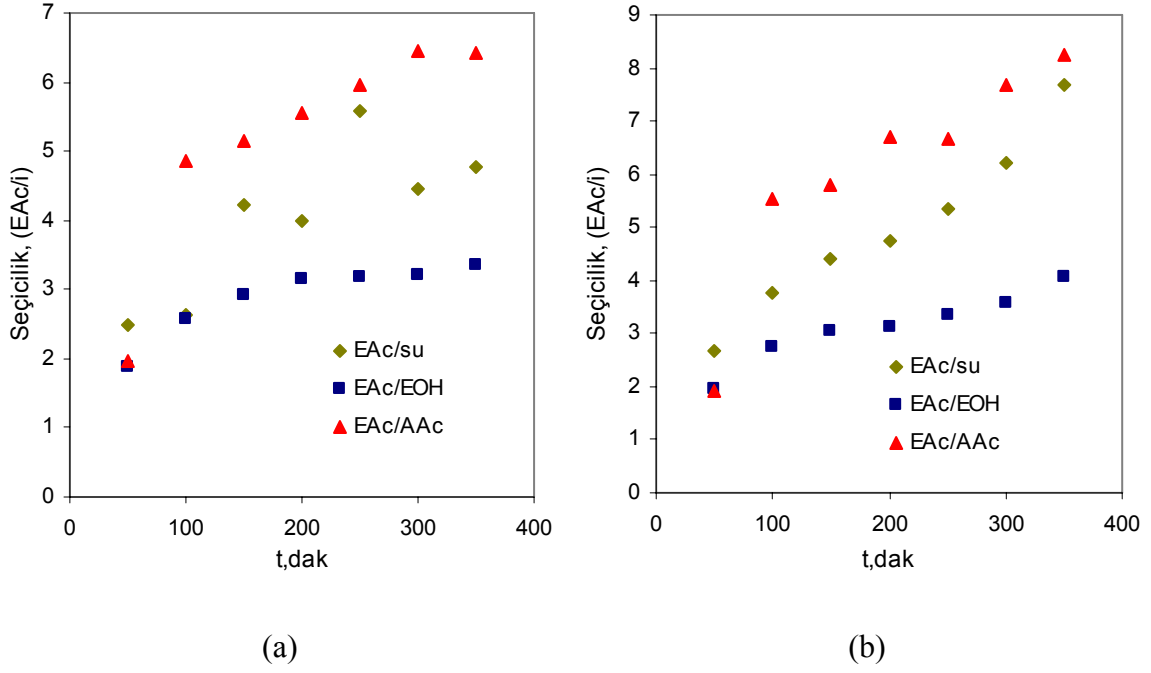


Şekil 5.40 70°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5



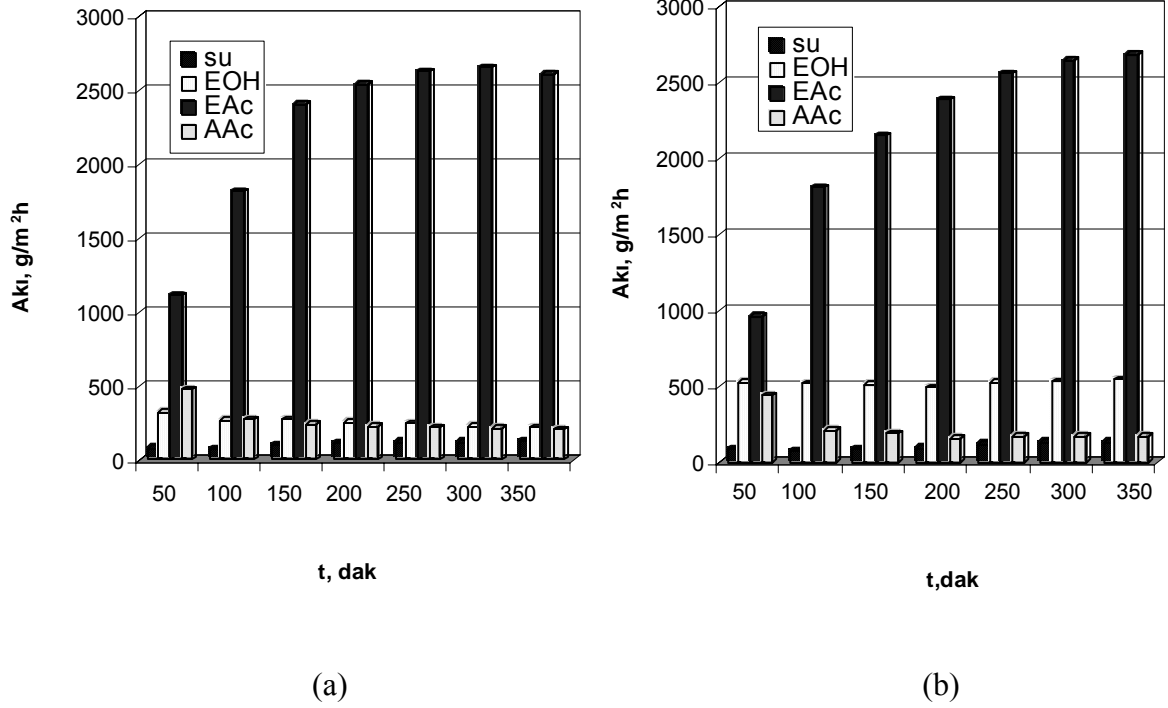
Şekil 5.41 70°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.42’de EAc’ın diğer bileşenlere karşı olan seçicilikleri görülmektedir. Diğer durumlarda olduğu gibi burada da EAc’ın AAc’a karşı olan seçicilikleri en yüksek seçiciliklerdir.

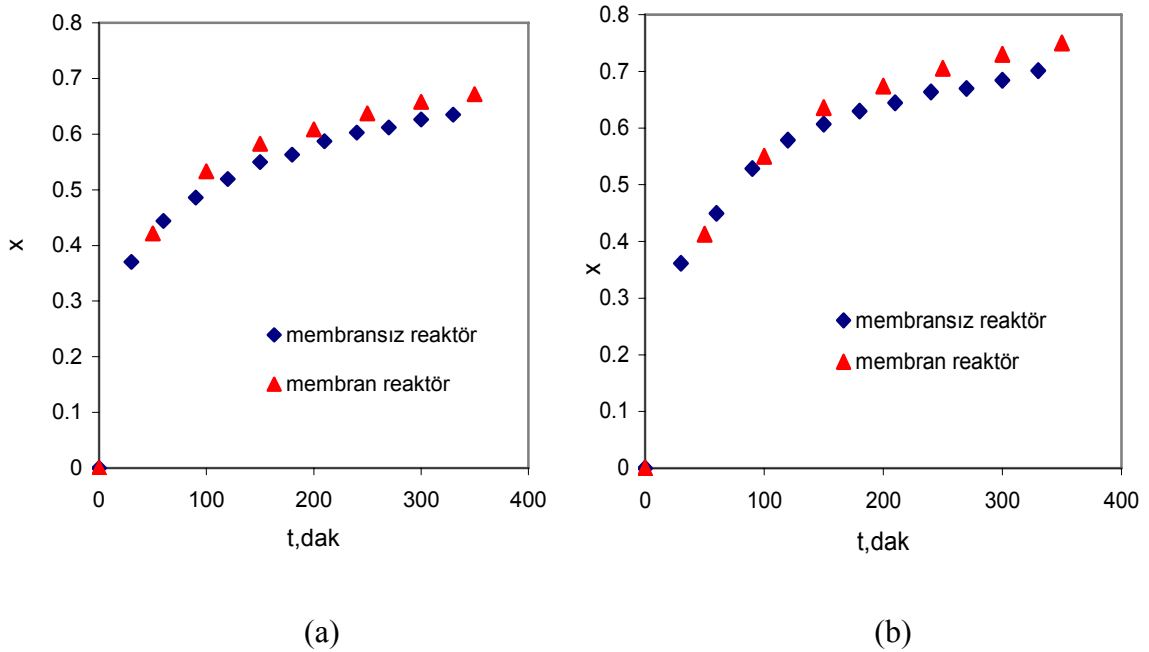


Şekil 5.42 70°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1 (b) M=1.5

Şekil 5.43’de 50°C’de gerçekleştirilen deneyde elde edilen akılar görülmektedir. 50°C’de elde edilen akılar diğer sıcaklıklarda elde edilen akılara oranla daha düşüktür. Sıcaklık düştükçe membranın geçirgenliği ve bileşenlerin difüzyon hızı azalmaktadır. Bunun yanında reaksiyonun hızı da düşerek üretilen EAc miktarı dolayısıyla besleme derişimi azalmaktadır. Bunların sonucunda 50°C’de 60 ve 70°C’ye oranla daha düşük akılar elde edilmektedir. 70°C’de deneyin sonlarına doğru akılar azalmaya başlarken 50°C’de o zaman aralıklarında akıda henüz belirgin bir azalma başlamamıştır. Çünkü 50°C’de reaksiyon daha yavaş gerçekleşmektedir ve bunun sonucunda dönüşüm eğrilerinin eğiminin giderek düşmeye başladığı noktaya 50°C’de daha geç gelinmektedir. Şekil 5.44’de ise membransız ve membranlı reaktörde elde edilen dönüşümlerin karşılaştırılması görülmektedir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. Ancak 50°C’de membran reaktörde elde edilen dönüşümler 60 ve 70°C’de elde edilen dönüşümlerle karşılaştırıldığında, 50°C’de elde edilen dönüşümlerin biraz daha düşük olduğu görülmektedir.



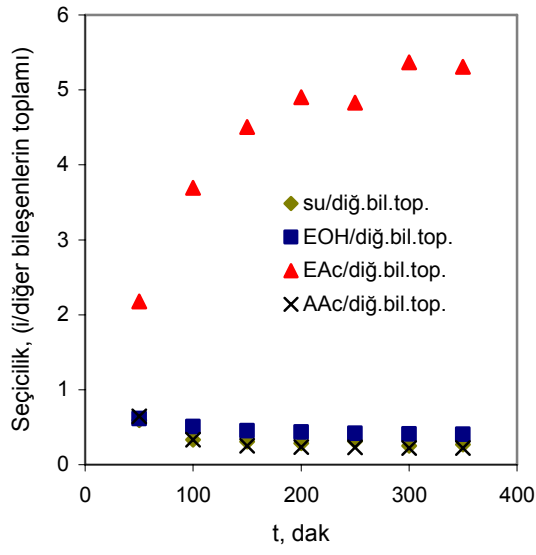
Şekil 5.43 Sülfürik asit katalizörü ile PMR’de 50°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) M=1, (b) M=1.5



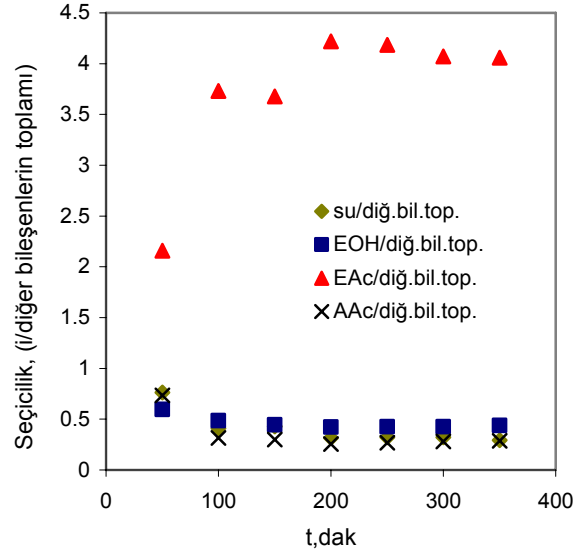
Şekil 5.44 50°C’de kesikli membransız reaktör ve sülfürik asit katalizörü varlığında PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması, (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.45 ve 5.46’da sırasıyla her bir bileşenin toplam bileşen ve toplam organiklere karşı olan seçicilikleri görülmektedir. EAc’ın seçicilikleri diğer bileşenlerin seçiciliklerinden yüksektir. Membran en fazla EAc’a karşı seçicilik gösterirken, en az AAc ve suya karşı

seçicidir.

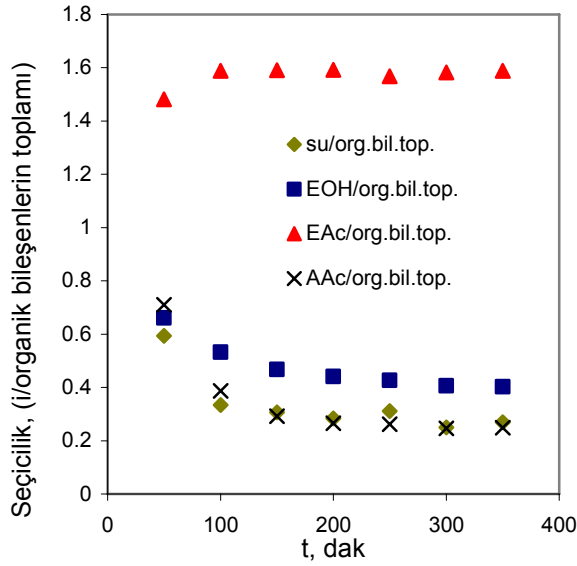


(a)

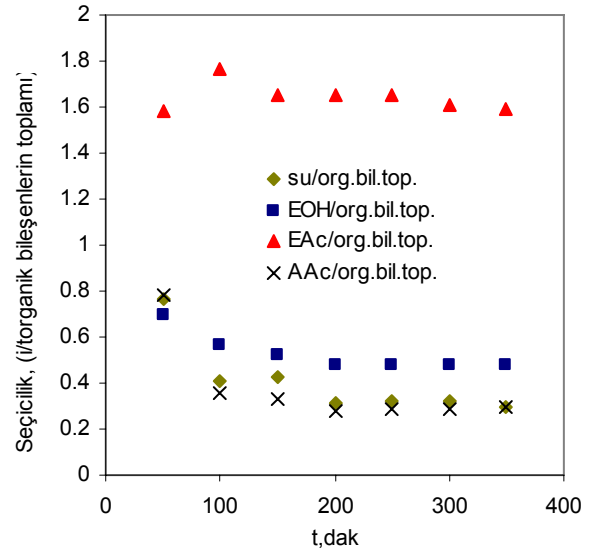


(b)

Şekil 5.45 50°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5



(a)

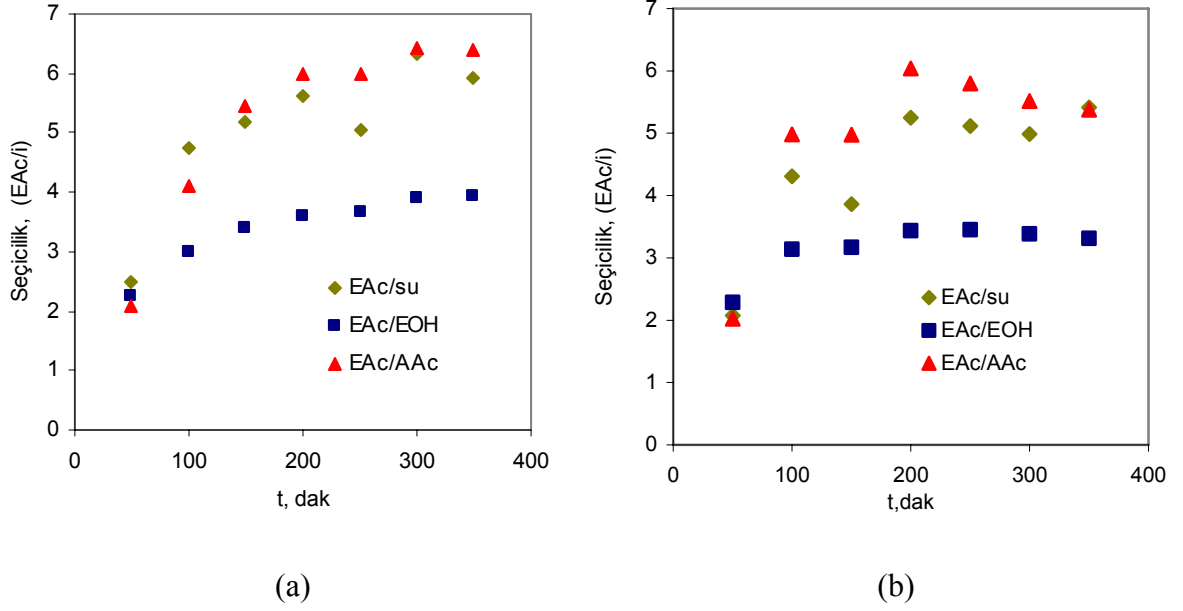


(b)

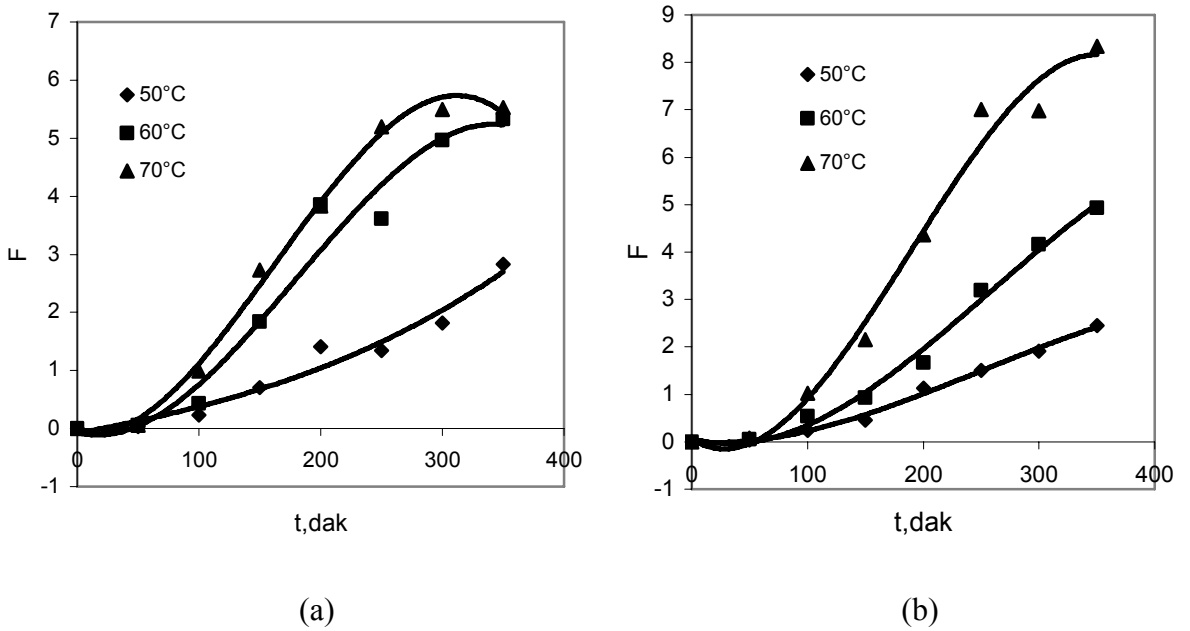
Şekil 5.46 50°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5

Şekil 5.47’de ise EAc’ın her bir bileşene karşı seçicilikleri görülmektedir. Diğer sıcaklıklarda olduğu gibi EAc’ın AAC’a karşı olan seçicilikleri en yüksektir. Ancak 50°C’deki EAc/AAC

seçiciliği eğrileri EAc'ın diğer bileşenlere karşı olan seçicilik eğrilerine diğer sıcaklıklara göre biraz yaklaştığı görülmektedir. Sıcaklığın düşmesiyle reaksiyon yavaşladığı için beslemedeki EAc/AAc derişimi oranı da diğer sıcaklıklara göre daha düşüktür. Dolayısıyla EAc'ın AAc'a karşı olan seçicilikleri su ve EOH'a karşı olan seçiciliklerine biraz daha yaklaşmıştır.



Şekil 5.47 50°C'de sülfürik asit katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi: (a)M=1 (b) M=1.5



Şekil 5.48 Sülfürik katalizörü varlığında yapılan deneylerde elde edilen F faktörlerinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b), M=1.5

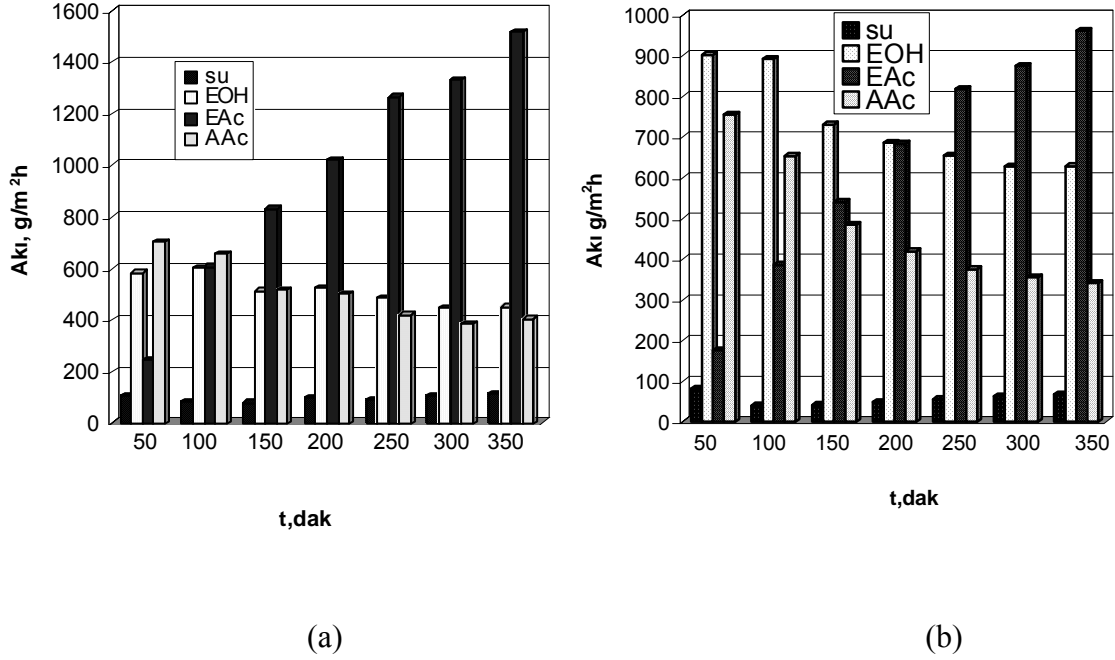
Şekil 5.48’de sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneylerde elde edilen F faktörleri görülmektedir. Sıcaklık arttıkça F artmaktadır. Sıcaklığın artması ile hem EAc’ın membrandan geçiş hızı hem de EAc’ın reaksiyon ile üretim hızı artmaktadır. Ancak sıcaklığın artmasıyla membrandan geçiş hızındaki artış, reaksiyonla üretim hızındaki artıştan daha önemli bir ölçüde gerçekleşmekte böylece F’ler artmaktadır. M=1 ve 1.5 olduğu durumlar karşılaştırıldığında, M=1.5 durumunda F’lerin biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Reaktan oranının artması, reaksiyon hızını da arttırdığı için bu orandaki artış F’lerin artmasına yol açmaktadır.

Sülfürik asit katalizörü ile elde edilen F’ler Amberlit 15 katalizörü ile elde edilen F’lerden daha yüksektir (Şekil 5.32). Sülfürik asit katalizörü ile F değerleri 8-9 civarına ulaşırken, Amberlit 15 ile 2-2.5 civarına ulaşabilmiştir. Sülfürik asit ile reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi F değerlerinin artmasına yol açmıştır.

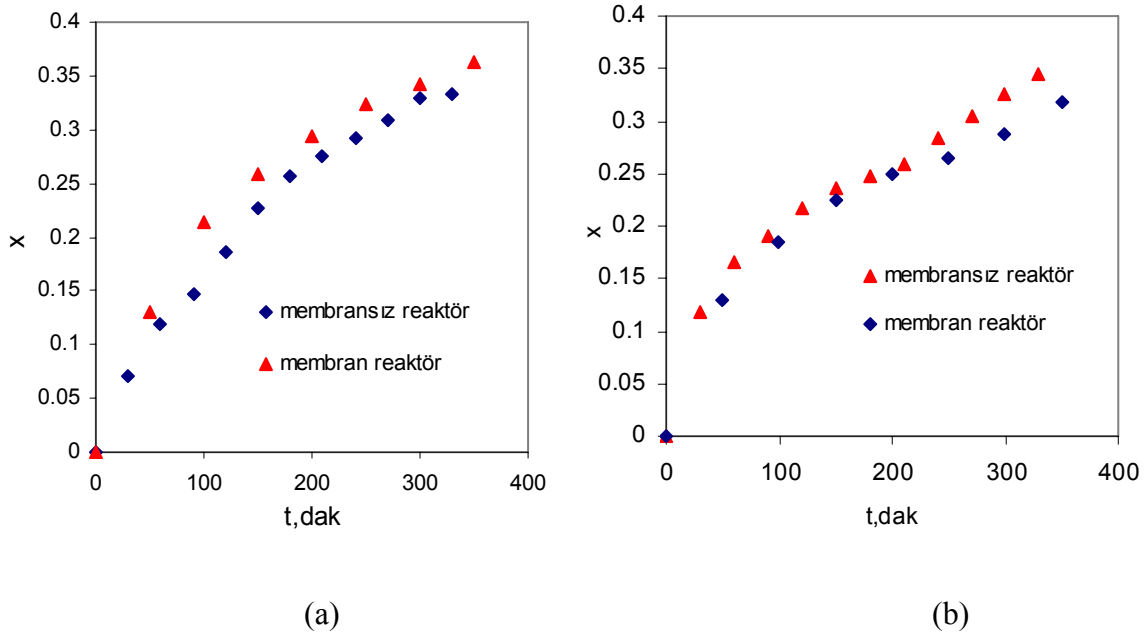
5.2.1.3 Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında yapılan deneyler

Nafyon Sac-13 ile 60°C’de M=1 ve 1.5 koşullarında PMR’de esterleşme reaksiyonu deneyi yapılmıştır. Kullanılan Nafyon Sac-13 miktarı 5 g katalizör/100 g AAc’tır. Nafyon Sac-13 katalizörü ile elde edilen dönüşümler kullanılan diğer katalizörlerle elde edilen dönüşümlere göre oldukça düşüktür. Membransız kesikli reaktörde diğer katalizörlerle % 60-70 dönüşüm elde edilirken, Nafyon Sac-13 ile %30 civarında dönüşüm elde edilmiştir. Dönüşümün düşük, dolayısıyla reaksiyonun yavaş olması PMR’de yapılan deneyde de dönüşümlerin düşük çıkmasına neden olmaktadır. Reaksiyon yavaş olduğu sürece reaksiyonda tüketilen EOH ve AAc miktarları ve üretilen EAc miktarları da düşük olmaktadır. Bunun sonucu olarak deney süresi boyunca ortamda yüksek derişimde EOH ve AAc, düşük derişimde EAc bulunmaktadır. Bu yüzden membrandan geçen EOH ve AAc miktarları ve akıları yüksek çıkarken, EAc akıları diğer katalizörlü deneylere göre daha düşük çıkmaktadır (Şekil 5.49). Eşit molar durumdaki akılar incelendiğinde EAc akılarının diğer katalizörlerle yapılan deneylerde elde edilen akılardan düşük olduğu görülmektedir. EOH ve AAc akıları ise göreceli olarak yüksektir. Ancak yine de membrandan geçen bileşenlere toplamda bakıldığında en çok oluşan ürünün geçtiği görülmektedir. Dolayısıyla dönüşüm PMR’de bir miktar artmıştır. M=1.5 koşulundaki akılara bakıldığında ise ortamda çok fazla dönüşmemiş EOH ve AAc olması sebebiyle permeatta da bu bileşenlerin akıları oldukça yüksektir. Permeattan geçen bileşenlerin profiline bakıldığında en fazla ürünlerin değil reaktanların membrandan geçtiği görülmektedir. Bu yüzden PMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda

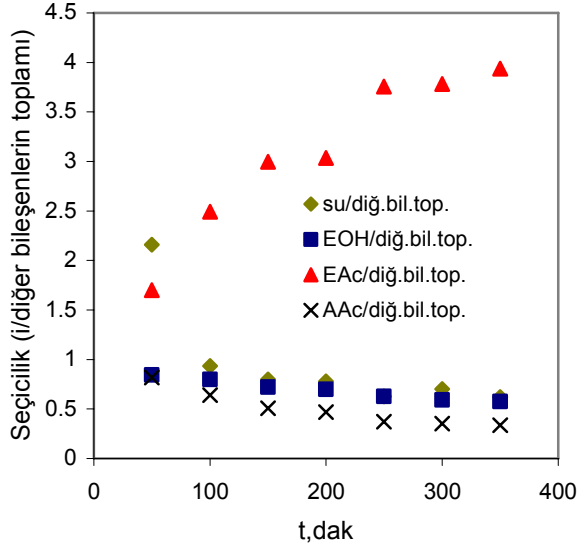
dönüşümde bir artış değil, bir düşüş gerçekleşmiştir (Şekil 5.50). Şu durumda, özellikle $M=1.5$ koşulunda olmak üzere kullanılan katalizör miktarlarında Nafyon Sac-13 ile esterleşme reaksiyonunun PMR’de gerçekleştirilmesi verimli olmamaktadır.



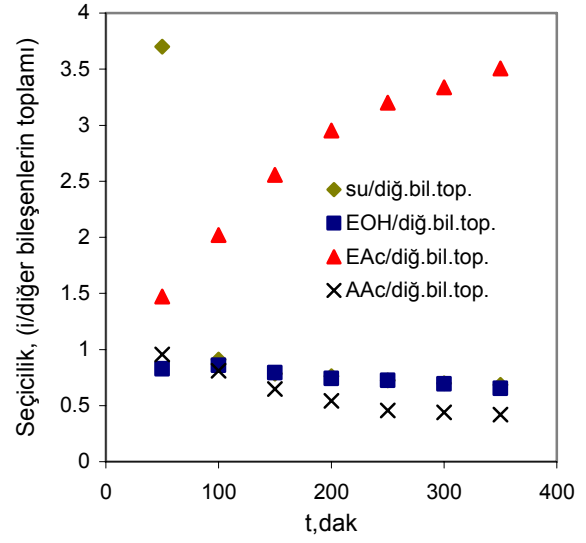
Şekil 5.49 Nafyon Sac-13 katalizörü ile PMR’de 60°C’de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (a) $M=1$, (b) $M=1.5$



Şekil 5.50 60°C’de membransız reaktör ve Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: (a) $M=1$, (b) $M=1.5$

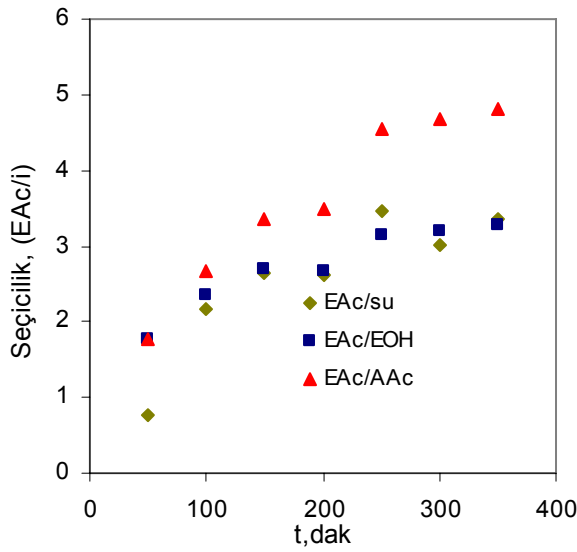


(a)

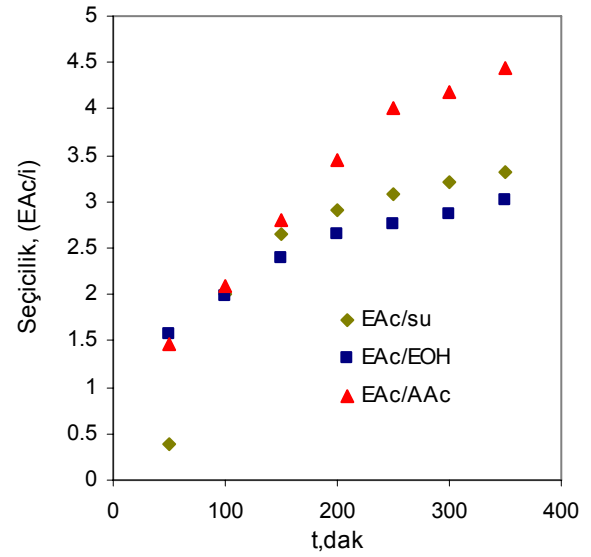


(b)

Şekil 5.51 60°C’de Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi: (a) M=1, (b) M=1.5



(a)



(b)

Şekil 5.52 60°C’de Nafyon Sac-13 katalizörü varlığında etil asetatın her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi:(a)M=1 (b) M=1.5

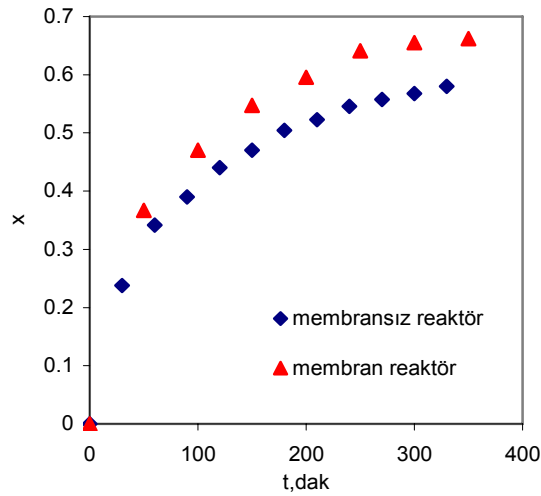
Şekil 5.51 ve 5.52’de sırasıyla her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliği ile EAc’ın her bir bileşene karşı olan seçiciliği görülmektedir. Şekil 5.51’de görüldüğü gibi, EAc’ın diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçicilikleri en yüksektir. EAc’ın diğer bileşenlere karşı olan seçiciliklerine bakıldığında ise AAc’a karşı olan seçiciliklerinin en

yüksek olduğu görülmektedir. Ancak genel olarak seçiciliklere bakıldığında 60°C’de diğer katalizörlerle elde edilen seçiciliklerle karşılaştırıldığında seçicilik değerlerinin biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da, membranın reaktan olan bileşenleri diğer katalizörlerle yapılan deneylerde olduğundan daha fazla geçirmesi sonucu gerçekleşmektedir.

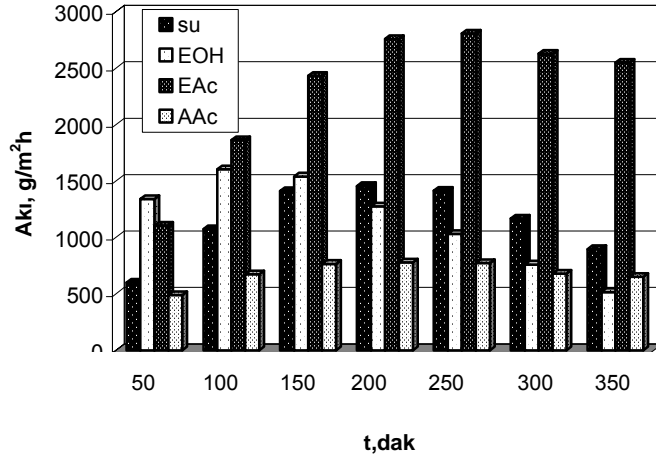
5.2.2 Nafyon 117 membranı ile yapılan deneyler

Nafyon 117 membranı proton değiştirici ticari bir membrandır. Katalitik etkisi ve esterleşme reaksiyonlarında seçici olarak suyu geçirmesi, bu membrana esterleşme reaksiyonlarında kullanım olanağı sağlar. Nafyon 117 ile 60°C’de eşit molar durumda deney yapılmıştır. Katalizör olarak Amberlit 15 (5 g katalizör/100 g AAc) kullanılmıştır. Nafyon 117 ile elde edilen dönüşümler membransız kesikli reaktörde elde edilen dönüşümlere göre oldukça yüksektir (Şekil 5.53). Nafyon membranın akısı da kullanılan diğer membranlara göre daha yüksektir. Nafyon burada ayırmayı sağladığı gibi katalizör etkisi de göstermektedir. Nafyonun katalitik etkisi dönüşümlerin PDMS membrana göre daha yüksek çıkmasını sağlamaktadır

Şekil 5.54’de Nafyon membranla elde edilen akılar görülmektedir. EAc’ın kısmi akılarının yanında su ve EOH’un akıları da yüksektir. Beslemedeki EAc derişiminin yüksek olmasından dolayı membrandan geçen EAc’ın akısı yüksek olarak elde edilmektedir, ancak membranın suya karşı seçiciliği EAc’a karşı olan seçiciliğinden daha yüksektir. Toplam akılara bakıldığında toplam akı değerlerinin 5000-6000 g/m²h civarında olduğu görülmektedir. Nafyon membran diğer membranlara göre daha iyi bir akı ve dönüşüm değerleri verirken, ayırma açısından permeatta daha az saflıkta ürün elde edilmektedir.

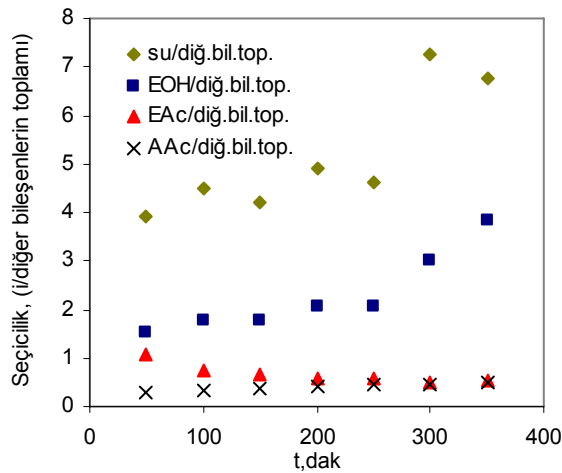


Şekil 5.53 60°C’de kesikli membransız reaktör ve Nafyon 117 membran ile PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması (M=1)



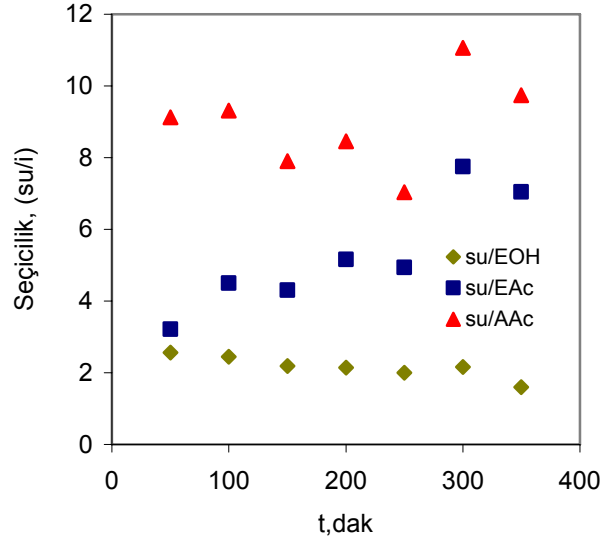
Şekil 5.54 Amberlit 15 katalizörü ve Nafyon 117 membran ile PMR'de 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (M=1)

Şekil 5.55'de her bir bileşenin toplam bileşenlere göreceli seçiciliklerinin zamanla değişimi görülmektedir. Görüldüğü gibi en yüksek seçicilikler suya aittir. Suyu, sırasıyla EOH, EAc, ve AAc izlemektedir. Nafyon, su ile beraber EOH'u da seçici olarak geçirmektedir. Su ve EOH'un seçicilikleri 1'in üstündeyken, EAc ve AAc'nin seçicilikleri 1'in altında kalmaktadır. Bu da, Nafyon'un EAc ve AAc'a karşı seçici olmadığını göstermektedir. Akı grafiklerinde EAc'm akıları yüksek görünmesine karşın seçiciliklerinin 1'in altında olması reaksiyondan dolayı beslemedeki EAc derişiminin fazla olmasından ve bunun sonucunda permeatta fazla EAc bulunmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, permeattaki EAc bileşimi, beslemedeki EAc bileşiminin altındadır.

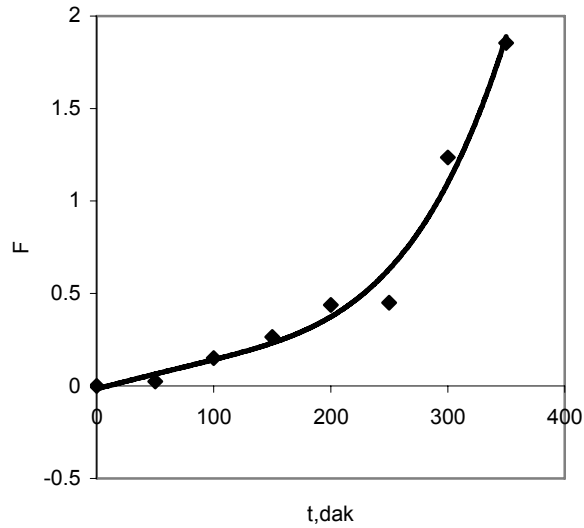


Şekil 5.55 60°C'de Nafyon 117 membran ile her bir bileşenin diğer bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliğinin zamanla değişimi (M=1)

Şekil 5.56'da suyun diğer bileşenlere karşı olan seçicilikleri görülmektedir. En yüksek seçicilikler suyun AAc'ya karşı olan seçicilikleridir. Membran en fazla suyu geçirirken, en az AAc'ı geçirmektedir. Suyun EOH'a karşı olan seçicilikleri düşüktür çünkü membran su ile beraber EOH'u da tercihli olarak geçirmektedir.



Şekil 5.56 60°C'de Nafyon 117 membran ile suyun her bileşene karşı seçiciliğinin zamanla değişimi (M=1)



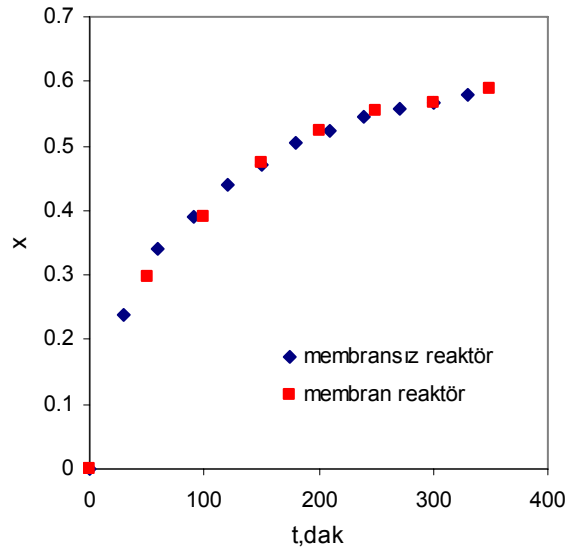
Şekil 5.57 Nafyon 117 membran ile yapılan deneylerde elde edilen F faktörü değerlerinin zamanla değişimi (M=1)

Şekil 5.57'de suyun membrandan geçişi ve reaksiyonla su üretimi için hesaplanan F değerleri görülmektedir. F değerleri 1'in üstündedir ve giderek artma eğilimindedir. Nafyon membran,

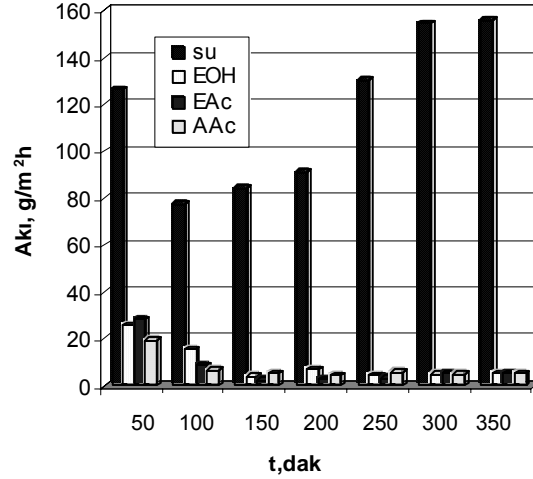
EOH ve suya karşı seçicidir ve suyu uzaklaştırma prensibi ile dengeyi sağa kaydırmaktadır.

5.2.3 PVA membran ile yapılan deneyler

PVA membran ile 60°C’de eşit molar koşulda ($M=1$), Amberlit 15 katalizörü varlığında esterleşme reaksiyonu yapılmıştır. Ancak PVA membranın akısı çalışılan membran modülü için düşük kesikli reaktörde elde edilen dönüşüm arasında bir fark elde edilememiştir. PVA membran seçici olarak suyu geçirmektedir. Ancak PMR’de toplanan ürün miktarının çok az olmasından dolayı PVA membran çalışılan pervaporasyon membran reaktör prosesi için uygun bulunmamıştır. Şekil 5.58’de PVA membran kullanılarak elde edilen dönüşümler ile membransız reaktörde elde edilen dönüşümlerin karşılaştırılması görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi dönüşümler arasında bir olduğu için pervaporasyon membran reaktörde elde edilen dönüşüm ile membransız fark yoktur. Şekil 5.59’da ise PVA membran ile elde edilen akılar görülmektedir. PVA ile elde edilen akılar PDMS membran akıları ile karşılaştırıldığında oldukça düşük kalmaktadır (Şekil 5.16 ve 5.59). 60°C’de PDMS ile yapılan deneylerde EAc akısı 3000 g/m²h civarında iken, PVA ile yapılan deneylerde suyun akıları 100-150 g/m²h civarındadır. Bu kadar düşük su akılarında çalışılan şartlarda pratikte dönüşümün artması mümkün olamamaktadır.

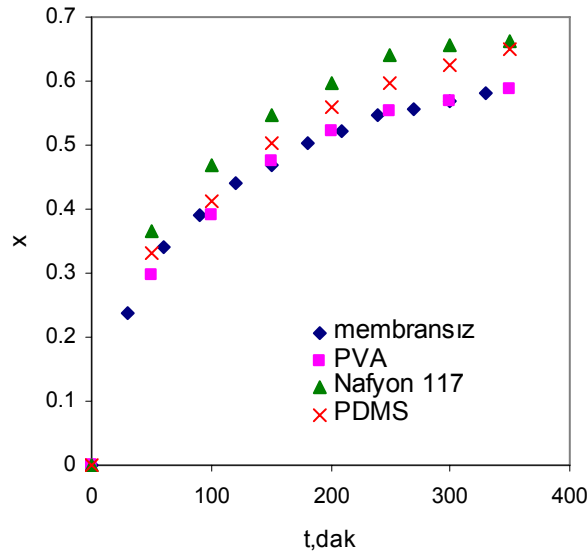


Şekil 5.58 60°C’de kesikli membransız reaktör ve PVA membran ile PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması ($M=1$)



Şekil 5.59 Amberlit 15 katalizörü ve PVA membran ile PMR'de 60°C'de gerçekleştirilen reaksiyonda bileşenlerin akıları (M=1)

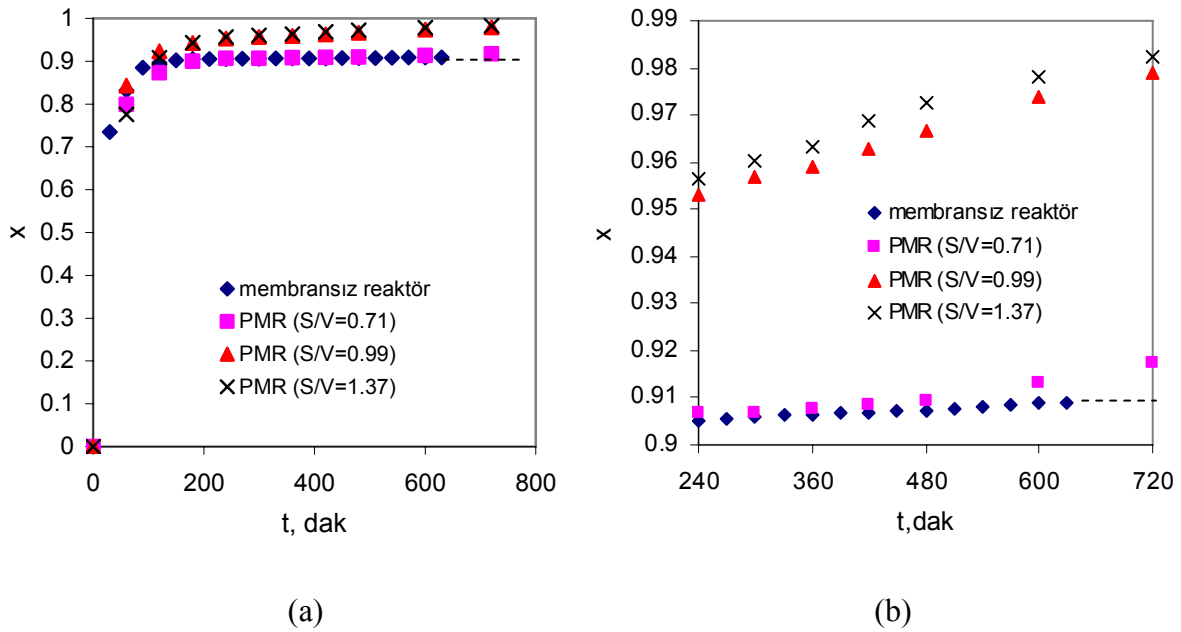
Şekil 5.60'da 60°C'de ve eşit molar koşulda PMR'de Amberlit 15 katalizörü varlığında her bir membran ile elde edilen dönüşümler ile membransız reaktörde elde edilen dönüşümlerin karşılaştırılması görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm Nafyon membranla elde edilmiştir. Nafyonu sırasıyla PDMS ve PVA takip etmektedir. Nafyonun en yüksek dönüşümü sağlamasında katalitik etkisinin rolü vardır. PVA'nın ise akısının çok düşük olması dönüşümlerin membransız kesikli reaktördeki dönüşümlere benzer çıkmasına yol açmıştır.



Şekil 5.60 Eşit molar durumda 60°C'de kesikli membransız reaktör ve Amberlit 15 katalizörü varlığında PMR'de farklı membranlarla elde edilen AAc dönüşümlerinin karşılaştırılması

5.3 Geri Döngülü Pervaporasyon Membran Reaktörde Yapılan Deneyler

Geri döngülü kesikli pervaporasyon membran reaktörde Pervap 2216 membran ile sülfürik asit katalizörü varlığında esterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Pervap 2216 suya karşı seçici bir membran olup, reaksiyonda oluşan suyu seçici olarak geçirerek ayırma sağlamaktadır. Sülfürik asit miktarı 1 g sülfürik asit/100 g Asetik asittir. Pervap 2216 membranın asidik ortama direnci düşük olduğu için etanolün asetik asite oranı (M) yüksek tutulmuş ve M=8 ve 10 koşullarında çalışılmıştır. Geri döngülü kesikli pervaporasyon membran reaktörde farklı hacimlerde (130, 180 ve 250 ml) çalışılarak, membran alanının besleme hacmine oranının (S/V) proses üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler 70°C’de gerçekleştirilmiştir.

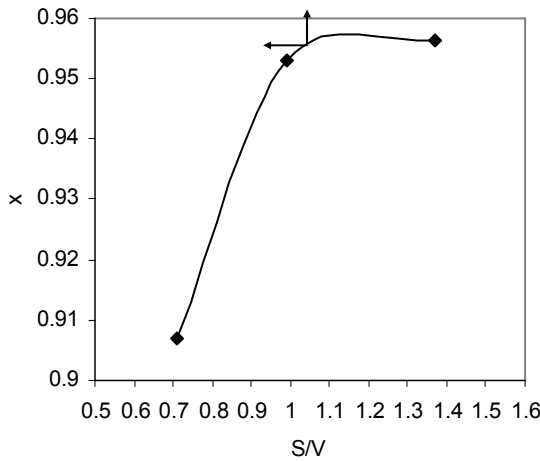


Şekil 5.61 70°C’de M=8 oranında: (a) kesikli membransız reaktör ve farklı S/V oranlarında Pervap 2216 membran ile sülfürik asit katalizörü varlığında geri döngülü PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerin karşılaştırılması, (b) grafikteki ilgili kesitin büyütülerek gösterimi

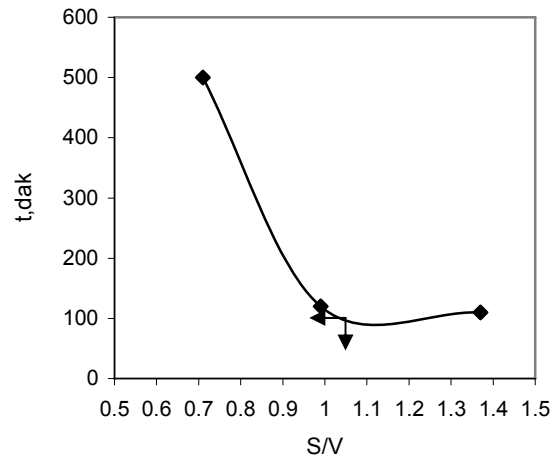
Şekil 5.61’de aynı etanol/asetik oranında (M=8) ancak farklı S/V oranlarında gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında elde edilen dönüşümlerin karşılaştırılması görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, düşük hacim besleme kullanıldığında membran reaktör ile dönüşümler 1’e çok yaklaşmıştır. Kesikli bir reaktörde, suyu daha hızlı ekstrakte etmenin yollarından biri, membran alanının besleme hacmine oranını arttırmaktır. S/V oranındaki bir değişim, direkt olarak esterleşme kinetiğini etkileyen parametreleri değiştirmeden permeasyon akısını arttırmayı sağlar. Şekilde görüldüğü gibi, S/V oranının artması dönüşümü

arttırmıştır. Hacmin azalması ve dolayısıyla S/V oranının artması ile etanol ve asetik asitin estere daha hızlı dönüşümü ve reaktörde daha az suyun birikiminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Suyun reaktörde birikiminin azalması, ester hidrolizinin azalması dolayısıyla da ileri reaksiyonun artmasını sağlamaktadır. S/V'nin 0.71 olduğu durumda membrandan geçiş hızı henüz yavaşken, bu oranın 0.99'a artırılması geçiş hızını arttırmış, dolayısıyla dönüşümü de arttırıcı yönde etkilemiştir. S/V'nin 0.99'dan 1.37'ye çıkarılmasıyla ise dönüşümde çok hafif bir artış olmuştur. Bu da pervaporasyon-reaksiyon sisteminin ekonomik bir şekilde gerçekleştirebilmek için S/V oranının optimum bir değerinin olması gerektiğini göstermektedir. S/V değeri 1'e yaklaştığında membran reaktör performansı üst limitine yaklaşmaktadır.

Optimum S/V değerini saptamak amacıyla iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. Dönüşüm hızının düşmeye başladığı ve dönüşüm eğrilerinin membransız dönüşüm eğrisinin üstüne çıkmaya başladığı ilk nokta olan $t=240$ dakika için her bir S/V değerinde elde edilen dönüşüm değerine karşı S/V grafiği çizilmiştir (Şekil 5.62a). Bu grafikte, eğimin belirgin bir şekilde azalmaya başladığı nokta optimum nokta olarak alınmıştır. Diğer bir yaklaşım için ise her üç S/V değerinde %91 dönüşüme ulaşılması için geçen zamanın S/V değerlerine karşı grafiği çizilmiştir (Şekil 5.62b). Bu grafikte eğimin belirgin biçimde azalmaya başladığı nokta optimum S/V olarak alınabilir. Her iki grafikten elde edilen optimum S/V değeri ortalama 1.05 olarak bulunmuştur.



(a)

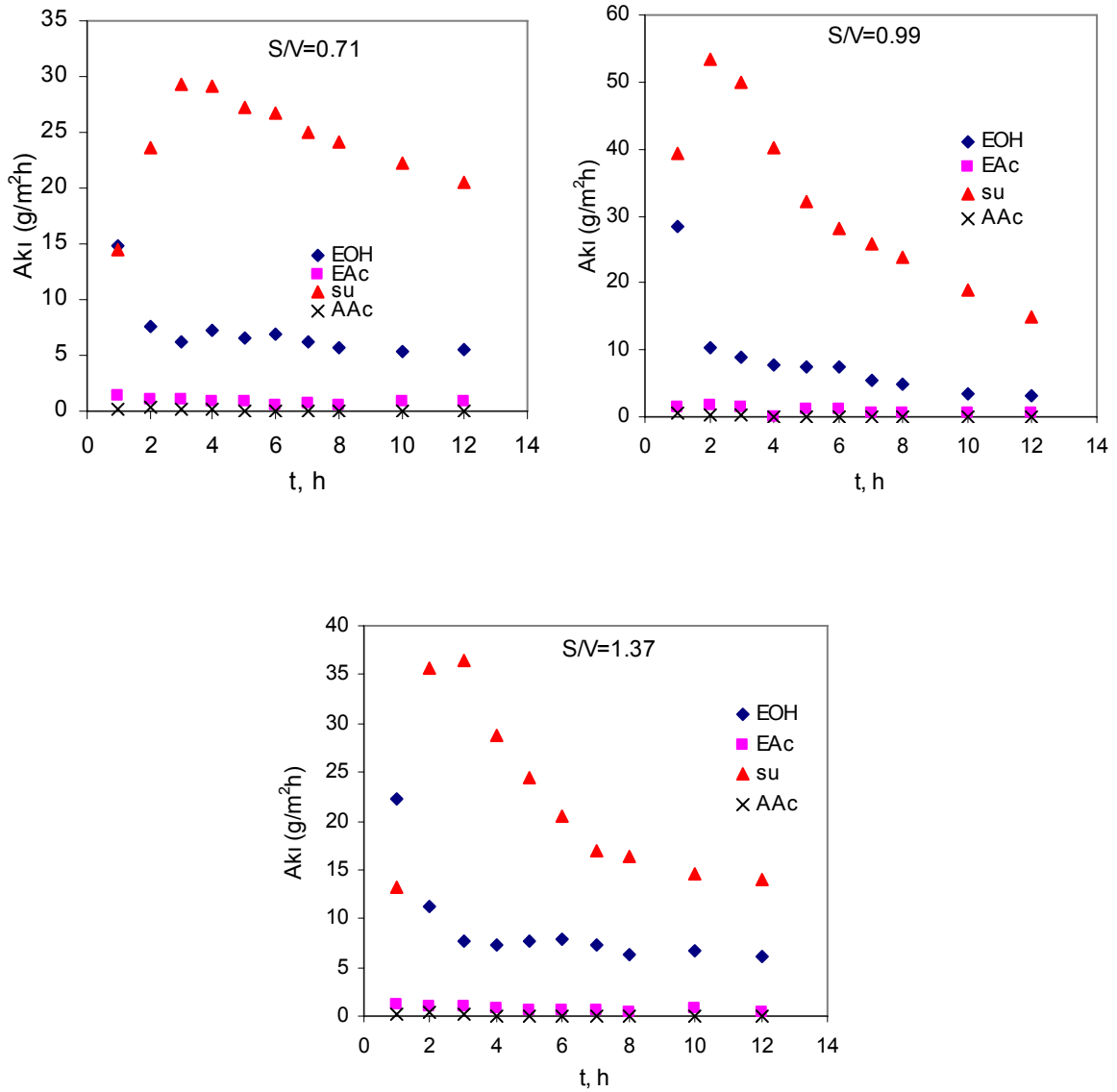


(b)

Şekil 5.62 (a) S/V'nin 240 dakikada elde edilen dönüşümlere etkisi, (b) S/V'nin %91 dönüşüm elde etmek için gerekli zamana etkisi

Şekil 5.63'de farklı S/V oranlarında yapılan deneylerde elde edilen bileşenlerin akıları

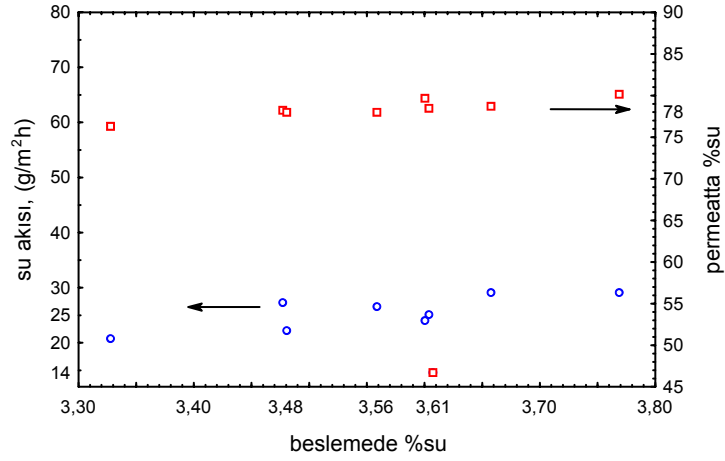
görülmektedir. En yüksek membran akıları suya aittir, membran en fazla suyu daha sonra da etanolü geçirmektedir. S/V'nin 0.99 olduğu durumda su akıları başlangıçta daha yüksektir ve akı daha hızlı düşmektedir. S/V'nin 1.37'ye çıkarıldığı durumda akılar bir miktar daha düşüktür ancak su akılarının düşüş hızı S/V'nin 0.99 olduğu duruma benzer şekilde ilerlemektedir.



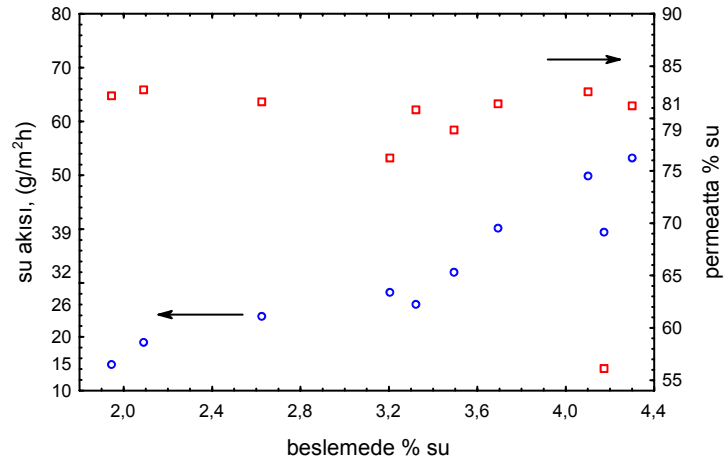
Şekil 5.63 Pervap 2216 membran ile farklı S/V oranlarında M=8 durumunda bileşenlerin akıları

Şekil 5.64, 5.65 ve 5.66'da her bir S/V oranında permeattaki su yüzdesi ve akının, beslemedeki su yüzdesi ile değişimleri görülmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi, her üç durumda da başlangıçtaki besleme derişimi aynı olmasına karşın, çözelti hacminin değişmesi pervaporasyon süresi boyunca membran boyunca su akılarını değiştirmektedir. Hacmin en

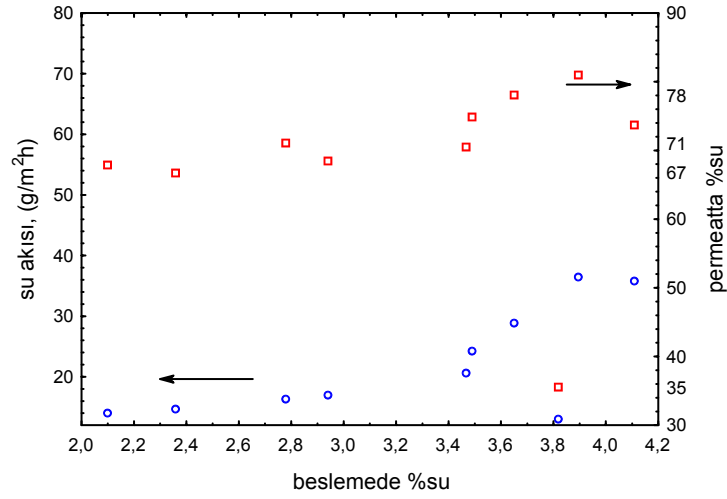
yüksek olduğu $S/V=0.71$ durumunda, beslemedeki su yüzdesi aynı deney süresi sonunda ancak %3 civarına kadar düşebilmiştir. Hacim yüksek olduğunda deney süresi boyunca beslemedeki su yüzdesinin azalması ile akı ve permeattaki su yüzdesinde belirgin değişim olmamıştır. Çünkü beslemedeki su yüzdesi daha yavaş bir şekilde düşmektedir. Besleme hacminin düşmesi ve dolayısıyla S/V 'nin artması ile ise deney süresi sonunda beslemedeki su yüzdesi daha belirgin bir şekilde azalmıştır. Beslemedeki su yüzdesinin azalması ile akının azalışı da daha belirgin hale gelmiştir (Şekil 5.65 ve 5.66).



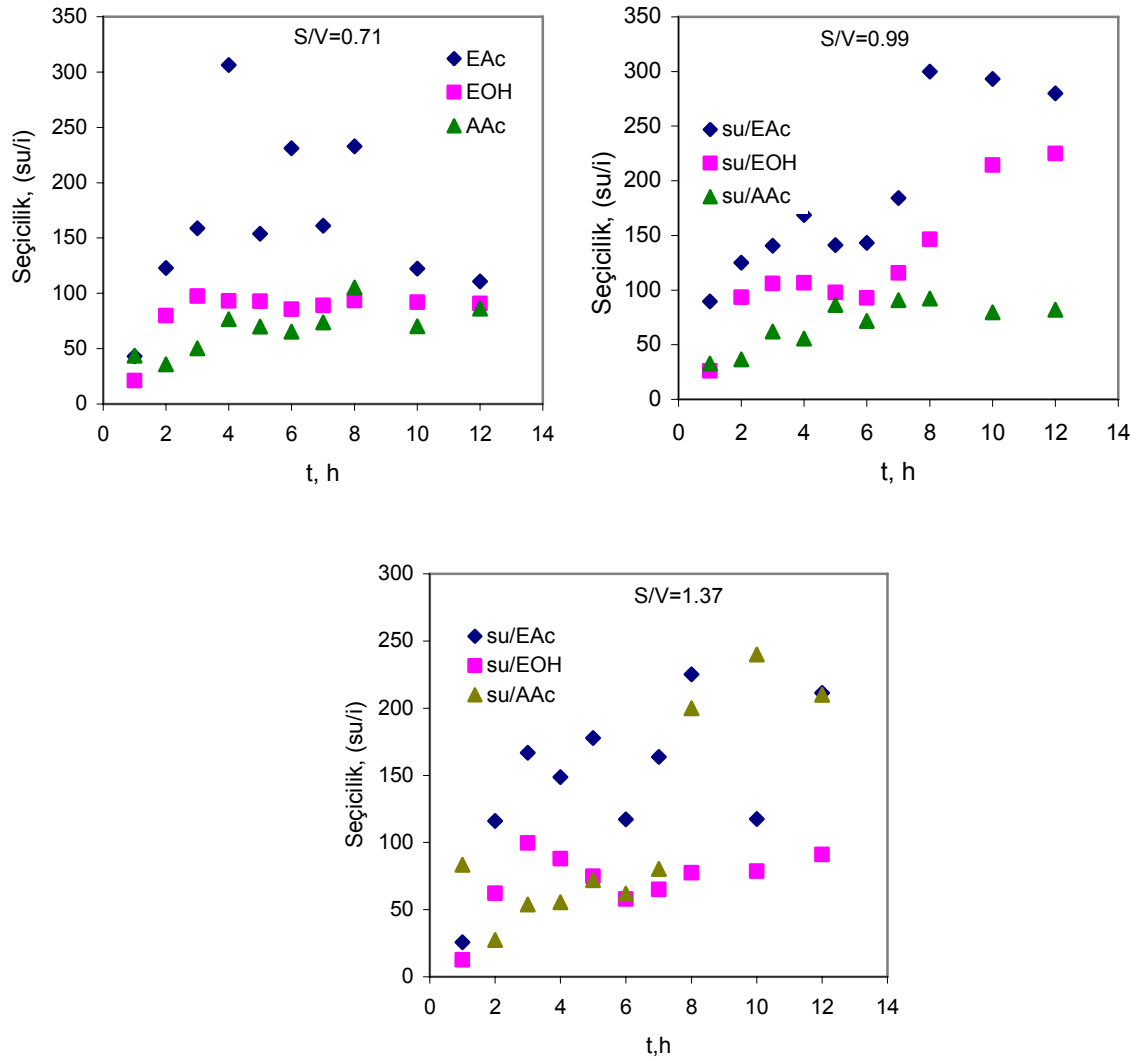
Şekil 5.64 Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=8, S/V=0.71)



Şekil 5.65 Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=8, S/V=0.99)



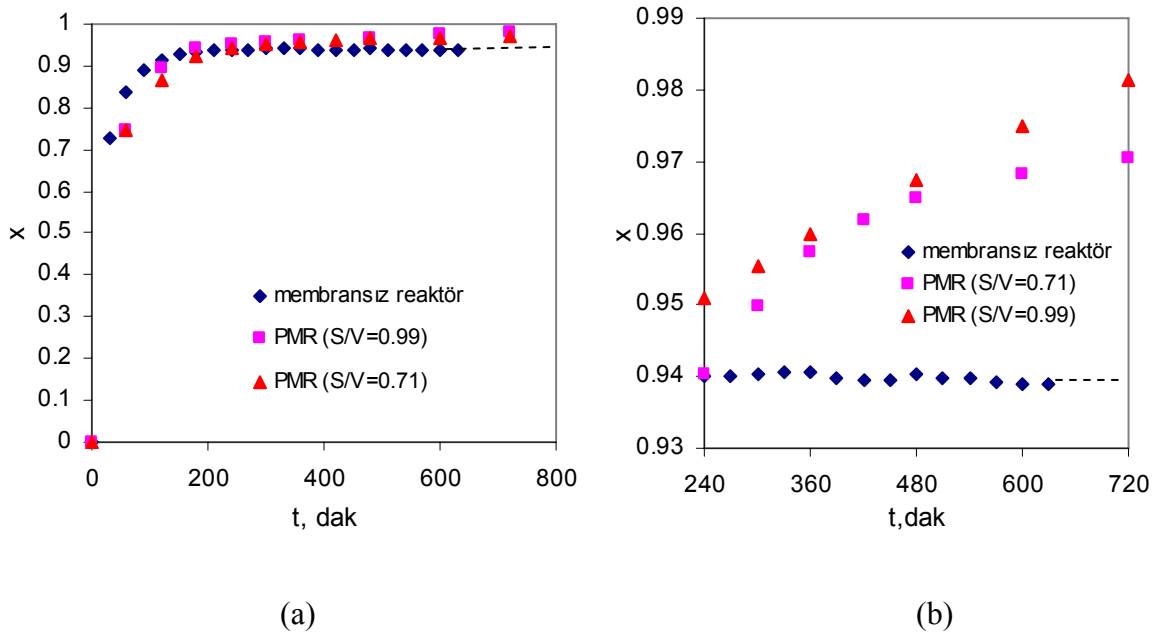
Şekil 5.66 Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=8, S/V=1.37)



Şekil 5.67 Pervap 2216 membranı ile suyun her bileşene karşı olan seçiciliği (M=8)

Şekil 5.67’de her bir hacim için yapılan deneylerde suyun diğer bileşenlere karşı olan seçicilikleri görülmektedir. Seçicilikler, suyun zaman içerisinde beslemede azalması sebebiyle zamanla birlikte artma eğilimindedir. Seçicilik değerleri 300 civarındadır. En yüksek seçicilikler suyun EAc’a karşı olan seçicilikleridir.

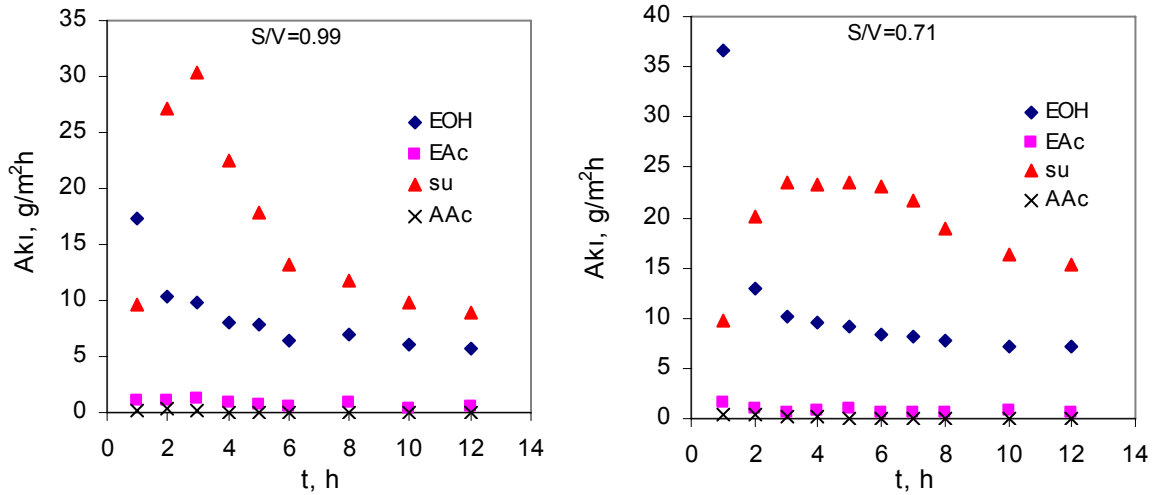
Reaktan oranının $M=10$ olduğu durum için $S/V=0.71$ ve 0.99 koşullarında çalışılmıştır. Şekil 5.68’de her bir S/V oranında elde edilen dönüşümlerin, membransız elde edilen dönüşümlerle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.68 70°C’de $M=10$ oranında: (a) kesikli membransız reaktör ve farklı S/V oranlarında Pervap 2216 membran ile sülfürik asit katalizörü varlığında geri döngülü PMR’de yapılan deneylerde elde edilen AAc dönüşümlerin karşılaştırılması, (b) grafikteki ilgili kesitin büyütülerek gösterimi

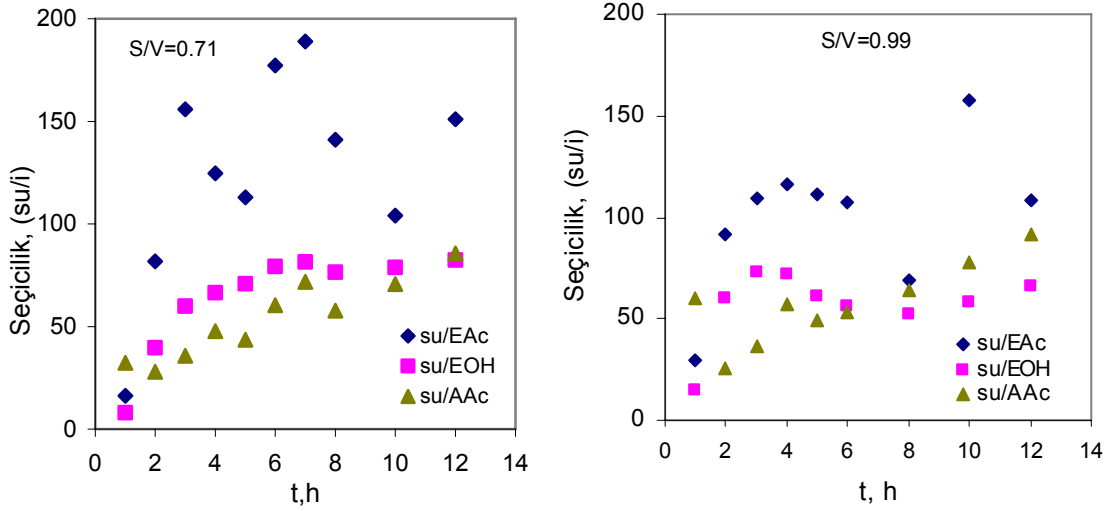
Şekil 5.68’de görüldüğü gibi, $M=10$ oranında yapılan deneylerde S/V oranının 0.71’den 0.99’a artması ile dönüşümlerde artış görülmüştür. Herhangi bir reaksiyon anında, S/V değeri ne kadar büyükse, dönüşüm de o kadar yüksek olacaktır. Çünkü, birim hacim başına membran alanı büyüdükçe, reaktördeki su derişimi daha hızlı azalacaktır. Bu yüzden, membran akısının düşük olduğu durumlarda, membran alanının artırılması ile membranın bu eksikliği kapatılabilir (Feng ve Huang 1996). Bir reaksiyon sisteminde, S/V arttıkça, suyun maksimum derişime ulaşma süresi o kadar kısalmış ve suyun uzaklaşma hızı ise bir o kadar artar. S/V ’nin artması ile birim membran alanı başına düşen hacim azalacağından konsantrasyon polarizasyonu riski de azalır. Şekil 5.68’den görüldüğü gibi dönüşümler 1’e oldukça

yakındır. 12 saatlik deney süresinin sonunda tam dönüşüme yakın dönüşüm elde edilmiştir. İki farklı reaktan oranı karşılaştırıldığında reaktan oranının M=8'den 10'a artırılması ile PMR ile elde edilen dönüşümlerde bir miktar artış olmasına karşın bu artış çok belirgin değildir (Şekil 5.61 ve 5.68). Bu durumda, reaktan oranının M=8'de çalışılması daha ekonomik olacaktır. Şekil 5.69'da M=10 koşulunda gerçekleştirilen deneylere ait akılar görülmektedir.



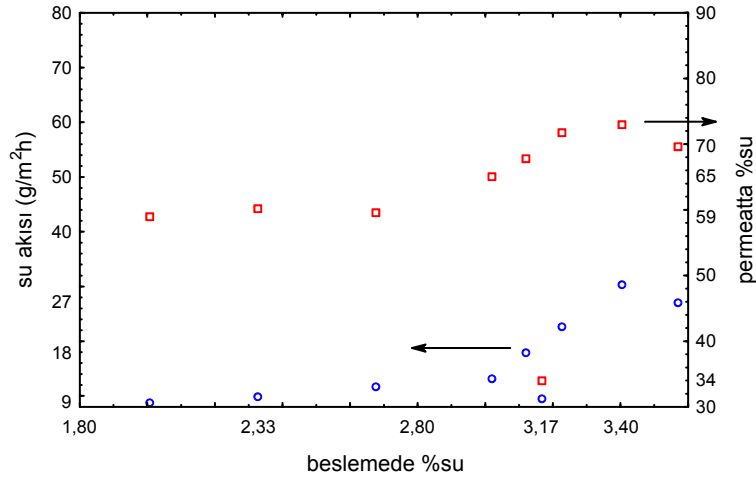
Şekil 5.69 Pervap 2216 membran ile farklı S/V oranlarında M=10 durumunda bileşenlerin akıları

Şekil 5.69'dan görüldüğü gibi S/V'nin 0.99 olduğu durumda hacmin azalması ile suyun maksimum derişimine, dolayısıyla da maksimum akısına ulaşması daha çabuk gerçekleşmiştir. Hacmin artması ile su akısındaki değişim daha yavaştır, çünkü reaktördeki suyun uzaklaşma hızı daha yavaş gerçekleşmektedir. Şekil 5.70'de suyun diğer bileşenlere karşı olan seçicilikleri görülmektedir. Şekil 5.70'de görüldüğü gibi, hacmin artmasıyla seçiciliklerde bir miktar düşüş olmuştur. Bu da, hacmin artması ile konsantrasyon polarizasyonunun olabileceğine işaret etmektedir. Suyun etil asetatı karşı olan seçicilikleri en yüksek seçicilikler olup, 200 civarındadır.

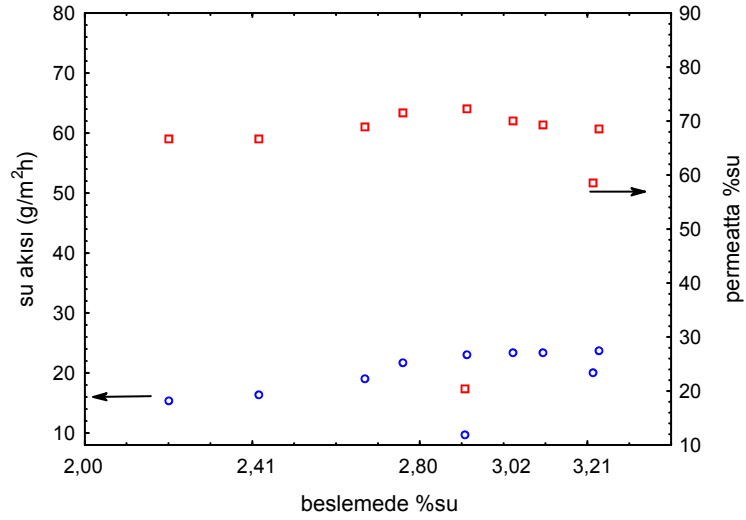


Şekil 5.70 Pervap 2216 membran ile suyun her bileşene karşı olan seçiciliği (M=10)

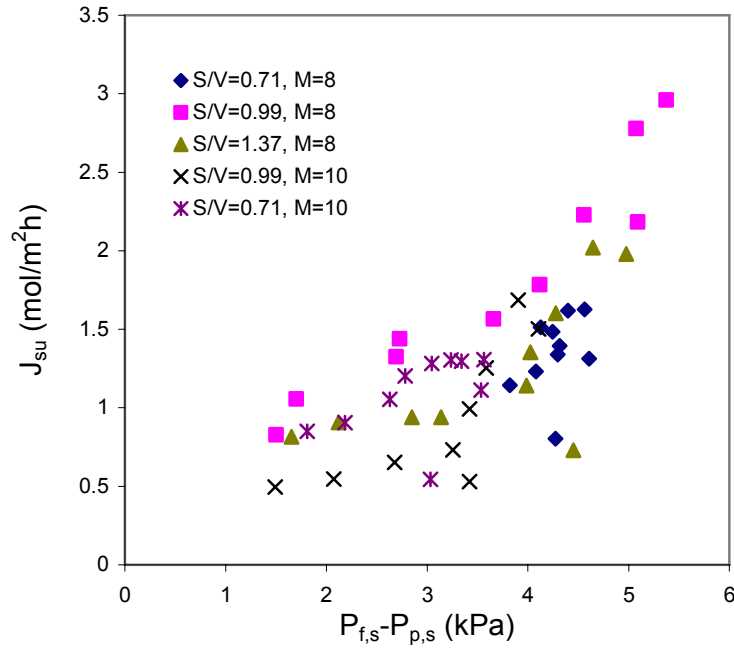
Şekil 5.71 ve 5.72’de her bir S/V oranında permeattaki su yüzdesi ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi görülmektedir. Hacmin düşmesiyle, su daha hızlı bir şekilde maksimum derişimine ulaşmıştır. Bu yüzden akılar, başlangıçta düşük hacimli durumda daha yüksektir. Daha sonra su derişimi maksimuma ulaştığında su akısı düşmeye başlamıştır. Hacim arttığında ise, su geçişi daha yavaş gerçekleştiğinden su akısında belirgin bir azalma görülememektedir. Besleme derişimine bağlı olarak, permeattaki su yüzdesi de değişmektedir. Beslemede su yüzdesi arttıkça permeattaki su miktarı da artmaktadır.



Şekil 5.71 Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=10, S/V=0.99)



Şekil 5.72 Permeatta su yüzdesinin ve su akısının beslemedeki su yüzdesine göre değişimi (M=10, S/V=0.71)



Şekil 5.73 Suyun Pervap 2216 membranı boyunca kısmi basınç farkının su akısı ile ilişkisi

Şekil 5.73'de tüm koşullarda yapılan deneylerde suyun membrandan geçişi için sürücü kuvvet olan membran boyunca kısmi basınç farkına karşılık su akısının ilişkisi gösterilmektedir. Kısmi basınç farkı, Wijmans ve Baker'in (1995) önerdiği çözünme difüzyon eşitliği ile hesaplanmış ve hesaplanması Ek 5'de gösterilmiştir. Çözünme difüzyon modeline uygun

olarak, kısmi basınç farkı arttıkça membranın seçici olarak geçirdiği suyun akısı da artma eğilimindedir. Belli bir basınç değerine bakıldığında, besleme hacminin düşük olduğu durumda daha yüksek su akısı elde edildiği görülmektedir. Bu da, yüksek besleme hacimlerinde konsantrasyon polarizasyonunun gerçekleşmiş olabileceğine işaret etmektedir.

6. MODELLEME ÇALIŞMALARI

Pervaporasyon membran yardımlı kesikli reaktörde gerçekleşen esterleşme reaksiyonu şematik olarak şu şekilde gösterilebilir;



Burada, A ; asetik asit, B etil alkol, E etil asetat ve H suyu temsil etmektedir.

Asetik asitin dönüşüm hızı şu şekilde yazılır:

$$r_A = -k_1 c_A c_B + k_2 c_E c_H \quad (6.2)$$

Membranın proses sırasında bir miktar AAc'ı geçirdiği göz önünde bulundurulursa reaktördeki AAc dengesi şu şekli alır:

$$r_A V = S J_A + \frac{d(V c_A)}{dt} \quad (6.3)$$

Burada S membran alanı, V hacim, J akıdır. Membran boyunca bir bileşenin akısı o bileşenin besleme karışımındaki derişimine bağlıdır. Akının derişimle doğrusal olarak değıştiği varsayımı yapılırsa akı şu şekilde yazılabilir:

$$J_A = K_{p,A} c_A \quad (6.4)$$

Burada K_p , akı ile derişim arasındaki doğrusal ilişkiyi ifade eden bir sabittir. Hacmin sabit kaldığı varsayımı yapılırsa (6.2), (6.3) ve (6.4) denklemlerinin birleştirilmesi ile reaktördeki AAc'ın derişim değışimi şu şekilde yazılır (Tanaka vd, 2001):

$$\frac{dc_A}{dt} = -(k_1 c_A c_B - k_2 c_E c_H) - \frac{S}{V} J_A \quad (6.5)$$

Buna göre benzer şekilde reaktördeki herhangi bir i bileşenin derişim değışimi şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{dc_i}{dt} = \pm(k_1 c_A c_B - k_2 c_E c_H) - \frac{S}{V} J_i \quad (6.6)$$

Reaktördeki i bileşenin derişimi, c_{i0} başlangıç derişimi olmak üzere reaksiyonla oluşum ya da tüketim ve pervaporasyonla uzaklaşma gözönüne alınarak şu şekilde ifade edilebilir

(Domingues vd, 1999):

$$c_i = c_{i0} \pm \text{reaksiyon} - \text{pervaporasyon} \quad (6.7)$$

Reaksiyonda limit reaktan asetik asittir. Bu durumda bileşenlerin derişimleri asetik asit derişimi ve dönüşüm cinsinden yazılabilir. Her bir bileşenin derişimi AAc derişimi ve dönüşüm cinsinden şöyle yazılır:

$$c_{\text{EOH}} = c_{A0}(M - x) - \int \frac{S}{V} J_{\text{EOH}} dt \quad (6.8)$$

$$c_{\text{EAc}} = c_{A0}x - \int \frac{S}{V} J_{\text{EAc}} dt \quad (6.9)$$

$$c_{\text{su}} = c_{A0}x - \int \frac{S}{V} J_{\text{su}} dt \quad (6.10)$$

Burada M, etanol derişiminin asetik asit derişimine oranıdır. (6.8), (6.9) ve (6.10) denklemleri, akı terimleri derişim cinsinden yazılarak düzenlenirse reaktördeki her bir bileşenin derişimi aşağıdaki gibi yazılır:

$$c_{\text{EOH}} = \frac{c_{A0} \cdot (M - x)}{1 + \int \frac{S \cdot K_{p,\text{EOH}}}{V} dt} \quad (6.11)$$

$$c_{\text{EAc}} = \frac{c_{A0} \cdot x}{1 + \int \frac{S \cdot K_{p,\text{EAc}}}{V} dt} \quad (6.12)$$

$$c_{\text{su}} = \frac{c_{A0} \cdot x}{1 + \int \frac{S \cdot K_{p,\text{su}}}{V} dt} \quad (6.13)$$

(6.11), (6.12) ve (6.13) denklemleri (6.5) denkleminde yerine konur ve x cinsinden düzenlenirse (6.14) denklemi elde edilir. Bu denklem çözüldüğünde zamana bağlı olarak x'ler elde edilebilir.

$$\int \left[\frac{k_1 c_{A0}}{1 + j \frac{S \cdot K_{p,EOH}}{V} dt} - \frac{k_2 c_{A0}}{\left(1 + j \frac{S \cdot K_{p,EAc}}{V} dt\right) \left(1 + j \frac{S \cdot K_{p,su}}{V} dt\right)} \right] x^2 + \left[\frac{k_1 c_{A0} (-M-1)}{1 + j \frac{S \cdot K_{p,EOH}}{V} dt} - \frac{S \cdot K_{p,A}}{V} \right] x + \left[\frac{k_1 c_{A0} M}{1 + j \frac{S \cdot K_{p,EOH}}{V} dt} + \frac{S \cdot K_{p,A}}{V} \right] = \int dt \quad (6.14)$$

6.1 Kabul Edilen Kinetik Model

Bu çalışmada reaksiyon kinetiğinin analizinde katalizörün reaksiyon hızına olan etkisi hesabın içine katılarak ikinci derece tersinir model alınmıştır. Katalizörlü bir homojen sistemde reaksiyon (6.15) denklemi ile gösterilirse, reaksiyon hızı (6.16) denklemi şeklinde yazılabilir:



$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_k c_k)(c_A c_B - \frac{c_E c_H}{K_d}) \quad (6.16)$$

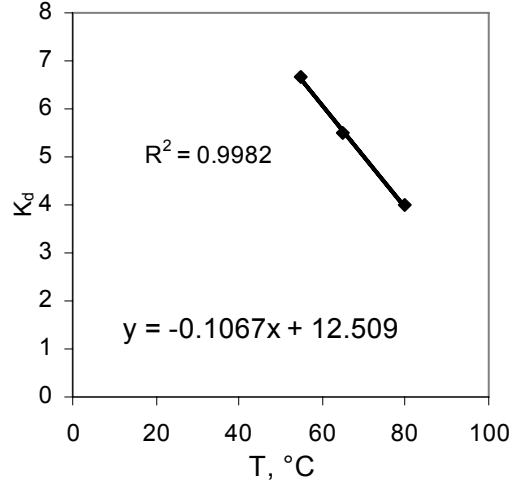
Homojen katalizör modeline göre reaksiyon aynı zamanda katalizörsüz de gerçekleşmektedir ve katalizörlü reaksiyonun hızı katalizör derişimi ile orantılıdır. Böylece toplam hız yukardaki (6.16) denklemi ile yazılır. Eğer $(k_1 + k_k c_k)$ terimi için toplam bir hız sabiti olarak direkt olarak gözlemlenen hız sabiti (k_g) kullanılırsa denklem şu hale gelir:

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_g)(c_A c_B - \frac{c_E c_H}{K_d}) \quad (6.17)$$

Burada K_d , denge sabitidir. k_g ve K_d değerleri bilinirse x ve t arasındaki ilişki yukarıdaki denklem ile saptanabilir.

6.2 Denge Sabitinin Hesabı

Asetik asitin etanol ile verdiği esterleşme reaksiyonunun denge sabitleri K_d , kaynaklarda 55 ve 65°C'de sırasıyla 6.68 ve 5.51 olarak saptanmıştır (Hangx vd, 2001). 80°C'de ise denge sabiti Kırbaşlar vd (2001) tarafından $K_d=4$ olarak verilmiştir. Bu üç denge sabiti değerlerinin sıcaklığa bağlı grafiği çizilerek, elde edilen doğrunun denkleminde 50, 60 ve 70°C'lerdeki denge sabitleri bulunmuştur.



Şekil 6.1 Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi

Doğru denkleminde bulunan K_d değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir

Çizelge 6.1 Denge sabitleri

T(°C)	K_d
50	7.174
60	6.107
70	5.040

6.3 Gözlemlenen Hız Sabiti Hesabı (k_g)

Gözlemlenen hız sabiti diferansiyel yöntemle hesaplanmıştır. Kinetik ifade diferansiyel metodla şu şekilde yazılabilir (Dominguez vd, 1999):

$$\frac{1}{c_{A0} \cdot x_A^2} \frac{dx_A}{dt} = k_g \frac{(1 - x_A)(M - x_A)}{x_A^2} - k_{2g} \quad (6.18)$$

(6.18) denklemi şu şekilde ifade edilebilir:

$$Y = k_g Z - k_{2g} \quad (6.19)$$

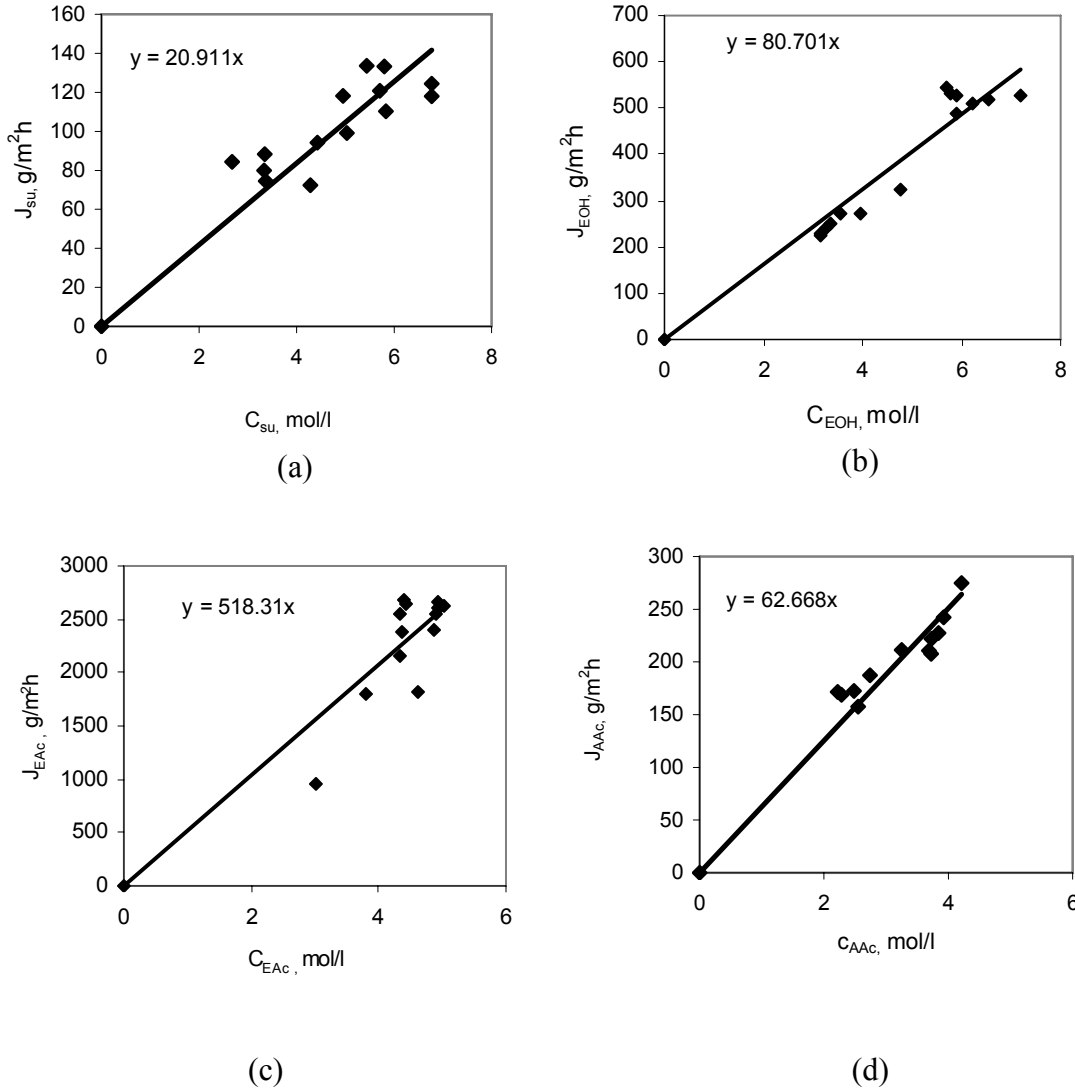
Deneysel olarak saptanan t 'ye bağlı x değerleri (6.19) denklemi şeklinde ifade edilen (6.18)'de yerine konarak bir grafik çizilir ve eğimden k_g hesaplanır. Bu şekilde hesaplanan k_g değerleri Çizelge 6.2’de verilmiştir. k_g değerleri sülfürik asit katalizörü varlığında yapılan deneyler için hesaplanmıştır.

Çizelge 6.2 Gözlemlenen kinetik hız sabiti değerleri

T(°C)	k_g (l/mol dak)
50	0.0009
60	0.0020
70	0.0028

6.4 Akı-Derişim Korelasyonu

Derişim ile akının doğru orantılı olduğu varsayılmıştır. Buna göre akı (6.4) denklemi ile ifade edilebilir. Burada K_p , akı ile derişim arasındaki ilişkiyi ifade eden bir parametredir ve akı ile derişim arasında çizilen grafikten eğimin bulunmasıyla hesaplanır. Şekil 6.2’de 50°C’de sülfürik asit katalizörü varlığında yapılan deneylerde elde edilen verilerle çizilen akı-derişim grafikleri örnek olarak gösterilmektedir.



Şekil 6.2 50°C’de her bir bileşenin akı-derişim ilişkisi: (a) su, (b) EOH, (c) EAc, (d) AAc

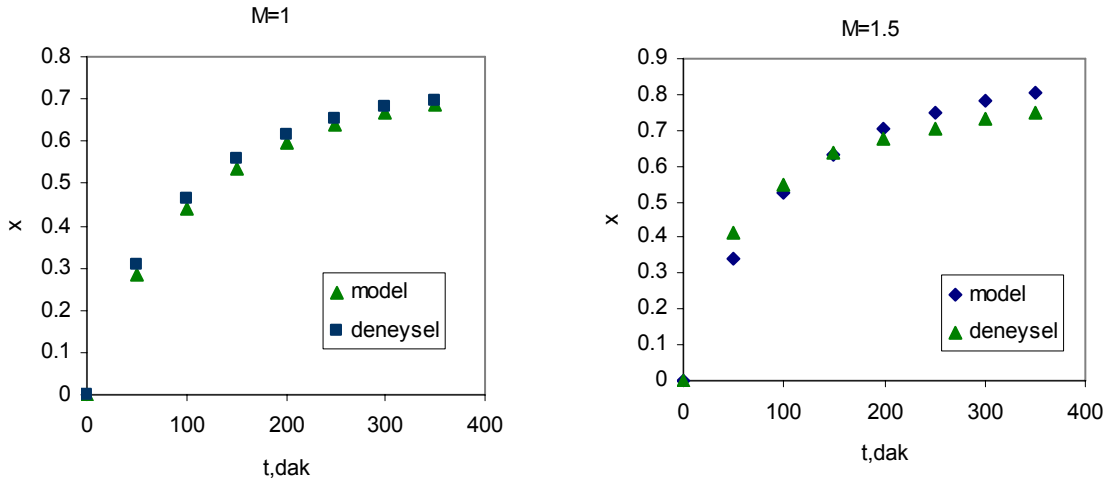
Çizelge 6.3’de tüm sıcaklıklarda hesaplanan K_p değerleri verilmektedir.

Çizelge 6.3 Bileşenlerin K_p değerleri

$K_{p,i}$ (g.l/m ² h mol)	50°C	60°C	70°C
$K_{p,su}$	20.91	27.33	37.79
$K_{p,EOH}$	80.70	111.48	147.24
$K_{p,EAc}$	518.31	678.37	851.93
$K_{p,AAc}$	62.67	75.65	91.56

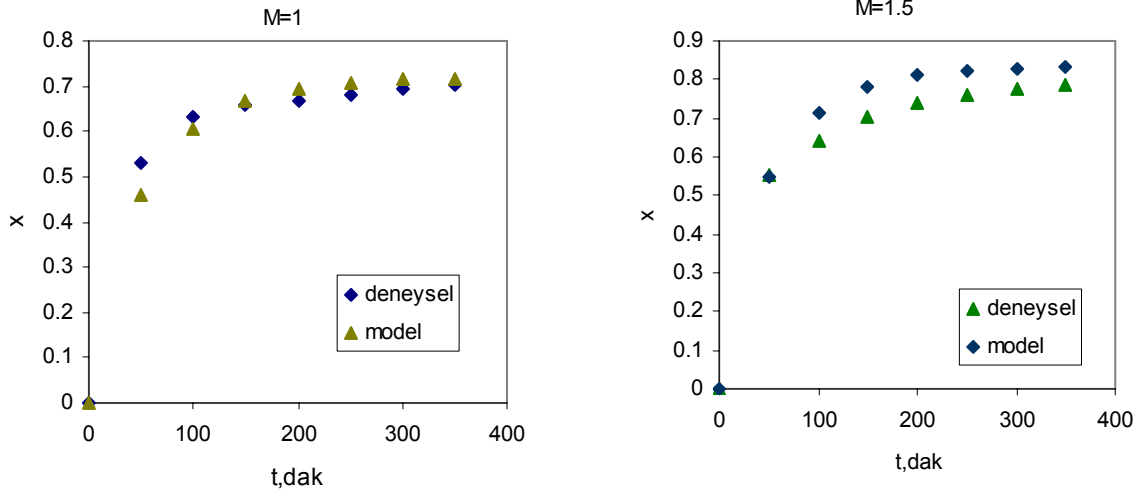
6.5 Deneysel ve Model Verilerinin Karşılaştırılması

(6.14) denklemi $t=0$, $x=0$ sınır koşulları kullanılarak sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneyler için çözülmüş ve sonuçların hesaplanması MathCAD programında gerçekleştirilmiştir (Ek 4). Böylece zamana bağlı olarak x değerleri elde edilmiştir. Şekil 6.3, 6.4 ve 6.5’de sırasıyla 50, 60 ve 70°C’de deneysel verilerle model verilerinin karşılaştırılması görülmektedir.



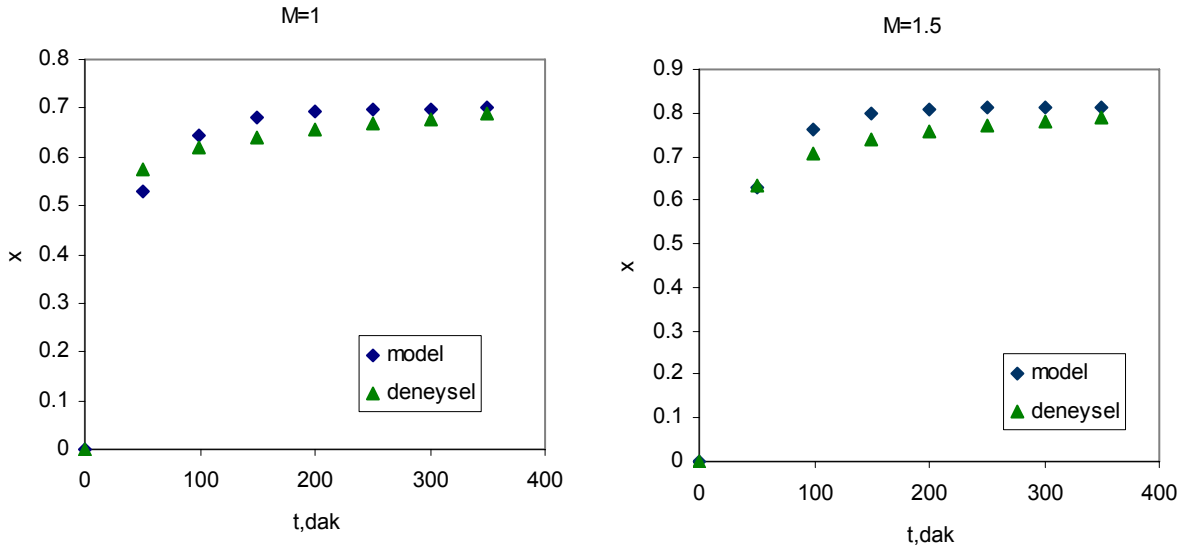
Şekil 6.3 50°C’de M=1 ve 1.5 durumlarında yapılan deneyler için model ve deney verilerinin karşılaştırılması

Şekil 6.3’den görüldüğü gibi 50°C için model verileri ve deneysel veriler uyum içindedir. Hata eşit molar durumda daha düşükken (% 4), M=1.5 durumunda bir miktar artmıştır. M=1.5 durumunda hata % 7 civarındadır. Bu da kabul edilebilir sınırlar içindedir.



Şekil 6.4 60°C'de M=1 ve 1.5 durumlarında yapılan deneyler için model ve deney verilerinin karşılaştırılması

Şekil 6.4'de 60°C için model ve deney verilerinin karşılaştırılması görülmektedir. 60°C'de eşit molar durum için model iyi sonuç verirken, M=1.5 durumu için hata payı yüksektir. 60°C için model eşit molar durumda kullanılabilir.



Şekil 6.5 70°C'de M=1 ve 1.5 durumlarında yapılan deneyler için model ve deney verilerinin karşılaştırılması

Şekil 6.5'de 70°C için model ve deney verilerinin karşılaştırılması görülmektedir. Genel olarak model ve deney verileri uyum halindedir. M=1.5 için hata maksimum % 8'e çıkarken,

M=1 için hata en fazla %6'ya ulaşmaktadır.

Genel olarak bakıldığında model verileri deneysel verilerle uyum halinde olup, hata ortalama %7 civarındadır. Model, eşit molar durum için daha iyi sonuçlar vermektedir.

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Etanol ve asetik asitin, etil asetat ve su oluşturmak üzere girdiği esterleşme reaksiyonu çeşitli çalışma şartlarında membransız kesikli reaktör sisteminde ve iki farklı pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilmiş, böylece membranlı ve membransız elde edilen dönüşümler karşılaştırılarak pervaporasyon membran reaktörün etkinliği ortaya konmuştur. Deneyle, ürün olarak oluşan etil asetatı veya suyu uzaklaştırmaya yönelik olmak üzere iki farklı prensibe göre gerçekleştirilmiştir

Reaksiyonda ürün olarak oluşan etil asetatı uzaklaştırmak üzere laboratuvarımızda hazırlanan PDMS membran ile farklı sıcaklık ve reaktan oranlarında Amberlit 15, sülfürik asit ve Nafyon Sac-13 katalizörleri varlığında geri döngüsüz reaktörde PMR deneyleri yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yapılan tüm çalışmalar 50, 60, 70°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Membranlar zarar görebileceği için daha yüksek sıcaklıklarda çalışılmamıştır.

Amberlit 15 katalizörü varlığında 50, 60 ve 70°C'lerde etanolün asetik asite oranı olan M'nin 1 ve 1.5 olduğu durumlarda PMR deneyleri yapılmıştır. Reaktan oranının artması ile dönüşümlerin arttığı görülmüştür. Denge reaksiyonlarında reaktanlardan birisinin fazlasının kullanımı genel olarak dengeyi ürünler yönünde kaydırmaktadır. Bu durum, PMR'de dönüşümün artmasına yol açmıştır. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde 60 ve 70°C'lerde yapılan deneylerdeki dönüşüm artışlarının 50°C'de olan dönüşüm artışından daha belirgin olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça PDMS'in daha fazla bileşen çözerek şişmesi ve çapraz bağ zincirlerinin gevşemesi ve de bileşenlerin difüzyon hızlarının artması sonucu bileşenlerin akıları artmaktadır. Membranın seçici olarak geçirdiği EAc'ın akısının artması da dönüşümü arttırmaktadır. 60 ve 70°C'lerde PMR'de gerçekleştirilen reaksiyonun membransız ortamda gerçekleştirilen reaksiyona göre dönüşüm artışı deney süresinin sonunda yaklaşık ortalama %10 civarındadır. 50°C'de ise membranlı ve membransız olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen dönüşüm eğrileri birbirine oldukça yakın olup deney süresinin sonuna doğru birbirlerinden biraz ayrılmaktadır. 50°C'de, hem reaksiyonun daha yavaş gerçekleşerek diğer sıcaklıklarda yapılan deneylere oranla daha az EAc üretilmesi, hem de sıcaklığın azalmasıyla membranın geçirgenliğini düşürmesi sonucu akılar ve bunun sonucunda da dönüşümler düşmektedir. Bu da, PMR'de yapılan deneyler için 60 ve 70°C sıcaklıkları daha uygun hale getirmektedir. Amberlit 15 ile yapılan deneylerde farklı sıcaklıklarda F faktörü ortalama 1.5-2.3 aralığındadır ve artma eğilimindedir. F'nin, çok yüksek olmamakla beraber artma eğiliminde olması sonucu dönüşümün ileriki zamanlarda denge dönüşümünü aşabileceği öngörülmektedir.

Sülfürik asit katalizörü ile PMR'de 60 ve 70°C'lerde yapılan deneylerde deney süresi sonunda dönüşümlerdeki artış yaklaşık %8 civarına ulaşmıştır. 50°C'de ise dönüşümler arasındaki fark biraz daha düşüktür. Amberlit 15 katalizöründe olduğu gibi her sıcaklıkta reaktan oranının 1'den 1.5'a çıkarılmasıyla elde edilen dönüşümlerde artış olmuştur. Sülfürik asit katalizörü ile reaksiyon Amberlit 15'e göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu yüzden, Amberlit 15 ile yapılan deneylerle karşılaştırıldığında aynı zaman aralıklarında sülfürik asit ile ortamda daha fazla üretilmiş olan EAc bulunmaktadır. Bu da, akıların Amberlit 15'e göre daha yüksek çıkmasını sağlamaktadır. Sülfürik asit ile elde edilen F'ler Amberlit 15 ile elde edilen F'lerden yüksek olup 50°C için 2 civarında iken, 60 ve 70°C'ler için 5-8 aralığındadır ve artma eğilimindedir. Bu da, sülfürik asit ile denge dönüşümünün aşılabileceğini göstermekte olup, dönüşümün Amberlit 15'ten daha kısa bir sürede 1'e yaklaşılabileceğini işaret etmektedir. Sülfürik asit genel olarak Amberlit 15'den daha iyi sonuçlar vermekle beraber, Amberlit 15'in sülfürik asite göre ortamdaki daha kolay ayrılabilme avantajı vardır.

Nafyon Sac-13 katalizörünün asiditesi Amberlit 15 ve sülfürik asite göre oldukça düşük kalmaktadır. Bunun sonucu olarak, bu katalizör daha düşük bir etkinlik göstermekte ve reaksiyon diğer katalizörlere oranla çok daha yavaş gerçekleşmektedir. Reaksiyonun yavaş gerçekleşmesi, ortamda dönüşmemiş AAc ve EOH miktarlarının fazla, EAc miktarının ise az bulunmasına yol açmaktadır. Eşit molar durumda PMR'de elde edilen dönüşümler membransız elde edilen dönüşümlere göre bir miktar artmıştır ancak dönüşümler oldukça düşüktür. M=1.5 koşulunda ise membrandan çok fazla reaktanın geçmesi sonucu PMR'de elde edilen dönüşümler membransız ortamda elde edilen dönüşümlerden daha düşüktür. Nafyon Sac-13 ile çalışılan katalizör miktarlarında yapılan deneylerde özellikle M=1.5 durumunda PMR'de verimli sonuçlar elde edilememiştir. Daha yüksek dönüşümler elde edilebilmesi ve PMR'de dönüşümlerde artış sağlanabilmesi için daha yüksek miktarlarda Nafyon Sac-13 katalizörü kullanılması gerekmektedir. Ancak bu katalizör çok pahalı olduğu için bu çalışmada yüksek miktarlar kullanılmamıştır.

Reaksiyonda ürün olarak oluşan suyu uzaklaştırmak üzere Nafyon 117 ve PVA membranları ile 60°C'de Amberlit 15 katalizörü varlığında geri döngüsüz reaktörde PMR deneyleri yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Nafyon 117 membran ile 60°C'de eşit molar durumda PMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda PMR'de elde edilen dönüşüm ile membransız reaktörde elde edilen dönüşüm farkının PDMS membrana göre daha yüksek olduğu ve elde edilen yüksek dönüşümler ile iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Nafyonun katalitik etkisi sayesinde dönüşümler PDMS'e göre daha fazla

artmıştır. Ancak elde edilen permeat bileşiminde su ve etanol yüzdesi yüksek olduğu için bu membranın dönüşüm arttırıcı katalitik etkisinin ayırma karakteristiğinin önüne geçtiği görülmüştür. Burada ürün permeat yerine besleme olarak ele alınmalıdır.

Laboratuvarımızda hazırlanan PVA membran ile reaksiyonda oluşan suyu uzaklaştırmaya yönelik 60°C'de PMR'de reaksiyon gerçekleştirilmiş ancak dönüşümlerde herhangi bir artış görülmemiştir. PVA membranın su akısının kullanılan membran modülü için düşük olması dönüşümlerde herhangi bir artışın gerçekleşmemesine yol açmıştır. PVA, PDMS ve Nafyon membranlar ile elde edilen dönüşümler karşılaştırıldığında dönüşümler şu sırayı takip etmektedir: Nafyon>PDMS>PVA.

Pervap 2216 membran ile geri döngülü membran reaktörde 70°C'de M=8 ve M=10 oranlarında sülfürik asit katalizörü varlığında ürün olarak oluşan suyu uzaklaştırmaya yönelik PMR deneyleri yapılmıştır. Yapılan PMR deneylerinde dönüşümün neredeyse 1 olduğu görülmüştür (≈ 0.99). Pervap 2216'nın su akısı oldukça düşüktür ($< 100 \text{ g/m}^2\text{h}$) ancak birim besleme çözeltisi başına düşen membran alanının arttırılması prensibinden yola çıkılarak S/V oranının arttırılması ile dönüşümlerin neredeyse 1'e ulaşabilmesi sağlanmıştır. Farklı S/V oranlarında çalışılarak, bu oranının bir PMR prosesi üzerindeki etkisi incelenmiş ve akının düşük olduğu bir proseste membranın bu özelliğinin S/V oranının arttırılması ile telafi edilebileceği ortaya konmuştur. Ancak, her ne kadar S/V oranının artması ile dönüşümler her zaman artsa da, S/V oranının arttırılması ile dönüşümlerdeki artışların giderek azaldığı göz önünde bulundurulursa, besleme hacmini çok fazla düşürmek ekonomik olmayacaktır. Bu nedenle, bir PMR prosesi tasarlanırken optimum S/V oranının saptanması gerektiği öngörülmüş, yapılan çalışmada ise çalışılan geri döngülü reaktör için bu oran 1.05 cm^{-1} olarak belirlenmiştir.

Kesikli bir PMR prosesinde S/V (membran alanı/hacim) performansı etkileyen önemli bir orandır ve benzer akıya sahip membranların kullanıldığı iki PMR prosesi karşılaştırılırken bu oran göz önünde bulundurularak karşılaştırılmalıdır. Bu çalışmada PDMS, PVA ve Nafyon membranları ile kullanılan geri döngüsüz PMR sisteminde ise S/V oranı 0.1325 cm^{-1} 'dir ve kaynaklardaki çalışmalarla karşılaştırıldığında göreceli olarak düşük bir değerdir. Buna karşın, dönüşümlerde 350 dakikalık deney süresi sonunda ortalama %9-10 civarında bir dönüşüm artışı gerçekleştirilmiştir, bu da PDMS membranın akısının yüksek olması sayesinde gerçekleşmiştir. Özellikle akısı düşük olan membranlarla çalışıldığında S/V oranının yüksek tutulması gerekmektedir. Geri döngüsüz reaktörde PVA membran ile dönüşümlerin arttırılması mümkün olmamıştır ancak aynı membran ile daha yüksek alanlı bir

membran modulünde çalışılması ile dönüşümlerin arttırılabileceği öngörülmekte ve bu membranın kullanıldığı bir sistemde S/V oranının arttırılması önerilmektedir. Bu da, geri döngüsüz reaktör için etkin membran alanını arttırmakla gerçekleşebilir. Bunun için burada membrana destek amacıyla kullanılan delikli levha yerine sinter destek tabakası kullanılması önerilebilir. Aynı zamanda, membran kalınlığı da toplanan ürün miktarını etkileyeceğinden kalınlık PMR prosesinde önemli bir parametredir. Daha ince membranlarla çalışmak, dönüşümü arttırıcı yönde etkileyecektir. Bu çalışmada kullanılan PDMS membran 200 µm'dir. Daha düşük PDMS kalınlıklarında yapılan çalışmalarda membranın deformasyonu ile ilgili sorunlar yaşandığından membran kalınlığı 200 µm olarak seçilmiştir. Membranın destek tabakası amaçlı kullanılan dokusuz kumaşlarla (nonwoven fabric) birlikte kullanımı ile daha düşük kalınlıklarda çalışılabilmesi ve bunun sonucunda toplanan ürün miktarının arttırılarak dönüşümü arttırma yoluna gidilmesinin mümkün olabileceği öngörülmekte ve önerilmektedir.

Sülfürik asit katalizörü varlığında PDMS membran kullanılarak etil asetatı uzaklaştırmaya yönelik yapılan PMR deneyleri için homojen fazlı katalizör kinetiği esas alınarak bir model önerilmiştir. Önerilen modelde hesaplanan dönüşümler ile deneysel çalışmalarda elde edilen dönüşümler uyum içerisindedir. Hata payı tüm sıcaklıklar için ortalama %7 civarındadır ve bu da kabul edilebilir bir hata oranıdır. Model özellikle 50°C için en iyi sonuçları vermiştir. Genel olarak model eşit molar durumda $M=1.5$ durumundan daha iyi sonuçlar vermektedir.

Bu çalışmada esterleşme reaksiyonu çalışılan şartlarda, kullanılan membran ve katalizörler ile pervaporasyon membran reaktörde membransız reaktöre göreceli olarak daha yüksek dönüşümlerle gerçekleştirilirken, oluşan ürünün ortamdan uzaklaştırılmasıyla ayırma ve reaksiyonun birarada gerçekleşmesi sağlanmıştır. Oluşan ürünlerden etil asetat veya su bir membran aracılığıyla reaksiyon ortamından ayırmaya çalışılmıştır. Esterleşme reaksiyonlarının pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilmesi ile kimya proseslerinde yüksek maliyetlerle yürütülen ayırma ve reaksiyon prosesleri tek bir üniteye toplanarak daha kompakt ve verimli bir tasarım sağlanabilecektir. Pervaporasyon membran reaktör uygulamalarının klasik yöntemlere göre çok güçlü bir alternatif olduğu ve bu uygulamaların endüstriyel boyutlara taşınmasının, maliyet, enerji tasarrufu ve çevre kirliliği açısından faydalı olduğu söylenebilir. Ayrıca, etil asetat ve su kademeli olarak ardışık membranlarla ayrılabilirse, ayırma işlemi daha etkin hale gelebilecektir.

KAYNAKLAR

- Altiokka, M.R. ve Çıtak, A. (2003), “Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in the Presence of Amberlite Catalyst”, *Applied Catalysis A General*, 239:141-148.
- Assabumrungrat, S., Kiatkittipong, W., Prasertthdam, P. ve Goto, S. (2003a), “Simulation of Pervaporation Membrane Reactors for Liquid Phase Synthesis of Ethyl Tert-Butyl Ether From Tert-Butyl Alcohol and Ethanol”, *Catalysis Today*, 79–80:249–257.
- Assabumrungrat, S., Phongpatthanapanich, J., Prasertthdam, P., Tagawa, T. ve Goto, S. (2003b), “Theoretical Study on the Synthesis of Methyl Acetate from Methanol and Acetic Acid in Pervaporation Membrane Reactors: Effect of Continuous-Flow Modes”, *Chemical Engineering Journal*, 95:57–65.
- Bagnell, L., Cavell, K., Hodges, A.M., Mau, A.W.H. ve Seen, A.J. (1993), “The Use of Catalytically Active Pervaporation Membranes in Esterification Reactions to Simultaneously Increase Product Yield, Membrane Permselectivity and Flux”, *Journal of Membrane Science*, 85:291-299.
- Bakker, R., Hangx, G., Kwant, G., Maessen, H. ve Markusse, P. (2001), “Reaction and Catalyst Deactivation Kinetics of the Aldol Condensation of Acetone”, *Teknik Rapor, Intelligent Column Internals for Reactive Separations (INTINT)*.
- Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J.M., Vanhove, C. ve Bancquart, S. (2002), “Catalysis and Fine Chemistry”, *Catalysis Today*, 75:177–181.
- Baykal, B. (1999), *Etil Asetatın Katalitik Reçine ile Reaksiyonlu bir Destilasyon Kolonunda Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Benedict, D.J., Parulekar, S.J. ve Tsai, S.P. (2006), “Pervaporation-Assisted Esterification of Lactic and Succinic Acids with Downstream Ester Recovery”, *Journal of Membrane Science*, 281: 435-445.
- Brandrup, J. ve Immergut, E.H. (1975), *Polymer Handbook*, John Wiley&Sons, New York.
- Chalmers, J.M. ve Griffiths, P.R. (2001), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley&Sons, New York.
- Coronas, J. ve Santamaria, J. (1999), “Catalytic Reactors Based on Porous Ceramic Membranes”, *Catalysis Today*, 51: 377-389.
- David, M.O., Gref, R., Nguyen, T.Q. ve Neel J., (1991a), “Pervaporation Esterification Coupling: Part I. Basic Kinetic Model”, *Chemical Engineering Research and Design*, 69:335-340.
- David, M.O., Gref, R., Nguyen, T.Q. ve Neel J., (1991b), “Pervaporation Esterification Coupling: Part II Modelling of the Influence of Different Operating Parameters”, *Chemical Engineering Research and Design*, 69:335-340.
- Djebbar, M., K., Nguyen, T.Q., Clement, R. ve Germain, Y. (1998) “Pervaporation of Aqueous Ester Solutions Through Hydrophobic Poly(ether-block-amide) Copolymer Membranes”, *Journal of Membrane Science*, 146:125-133.
- Domingues, L., Recasens, F. ve Larrayoz, M.A. (1999), “Studies of a Pervaporation Reactor: Kinetics and Equilibrium Shift in Benzyl Alcohol Acetylation”, *Chemical Engineering Science*, 54:1461-1465.

- Feng, X. ve Huang, R.Y.M. (1996), "Studies of a Membrane Reactor: Esterification Facilitated by Pervaporation", *Chemical Engineering Science*, 51:4673-4679.
- Feng, X. ve Huang, R.Y.M. (1997), "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 36:1048-1066.
- Fleming, H.L. ve Slater, C.S. (1992), "Design", *Membrane Handbook*, Springer, New York.
- Gi Park, B. ve Tsotsis, T.T. (2004), "Models and Experiments with Pervaporation Membrane Reactors Integrated with an Adsorbent System", *Chemical Engineering and Processing*, 43:1171-1180.
- Gobina, E. (1999), "Impact of Key Operational Variable on the Performance of Catalytic Membrane Reactors", *Ravello Conference on New Frontiers for Catalytic Membrane Reactors and Other Membrane Systems*, European Research Conference, Mayıs 1999, Ravello.
- Gomez, P., Daviou M.C., Ibanez, R., Eliceche, A.M. ve Ortiz, I. (2006), "Comparative Behaviour of Hydrophilic Membranes in the Pervaporative Dehydration of Cyclohexane", *Journal of Membrane Science*, 279:635-644.
- Gulik, G.J.S., Janssen, R.E.G., Wijers, J.G. ve Keurentjes, J.T.F. (2001), "Hydrodynamics in a Ceramic Pervaporation Membrane Reactor for Resin Production", *Chemical Engineering Science*, 56:371-379.
- Hangx, G., Kwant, G., Maessen, H., Markusse, P. ve Urseanu, I. (2001), "Reaction Kinetics of the Esterification of Ethanol and Acetic Acid Towards Ethyl Acetate", *Teknik Rapor, Intelligent Column Internals for Reactive Separations (INTINT)*.
- Harold, M.P., Lee, C., Burggraaf, A.J., Keizer, K., Zaspalis, V.T. ve Lange, R.S.A. (1994), "Catalysis with Inorganic Membranes", *MRS Bulletin* 34-39.
- Hasanoğlu A. ve Dinçer S. (2007), "Farklı Katalizörler ile Esterleşme Reaksiyonunun Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi", 21. Ulusal Kimya Kongresi, Ağustos 2007, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S. ve Dinçer, S. (2006), "Etil Asetatın Esterleşme Reaksiyonunun Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi", 7.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eylül 2006, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S., Özkan, S. ve Dinçer, S. (2005), "Pervaporation separation of ethyl acetate-ethanol binary mixtures using polydimethylsiloxane membranes", *Chemical Engineering and Processing*, 44:375-381.
- Helminen, J., Leppä, M., Paatero, E. ve Minkkinen, P. (1998), "Monitoring the Kinetics of the Ion-exchange Resin Catalysed Esterification of Acetic Acid with Ethanol using Near Infrared Spectroscopy with Partial Least Squares PLS/model", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*: 44:341-352.
- Hershman, A., Gross, D.E. ve Freidman, R.M. (1986), *US Patent* 4, 579-689.
- Hoof, V.V., Dotremont, C. ve Buekenhoudt, A. (2006), "Performance of Mitsui NaA Type Zeolite Membranes for the Dehydration of Organic Solvents in Comparison with Commercial Polymeric Pervaporation Membranes", *Separation and Purification Technology*, 48:304-309.
- Hsieh, H.P. (1989), "Inorganic Membrane Reactors: A Review", *AIChE Symposium Series*,

85:53-67.

Huang, R.Y.M. ve Rhim, J.W. (1991), "Separation Characteristics of Pervaporation Membrane Separation Processes", *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam.

Iglesia, O., Mallada, R., Menéndez, M. ve Coronas, J. (2007), "Continuous Zeolite Membrane Reactor for Esterification of Ethanol and Acetic Acid", *Chemical Engineering Journal*, 131:35-39.

Jafar, J.J., Budd, P.M. ve Hughes, R. (2002), "Enhancement of esterification reaction yield using zeolite A vapour permeation membrane", *Journal of Membrane Science*, 199:117-123.

Kırbaşlar, Ş.İ., Baykal, Z.B. ve Dramur, U. (2001), "Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidis ion-exchange resin", *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 25:569-577.

Kikuchi, E. (1997), "Hydrogen-Permeable Membrane Reactors", *Cattech* 1:67-74.

Kita, H., Sasaki, S., Tanaka, K., Okamoto, K.I. ve Yamamoto, M. (1988), "The Esterification of Oleic Acid with Ethanol Accompanied by Membrane Pervaporation", *Chemistry Letters*, 2053-2056.

Koops, G.H. ve Smolders, C.A. (1991), "Estimation and Evaluation of Polymeric Materials for Pervaporation Membranes", *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam.

Koszorz, Z., Nemestothy N., Ziobrowski, Z., Belafi-Bako, K. ve Krupiczka, R. (2004), "Influence of Pervaporation Process Parameters on Enzymatic Catalyst Deactivation", *Desalination*, 162:307-313.

Krupiczka, R. ve Koszorz, Z. (1999), "Activity-based Model of the Hybrid Process of an Esterification Reaction Coupled with Pervaporation", *Separation and Purification Technology*, 16:55-59.

Ledneczki, I., Daranyi, M., Fülöp, F. ve Molnar, A. (2005), "SAC-13 Silica Nanocomposite Solid Acid Catalyst in Organic Synthesis", *Catalysis Today*, 100:437-440.

Lien, H. L. ve Zhang, W.X. (2007), "Removal of Methyl Tert-butyl Ether (MTBE) with Nafion", *Journal of Hazardous Materials*, 144:194-199.

Lilja, J., Murzin, D.Y., Salmi, T., Aumo, J., Arvela, P.M. ve Sundell, M. (2002), "Esterification of Different Acids Over Heterogeneous and Homogeneous Catalysts and Correlation with the Taft Equation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182-183: 555-563.

Lim, S.Y., Park, B., Hung, F., Sahimi, M. ve Tsotsis, T.T. (2002), "Design Issues of Pervaporation Membrane Reactors for Esterification", *Chemical Engineering Science*, 57:4933-4946.

Lipnizki, F., Field, R.W. ve Ten, P.K. (1999), "Pervaporation Based Hybrid process: A Review of Process Design, Applications and Economics", *Journal of Membrane Science*, 153:183-210.

Liu, Y., Lotero, E. ve Goodwin J.G. (2006), "A Comparison of the Esterification of Acetic Acid with Methanol Using Heterogeneous Versus Homogeneous Acid Catalysis", *Journal of*

Catalysis, 242:278–286.

Liu, Q., Zhang, Z. ve Chen, H. (2001), “Study on the Coupling of Esterification with Pervaporation”, *Journal of Membrane Science*, 182:173-181.

López, D.E., Goodwin, J.G. ve Bruce D.A. (2007), “Transesterification of Triacetin with Methanol on Nafion Acid Resins”, *Journal of Catalysis*, 245:381–391.

Matson, S.L ve Quinn, J.A. (1999), “Membrane Reactors: Historical Perspective and Commercial Realities” Ravello Conference on New Frontiers for Catalytic Membrane Reactors and Other Membrane Systems, European Research Conference, Mayıs 1999, Ravello.

Mulder M.H.V (1991), “Thermodynamic Principles of Pervaporation”, *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam.

Neel, J. (1991), “Introduction to Pervaporation”, *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam.

Nijhuis, H.H., Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A. (1993), “Selection of Elastomeric Membranes for the Removal of Volatile Organics from Water”, *Journal of Applied Polymer Science*, 47:2227-2243.

Noble, R.D. (1992), “Overview-Catalytic Membrane Reactors”, *American Chemical Society Symposium on Natural Gas Upgrading*, Nisan 1992, San Francisco.

Okada, T. ve Matsuura, T., (1992), “Predictability of Transport Equations for Pervaporation on the Basis of Pore-flow Mechanism”, *Journal of Membrane Science*, 70:163-175.

Okuhara, T., Kimura, M., Kawai, T., Xu, Z. ve Nakato, T. (1998), “Organic Reactions in Excess Water Catalyzed by Solid Acids”, *Catalysis Today*, 45:73-77.

Okuyama K., Chen, X., Takata, K., Odawara, D., Suzuki, T., Nakata, S. ve Okuhara, T. (2000) “Water-tolerant Catalysis of a Silica Composite of a Sulfonic Acid Resin, Aciplex”, *Applied Catalysis A: General*, 190:253-260.

Pearse, G.K., (1987), Esterification process, European patent 0210055.

Peters, T.A., Benes, N.E., Holmen, A. ve Keurentjes, J.T.F. (2006), “Comparison of Commercial Solid Acid Catalysts for the Esterification of Acetic acid with Butanol”, *Applied Catalysis A: General*, 297:182–188.

Peters, T.A., Fontalvo, J., Vorstman, M.A.G. ve Keurentjes, J.T.F. (2004), “Design Directions for Composite Catalytic Hollow Fibre Membranes for Condensation Reactions”, *Chemical Engineering Research and Design*, 82 (A2): 1-9.

Peters, T.A., Tuin, J., Houssin, C., Vorstman, M.A.G., Benes, N.E., Vroon, Z.A.E.P., Holmen, A. ve Keurentjes, J.T.F. (2005), “Preparation of Zeolite-coated Pervaporation Membranes for the Integration of Reaction and Separation”, *Catalysis Today*, 104:288–295.

Qiao X., Chunga, T.S., Guo, W.F., Matsuura T. ve Teoh M.M. (2005), “Dehydration of Isopropanol and Its Comparison with Dehydration of Butanol Isomers from Thermodynamic and Molecular Aspects”, *Journal of Membrane Science* 252:37–49.

Rönback R., Salmi, T., Vuori, A., Haario, H., Lehtonen, J., Sundqvist, A. ve Tirronen, E., (1997), “Development of a Kinetic Model for the Esterification of Acetic Acid with Methanol

in the Presence of a Homogeneous Acid Catalyst”, *Chemical Engineering Science*, 52:3369-3381.

Salt, Y. (2003), *Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması*, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Sanz, M.T., ve Gmehling, J. (2006a), “Esterification of Acetic Acid with Isopropanol Coupled with Pervaporation: Part I: Kinetics and Pervaporation Studies”, *Chemical Engineering Journal*, 123:1-8.

Sanz, M.T., ve Gmehling, J. (2006b), “Esterification of Acetic acid with Isopropanol Coupled with Pervaporation: Part II. Study of a Pervaporation Reactor”, *Chemical Engineering Journal*, 123:9-14.

Saracco, G., Neomagus, H.W.J.P., Versteeg, G.F. ve Swaaij, W.P.M. (1999), “High-Temperature Membrane Reactors: Potential and Problems”, *Chemical Engineering Science*, 54:1997-2017.

Sejidov, F.T., Mansoori, Y. ve Goodarzi, N. (2005), “Esterification Reaction Using Solid Heterogeneous Acid Catalysts Under Solvent-less Condition”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240:186–190.

Shah, T.N. ve Ritchie, S.M.C. (2005), “Esterification Catalysis Using Functionalized Membranes”, *Applied Catalysis A: General*, 296:12–20.

Shanmugam, S., Viswanathan, B. ve Varadarajan, T.K. (2004), “Esterification by Solid Acid Catalysts-a Comparison”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223:143–147.

Simons, C., Hanefeld, U., Arends, I.W.C.E., Maschmeyer, T. ve Sheldon, R.A. (2006), “Comparison of Supports for the Electrostatic Immobilisation of Asymmetric Homogeneous Catalysts”, *Journal of Catalysis*, 239:212–219.

Stewart, F. F., Orme, C.J. ve Jones, M.G (2007), “Membrane Processes for the Sulfur–iodine Thermochemical Cycle”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:457 – 462.

Strathmann, H., Gudernatsch, W. ve Stuttgart, F.R.G. (1991), “Pervaporation in Biotechnology”, *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam.

Suresh, G., Pandey, A.K., ve Goswami, A., (2006), “Self-diffusion Coefficients of Water in Nafion-117 Membrane with Multivalent Counterions”, *Journal of Membrane Science*, 284:193–197.

Tanaka, K., Ryuuhei, Y., Cui, Y., Kita, H. ve Okamoto, K. (2001), “Application of Zeolite Membranes to Esterification Reactions”, *Catalysis Today*, 67:121-125.

Teo, H.T.R. ve Saha, B. (2004), “Heterogeneous Catalysed Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol: Kinetic Studies”, *Journal of Catalysis*, 228:174–182.

Vankelecom, I.F.J. ve Jacobs, P.A. (2000), “Dense Organic Catalytic Membranes for Fine Chemical Synthesis”, *Catalysis Today*, 56:147-157.

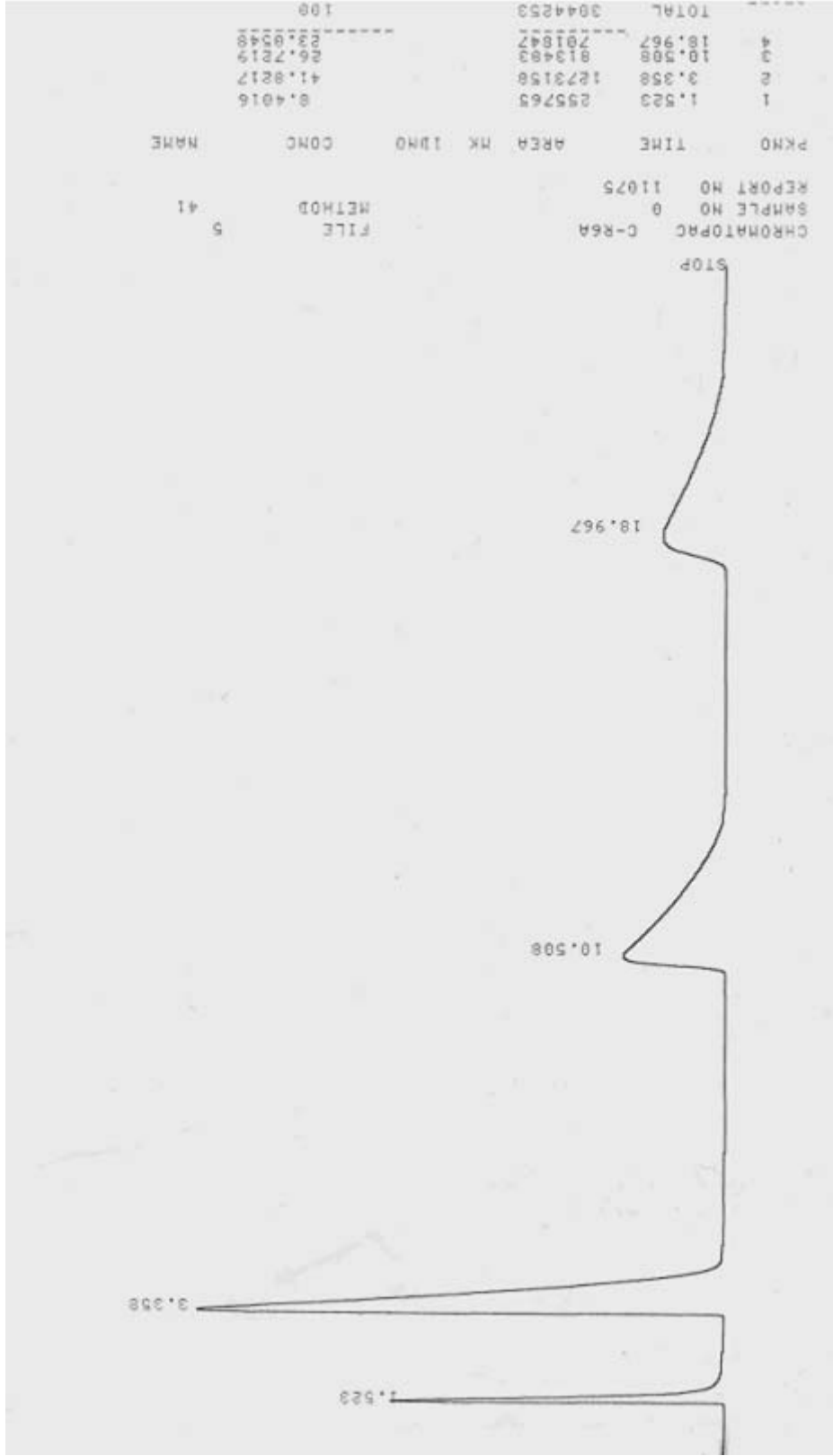
Wijmans, J.G. ve Baker, R.W. (1995), “The Solution-Diffusion Model: A Review”, *Journal of Membrane Science*, 107:1-28.

Wu, S. (1998), *Development of Zeolite Containing Catalytic Membranes as Interphase Contactors*, Doktora Tezi, Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec.

- Wu, K.C. ve Chen, Y.W. (2004), "An efficient two-phase reaction of ethyl acetate production in modified ZSM-5 zeolites", *Applied Catalysis A: General*, 257:33-42.
- Yıldırım, E.A. (2001), Benzen/sikloheksan ve toluen/alkan karışımlarının pervaporasyon ile ayrılması, Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yuzhong, Z., Keda, Z. ve Jiping, X., (1993), "Preferential Sorption of Modified PVA Membrane in Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 80:297-308.
- Zhou, Y., Woo, L.K. ve Angelici, R.J. (2007), "Solid Acid Catalysis of Tandem Isomerization-lactonization of Olefinic Acids", *Applied Catalysis A: General*, 333:238-244.
- Zhu, Y. ve Chen, H. (1998), "Pervaporation Separation and Pervaporation-Esterification Coupling Using Crosslinked PVA Composite Catalytic Membranes on Porous Ceramic Plate", *Journal of Membrane Science*, 138:123-134.
- Zhu, Y., Minet, R.G. ve Tsotsis, T.T. (1996), "A Continuous Pervaporation Membrane Reactor for the Study of Esterification Reactions Using a Composite Polymeric/Ceramic Membranes", *Chemical Engineering Science*, 51:4103-4113.

EKLER

**Ek 1 Bir su-etanol-etil asetat ve asetik asit
karışımının GC analizinden elde edilen gaz
kromatogram örneği**



Şekil Ek 1.1 Bir su, etanol, etil asetat ve asetik asit karışımının 180°C injeksiyon ve TCD sıcaklıkları ile 160°C kolon sıcaklığında GC'de analizi sonucu elde edilen kromatogram

**Ek 2 GC'den elde edilen sonuçların kalibrasyonu
için QBASIC'te yazılan program ve uygulaması**

```

3 PRINT "-----"
-----"

5 PRINT "geçerli aralıklar; su:2.236-32.7349      EOH:7.3464-64.2992
EAc:3.7013-84.0265      AAc:1.7205-49.6082"

10 DIM A(28): DIM B(28)

20 A(1) = 2.236: B(1) = .441145: A(2) = 2.487: B(2) = .441415: A(3) =
3.0948: B(3) = .483844: A(4) = 3.49: B(4) = .572321: A(5) = 4.6131: B(5) =
.647049: A(6) = 4.8082: B(6) = .622686: A(7) = 5.7814: B(7) = .690784: A(8)
= 6.1403: B(8) = .650441: A(9) = 6.4416: B(9) = .667163: A(10) = 7.2643:
B(10) = .684292:A(11) = 7.3333: B(11) = .675303: A(12) = 7.8822: B(12) =
.620119: A(13) = 8.0597: B(13) = .622778: A(14) = 8.7289: B(14) = .629564:
A(15) = 9.2031: B(15) = .651759: A(16) = 9.6678: B(16) = .616779: A(17) =
10.1616: B(17) = .637616: A(18) = 10.8765: B(18) = .60787:A(19) = 11.4294:
B(19) = .63173: A(20) = 12.8553: B(20) = .663213: A(21) = 13.9928: B(21) =
.674497: A(22) = 14.4461: B(22) = .685922: A(23) = 15.6114: B(23) =
.705376: A(24) = 17.3186: B(24) = .719267: A(25) = 17.8554: B(25) =
.727085: A(26) = 20.4483: B(26) = .730359: A(27) = 28.8553: B(27) = .76395:
A(28) = 32.7349: B(28) = .770896

30 INPUT "gc'de okunan su yüzdesi? ", WS

32 INPUT "gc'de okunan etanol yüzdesi? ", WEO

33 INPUT "gc'de okunan etil asetat yüzdesi? ", WEA

35 INPUT "gc'de okunan asetik asit yüzdesi? ", WA

40 FOR I = 1 TO 28

50 IF A(I) < WS THEN 80

60 AFS = (WS - A(I - 1)) * (B(I) - B(I - 1)) / (A(I) - A(I - 1)) + B(I - 1)

70 GOTO 90

80 NEXT I

90 PRINT "suyun ağırlık faktörü=", AFS

100 DIM C(27): DIM D(27)

110 C(1) = 7.3464: D(1) = .813814: C(2) = 8.4397: D(2) = .828785: C(3) =
8.4715: D(3) = .827162: C(4) = 9.5862: D(4) = .835368: C(5) = 14.2855: D(5)
= .83946: C(6) = 19.6236: D(6) = .873148: C(7) = 22.6175: D(7) = .885571:
C(8) = 23.7871: D(8) = .883227: C(9) = 24.5468: D(9) = .893249: C(10) =
29.5613: D(10) = .889981: C(11) = 29.7738: D(11) = .886393: C(12) =
32.3001: D(12) = .893545:C(13) = 36.0741: D(13) = .885652: C(14) = 38.2551:
D(14) = .885019: C(15) = 40.4527: D(15) = .890803: C(16) = 43.3746: D(16)

```

```

= .887773: C(17) = 43.5588: D(17) = .929734: C(18) = 43.7088: D(18) =
.929566: C(19) = 44.7857: D(19) = .927361: C(20) = 47.2777: D(20) =
.887915: C(21) = 47.6184: D(21) = .8831565: C(22) = 49.5739: D(22) =
.925824: C(23) = 49.8277: D(23) = .904091: C(24) = 52.9667: D(24) =
.906013: C(25) = 54.9762: D(25) = .909095: C(26) = 58.2909: D(26) =
.926942: C(27) = 64.2992: D(27) = .917004

```

```
115 FOR I = 1 TO 27
```

```
120 IF C(I) < WEO THEN 150
```

```
130 AFE0 = (WEO - C(I - 1)) * (D(I) - D(I - 1)) / (C(I) - C(I - 1)) + D(I - 1)
```

```
140 GOTO 160
```

```
150 NEXT I
```

```
160 PRINT "etanolun ağırlık faktörü=", AFE0
```

```
170 DIM F(33): DIM G(33)
```

```

180 F(1) = 3.7013: G(1) = 1.069192: F(2) = 4.9494: G(2) = 1.073504: F(3) =
6.0851: G(3) = 1.148346: F(4) = 8.7183: G(4) = 1.148125: F(5) = 10.0462:
G(5) = 1.145528: F(6) = 12.4085: G(6) = 1.169303: F(7) = 13.622: G(7) =
1.109213: F(8) = 15.0703: G(8) = 1.128703: F(9) = 16.4394: G(9) = 1.155267:
F(10) = 19.1018: G(10) = 1.102655: F(11) = 23.5635: G(11) = 1.101992: F(12)
= 27.4605: G(12) = 1.111568: F(13) = 31.3063: G(13) = 1.100248: F(14) =
34.3912: G(14) = 1.106178: F(15) = 34.8941: G(15) = 1.10427: F(16) =
35.5772: G(16) = 1.160648: F(17) = 35.9887: G(17) = 1.093971: F(18) =
36.1099: G(18) = 1.15429: F(19) = 36.1205: G(19) = 1.096314: F(20) =
36.4009: G(20) = 1.199127: F(21) = 37.2944: G(21) = 1.152749: F(22) =
38.2805: G(22) = 1.14853: F(23) = 38.9368: G(23) = 1.110099: F(24) =
39.3912: G(24) = 1.117237: F(25) = 46.3805: G(25) = 1.034495: F(26) =
48.9085: G(26) = 1.043134: F(27) = 49.143: G(27) = 1.093372: F(28) =
53.6648: G(28) = 1.099229: F(29) = 67.0633: G(29) = 1.058557: F(30) =
71.7748: G(30) = 1.045967: F(31) = 75.8385: G(31) = 1.041842: F(32) =
80.7934: G(32) = 1.039706: F(33) = 84.0265: G(33) = 1.023557

```

```
190 FOR I = 1 TO 33
```

```
200 IF F(I) < WEA THEN 230
```

```
210 AFEA = (WEA - F(I - 1)) * (G(I) - G(I - 1)) / (F(I) - F(I - 1)) + G(I - 1)
```

```
220 GOTO 240
```

```
230 NEXT I
```

```
240 PRINT "EAc'ın ağırlık faktörü=", AFEA
```

```

250 DIM H(28): DIM J(28)

260 H(1) = 1.7205: J(1) = 1.739669: H(2) = 2.3464: J(2) = 1.702523: H(3) =
2.6347: J(3) = 1.512696: H(4) = 3.2813: J(4) = 1.530613: H(5) = 4.0785:
J(5) = 1.465097: H(6) = 4.6927: J(6) = 1.495578: H(7) = 4.7007: J(7) =
1.40445: H(8) = 6.1885: J(8) = 1.333166: H(9) = 6.4306: J(9) = 1.424953:
H(10) = 10.6616: J(10) = 1.263141: H(11) = 15.6136: J(11) = 1.225195: H(12)
= 17.3336: J(12) = 1.193889: H(13) = 19.373: J(13) = 1.21452: H(14) =
20.7708: J(14) = 1.239042: H(15) = 20.9232: J(15) = 1.201332: H(16) =
22.1646: J(16) = 1.242152: H(17) = 22.7134: J(17) = 1.221486: H(18) =
23.2292: J(18) = 1.179455: H(19) = 23.3579: J(19) = 1.196383: H(20) =
25.0311: J(20) = 1.239802: H(21) = 25.5213: J(21) = 1.203074: H(22) =
27.4803: J(22) = 1.199579: H(23) = 27.9712: J(23) = 1.196037: H(24) =
28.668: J(24) = 1.219255: H(25) = 33.4486: J(25) = 1.075949: H(26) =
38.2134: J(26) = 1.073487: H(27) = 46.4414: J(27) = 1.141126: H(28) =
49.6082: J(28) = 1.12841

270 FOR I = 1 TO 28

280 IF H(I) < WA THEN 310

290 AFA = (WA - H(I - 1)) * (J(I) - J(I - 1)) / (H(I) - H(I - 1)) + J(I -
1)

300 GOTO 320

310 NEXT I

320 PRINT "AAC'ın ağırlık faktörü=", AFA

330 T = WS * AFS + WEO * AFEO + WEA * AFEA + WA * AFA

340 GS = (WS * AFS) * 100 / T: GEO = (WEO * AFEO) * 100 / T: GEA = (WEA *
AFEA) * 100 / T: GA = (WA * AFA) * 100 / T

350 H = ABS(T - 100)

355 PRINT "*****"

*****"

360 PRINT " su yüzdesi= ", GS

370 PRINT "EOH yüzdesi= ", GEO

380 PRINT "EAC yüzdesi= ", GEA

390 PRINT "AAc yüzdesi= ", GA

395 PRINT " " "

400 PRINT "toplam hata %", H

```

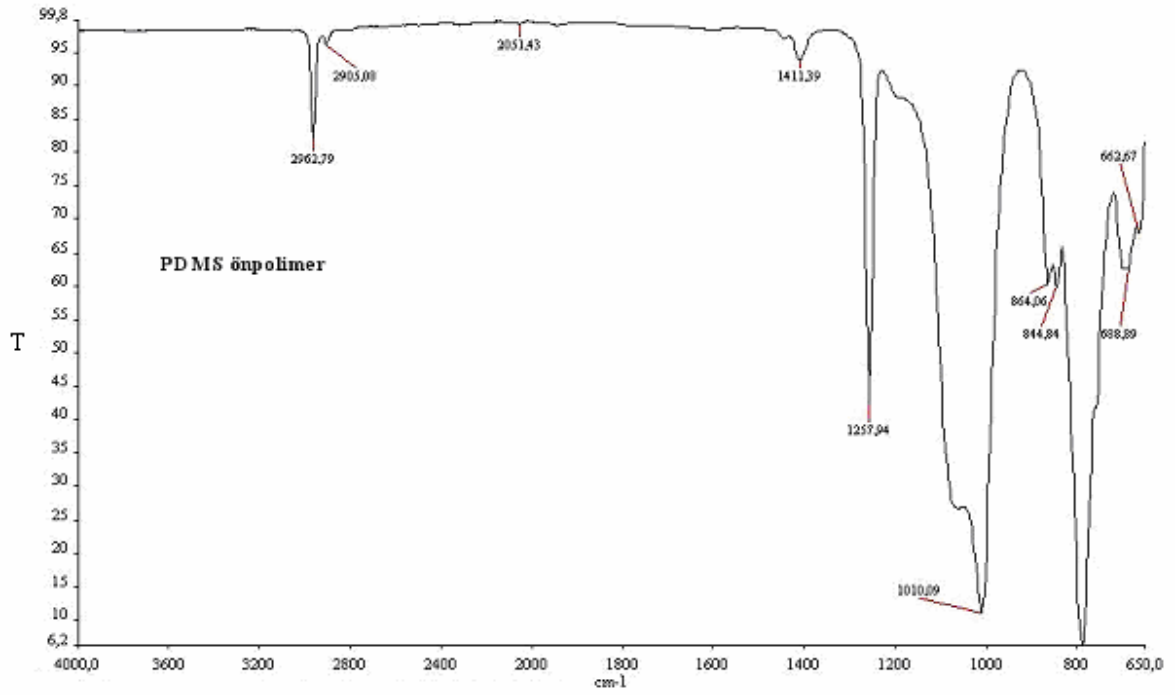
410 END

```
geçerli aralıklar; su:2.236-32.7349  EOH:7.3464-64.2992  EAc:3.7013-84.0265
AAc:1.7205-49.6082
gc'de okunan su yüzdesi? 8.4016
gc'de okunan etanol yüzdesi? 41.8217
gc'de okunan etil asetat yüzdesi? 26.7219
gc'de okunan asetik asit yüzdesi? 23.0548
suyun ağırlık faktörü= .626245
etanolun ağırlık faktörü= .8893833
EAc'ın ağırlık faktörü= 1.109753
AAc'ın ağırlık faktörü= 1.193666
*****
su yüzdesi= 5.280924
EOH yüzdesi= 37.33312
EAc yüzdesi= 29.76441
AAc yüzdesi= 27.62154
toplam hata % .3685684
```

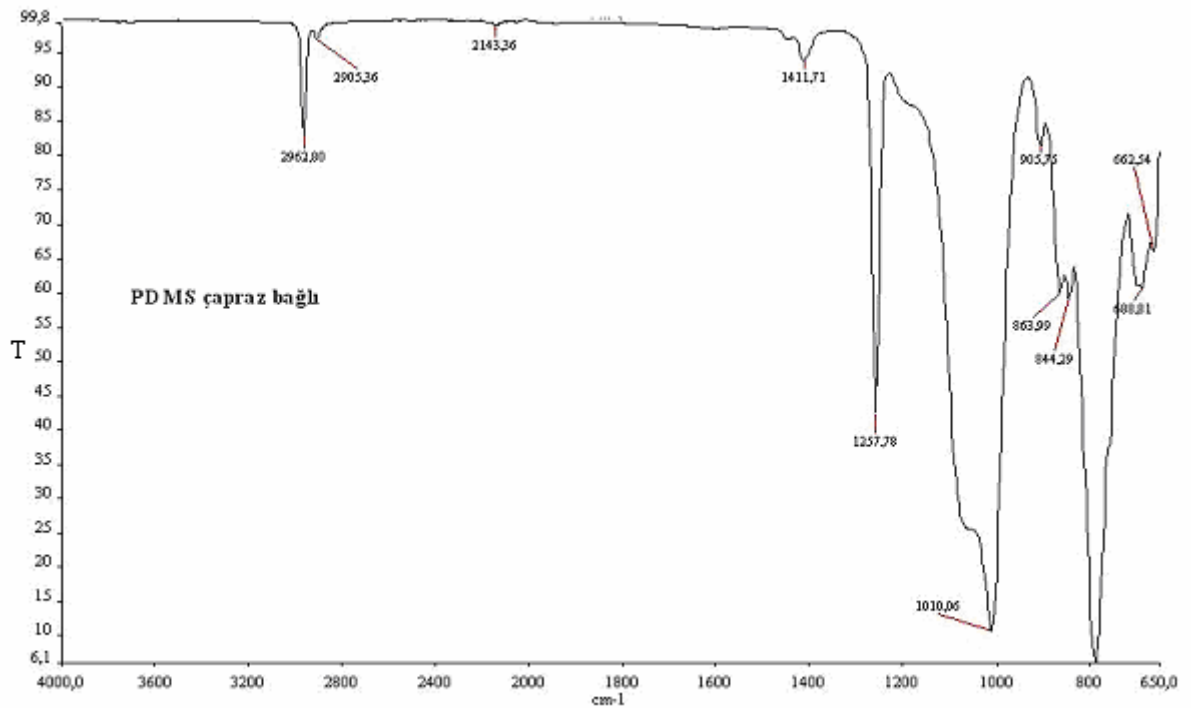
Press any key to continue

Şekil Ek 2.1 Kalibrasyon için yazılan QBASIC programının uygulaması

Ek 3 PDMS'in FTIR analizi sonuçları



Şekil Ek 3.1 PDMS'in çapraz bağlanmadan önce FTIR analizi



Şekil Ek 3.2 PDMS'in çapraz bağlandıktan sonra FTIR analizi

**Ek 4 Modelleme alışmasının MathCAD
programında uygulanması**

$$CA0 := 8.661$$

$$M := 1$$

$$KpEAc := 518.31 \quad \text{g lt}/(\text{mol h m}^2)$$

$$KpAAc := 62.668$$

$$KpEOH := 80.701$$

$$Kpsu := 20.911$$

$$t := 0$$

$$x := 0$$

$$k1 := 0.000960$$

$$k1 = 0.054 \quad \text{l/mol h}$$

$$Kden := 7.174$$

$$k2 := \frac{k1}{Kden}$$

$$S := 13.25 \cdot 10^{-4} \quad \text{m}^2$$

$$z := 150 \quad \text{dak}$$

$$V := (-0.0676z + 100) \cdot 10^{-6} \quad \text{hacmin zamana bagli fonksiyonu z : zaman}$$

$$V = 8.986 \times 10^{-5} \quad \text{m}^3$$

$$\frac{S}{V} = 14.745 \quad \frac{1}{\text{m}}$$

$$CEac = CA0 \cdot \frac{x}{1 + \int_0^t \frac{S \cdot KpEAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 88} dt}$$

$$Csu = CA0 \cdot \frac{x}{1 + \int_0^t \frac{S \cdot Kpsu \cdot 10^{-3}}{V \cdot 18} dt}$$

$$CAAc = CA0 \cdot \frac{(1-x)}{1 + \int_0^t \frac{S \cdot KpAAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} dt}$$

$$CEOH = CA0 \cdot \frac{(M-x)}{1 + \int_0^t \frac{S \cdot KpEOH \cdot 10^{-3}}{V \cdot 46} dt}$$

$$YEAc := 1 + \int_0^t \frac{S \cdot KpEAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 88} dt$$

$$Ysu := 1 + \int_0^t \frac{S \cdot Kpsu \cdot 10^{-3}}{V \cdot 18} dt$$

$$YAAc := 1 + \int_0^t \frac{S \cdot KpAAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} dt$$

$$YEOH := 1 + \int_0^t \frac{S \cdot KpEOH \cdot 10^{-3}}{V \cdot 46} dt$$

$$\int_0^x \frac{1}{x^2 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{Y_{EOH}} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{Y_{su} \cdot Y_{EAc}} \right) + x \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{Y_{EOH}} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right) + \left(\frac{k_1 \cdot CA_0 M}{Y_{EOH}} + \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right)} dx = \int_0^t 1 dt$$

$$c := \left[\int_0^x \frac{1}{x^2 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{Y_{EOH}} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{Y_{su} \cdot Y_{EAc}} \right) + x \cdot \left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{Y_{EOH}} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right] + \left(\frac{k_1 \cdot CA_0 M}{Y_{EOH}} + \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right)} dx \right] - \left(\int_0^t 1 dt \right)$$

$$\left[\frac{1}{\sqrt{\left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{Y_{EOH}} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right]^2 - 4 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{Y_{EOH}} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{Y_{su} \cdot Y_{EAc}} \right) \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0 M}{Y_{EOH}} + \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right)}} \right] \cdot \ln \left[\frac{2 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{Y_{EOH}} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{Y_{su} \cdot Y_{EAc}} \right) \cdot x + \left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{Y_{EOH}} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right] - \sqrt{\left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{Y_{EOH}} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right]^2 - 4 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{Y_{EOH}} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{Y_{su} \cdot Y_{EAc}} \right) \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0 M}{Y_{EOH}} + \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right)}}{2 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{Y_{EOH}} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{Y_{su} \cdot Y_{EAc}} \right) \cdot x + \left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{Y_{EOH}} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right] + \sqrt{\left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{Y_{EOH}} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right]^2 - 4 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{Y_{EOH}} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{Y_{su} \cdot Y_{EAc}} \right) \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0 M}{Y_{EOH}} + \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right)}} \right]$$

I : integral sabiti (sınır kosullari x: 0 ve t:0)

$$I := \left[\frac{1}{\sqrt{\left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{1} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right]^2 - 4 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{1} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{1} \right) \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0 M}{1} + \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right)}} \right] \cdot \ln \left[\frac{\left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{1} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right] - \sqrt{\left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{1} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right]^2 - 4 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{1} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{1} \right) \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0 M}{1} + \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right)}}{\left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{1} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right] + \sqrt{\left[\frac{k_1 \cdot CA_0 (-M - 1)}{1} - \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right]^2 - 4 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0}{1} - \frac{k_2 \cdot CA_0}{1} \right) \cdot \left(\frac{k_1 \cdot CA_0 M}{1} + \frac{S \cdot K_p AAc \cdot 10^{-3}}{V \cdot 60} \right)}} \right]$$

$$I = 2.211$$

Given

$$t := \frac{150}{60}$$

$$\left[\frac{1}{\sqrt{\left[\frac{k_1 \text{CA}_0(-M-1) - S \cdot \text{KpAAc} 10^{-3}}{\text{YEOH}} \right]^2 - 4 \left(\frac{k_1 \text{CA}_0}{\text{YEOH}} - \frac{k_2 \text{CA}_0}{\text{YsuYEA}_c} \right) \left(\frac{k_1 \text{CA}_0 M}{\text{YEOH}} + \frac{S \cdot \text{KpAAc} 10^{-3}}{\text{V} \cdot 60} \right)}} \right] \cdot \ln \left[\frac{2 \left(\frac{k_1 \text{CA}_0}{\text{YEOH}} - \frac{k_2 \text{CA}_0}{\text{YsuYEA}_c} \right) \cdot x + \left[\frac{k_1 \text{CA}_0(-M-1) - S \cdot \text{KpAAc} 10^{-3}}{\text{YEOH}} \right]}{2 \left(\frac{k_1 \text{CA}_0}{\text{YEOH}} - \frac{k_2 \text{CA}_0}{\text{YsuYEA}_c} \right) \cdot x + \left[\frac{k_1 \text{CA}_0(-M-1) - S \cdot \text{KpAAc} 10^{-3}}{\text{YEOH}} \right]} - \frac{\left[\frac{k_1 \text{CA}_0(-M-1) - S \cdot \text{KpAAc} 10^{-3}}{\text{YEOH}} \right]^2 - 4 \left(\frac{k_1 \text{CA}_0}{\text{YEOH}} - \frac{k_2 \text{CA}_0}{\text{YsuYEA}_c} \right) \left(\frac{k_1 \text{CA}_0 M}{\text{YEOH}} + \frac{S \cdot \text{KpAAc} 10^{-3}}{\text{V} \cdot 60} \right)}{\left[\frac{k_1 \text{CA}_0(-M-1) - S \cdot \text{KpAAc} 10^{-3}}{\text{YEOH}} \right]^2 - 4 \left(\frac{k_1 \text{CA}_0}{\text{YEOH}} - \frac{k_2 \text{CA}_0}{\text{YsuYEA}_c} \right) \left(\frac{k_1 \text{CA}_0 M}{\text{YEOH}} + \frac{S \cdot \text{KpAAc} 10^{-3}}{\text{V} \cdot 60} \right)} \right] = I + t$$

$$\text{Find}(x) = 0.536$$

Ek 5 Membran boyunca sürücü kuvvet olan kısmi basınç farkının hesaplanması

Membran boyunca bir bileşenin kısmi basınç farkı ile akı arasındaki ilişki çözünme-difüzyon modeline göre aşağıdaki gibi verilmiştir (Wijmans ve Baker 1995):

$$J_i = \frac{P_i}{l} (p_{f,i} - p_{p,i}) \quad (\text{Ek 5.1})$$

Burada;

P_i i bileşenin geçirgenlik katsayısı (mol/m.s.Pa)

$p_{f,i}$ beslemedeki i bileşenin kısmi basıncı (Pa)

$p_{p,i}$ buhar fazı olan permeatta bulunan i bileşenin kısmi basıncı (Pa)

Membran boyunca i bileşenin kısmi basınç farkını ifade eden $(p_{f,i} - p_{p,i})$ terimi aşağıdaki denklemden hesaplanabilir:

$$(p_{f,i} - p_{p,i}) = x_{f,i} \gamma_{f,i} p_{f,i}^s - y_{p,i} p_{p,i} \quad (\text{Ek 5.2})$$

Burada, $x_{f,i}$ ve $y_{p,i}$ sırasıyla i bileşenin besleme ve permeattaki mol kesirlerini ifade ederken, $p_{f,i}^s$ ve $p_{p,i}$ sırasıyla i bileşenin saf haldeki doymun buhar basıncı ve permeattaki kısmi buhar basınçlarını ifade etmektedir. $\gamma_{f,i}$ ise i bileşenin aktivite katsayısıdır.

Beslemedeki i bileşenin kısmi basıncı, buhar basınçlarının Antoine denklemleri ve aktivitelerin UNIFAC yaklaşımıyla hesaplandığı Vapor Liquid Equilibrium Calculator (VLECalc version 1.3) adlı bir software ile hesaplanmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.07.1978	
Doğum yeri	Adana	
Lise	1989-1996	Bursa Ulubatlı Hasan Anadolu Lisesi
Lisans	1996-2000	YTÜ Kimya Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2000-2003	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı
Doktora	2003-2008	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

2000-Devam ediyor YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi