

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KESİKLİ MEMBRAN REAKTÖRDE İZOBUTİL ASETAT ELDESİNE
YÖNELİK ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN ÇEŞİTLİ
KATALİZÖRLER VARLIĞINDA İNCELENMESİ**

SEVİNÇ KORKMAZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SALİH DİNÇER**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KESİKLİ MEMBRAN REAKTÖRDE İZOBUTİL ASETAT
ELDESİNE YÖNELİK ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN
ÇEŞİTLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA İNCELENMESİ**

Sevinç KORKMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 29.12.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Salih DİNÇER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Salih DİNÇER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Esen BOLAT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belma ÖZBEK
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nuran DEVECİ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 28-07-01-02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince öneri ve yardımlarıyla beni destekleyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Salih Dinçer hocama ve sayın Yrd. Doç. Dr. Yavuz Salt hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarıma maddi destek sağlayan YTÜ Araştırma Fonu'na (YTÜAF, 25-07-01-06 ve 28-07-01-02), doktoram süresince almış olduğum TÜBİTAK-BİDEB Yurtiçi Doktora Burs Programı desteğine, Amberlyst 15 ve Amberlyst 35 katalizörü temininde yardımcı olan Rhom&Haas firmasının Türkiye temsilciliğine, BET analizleri için yardımlarını esirgemeyen İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünden, sayın Prof.Dr. Gültekin Göller'e ve SEM analizleri için yardım eden Mehmet Çalışkan beyefendiye teşekkür ederim. Ayrıca desteklerini esirgemeyen bölümümüz öğretim üyelerine ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çocukluğumdan bugüne kadar beni yetiştiren, sevgi ve desteklerini eksik etmeyen sevgili aileme, biricik eşime ve minicik kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2011

Sevinç KORKMAZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xxix
ÖZET	xxx
ABSTRACT.....	xxxii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Orijinal Katkı.....	3
BÖLÜM 2	
MEMBRAN VE MEMBRAN REAKTÖR KAVRAMI.....	4
2.1 Membranın Tanımı.....	4
2.2 Membran Reaktör Kavramı.....	5
BÖLÜM 3	
PERVAPORASYON MEMBRAN REAKTÖRLER (PVMR).....	10
3.1 Pervaporasyon Membran Reaktörde Esterleşme Reaksiyonu Çalışmaları	13
3.1.1 Pervaporasyon Membran Reaktörde Etkili Olan Temel Faktörler	20
BÖLÜM 4	
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	22
4.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	26

4.1.1	Kimyasal Maddeler.....	26
4.1.2	Katalizörler	26
4.1.2.1	Sülfürik Asit.....	28
4.1.2.2	Amberlyst 15.....	29
4.1.2.3	Amberlyst 35.....	30
4.1.2.4	Amberlite IR-120.....	31
4.1.2.5	Dowex 50W-X8.....	32
4.1.2.6	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	33
4.1.2.7	Nafyon SAC 13.....	34
4.1.3	Membranlar.....	35
4.1.3.1	Poli(dimetilsiloksan) (PDMS)	36
4.1.3.2	Poli(vinilalkol) (PVA)	36
4.1.3.3	PERVAP 1201	37
4.1.3.4	PERVAP 2216	38
4.1.3.5	Nafion 117.....	39
4.2	Cihazlar	39
4.3	Membranların Hazırlanışı	40
4.3.1	Poli(dimetilsiloksan) (PDMS) membranların hazırlanışı	40
4.3.2	Poli(vinilalkol) (PVA) membranların hazırlanışı	40
4.4	Deneylerin Yapılışı	40
4.4.1	Sorpsiyon Deneyleri	40
4.4.2	Basit Kesikli Membransız Reaktör (SBR) Deneyleri	41
4.4.3	Pervaporasyon Membran Reaktör (PVMR) Deneyleri.....	42
BÖLÜM 5		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA		44
5.1	Saf Madde Sorpsiyonu Sonuçları.....	45
5.2	PVMR ve SBR Sonuçlarında Sıcaklığın (T) Etkisi	46
5.2.1	Sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneyler	46
5.2.2	Amberlyst 15 katalizörü ile yapılan deneyler	52
5.2.3	Amberlyst 35 katalizörü ile yapılan deneyler	61
5.2.4	Amberlite IR-120 katalizörü ile yapılan deneyler	70
5.2.5	Dowex 50W-X8 katalizörü ile yapılan deneyler	78
5.2.6	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile yapılan deneyler.....	87
5.2.7	Katalizörsüz yapılan deneyler.....	92
5.3	PVMR ve SBR Sonuçlarında Başlangıç Alkol/Karboksilik Asit Oranının (M) Etkisi	101
5.3.1	Sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneyler	101
5.3.2	Amberlyst 15 katalizörü ile yapılan deneyler	105
5.3.3	Amberlyst 35 katalizörü ile yapılan deneyler	114
5.3.4	Amberlite IR-120 katalizörü ile yapılan deneyler	123
5.3.5	Dowex 50W-X8 katalizörü ile yapılan deneyler	131
5.3.6	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile yapılan deneyler.....	142
5.3.7	Nafion SAC 13 katalizörü ile yapılan deneyler	148
5.3.8	Katalizörsüz yapılan deneyler.....	153
5.4	PVMR ve SBR Sonuçlarında Katalizör Derişiminin (C) Etkisi	161
5.4.1	Sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneyler	161
5.4.2	Amberlyst 15 katalizörü ile yapılan deneyler	166

5.4.3	Amberlyst 35 katalizörü ile yapılan deneyler	171
5.4.4	Amberlite IR-120 katalizörü ile yapılan deneyler	176
5.4.5	Dowex 50W-X8 katalizörü ile yapılan deneyler	181
5.4.6	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile yapılan deneyler.....	186
5.5	PVMR Deneylerinde Efektif Membran Alanı/Reaksiyon Hacmi Oranının (S/V) Etkisi	190
5.6	PVMR Deneylerinde Membran Tipinin Etkisi	194
5.7	PVMR ve SBR Deneylerinde Katalizör Tipinin Etkisi.....	203
BÖLÜM 6		
BUTİL PROPİYONAT ELDESİNE YÖNELİK ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN		
PERVAPORASYON MEMBRAN REAKTÖRDE DOWEX 50W-X8		
KATALİZÖRÜYLE İNCELENMESİ		
204		
6.1	Saf Madde Sorpsiyonu Sonuçları	205
6.2	Sıcaklığın (T) Etkisi	207
6.3	Başlangıç alkol/karboksilik asit oranının (M) Etkisi.....	211
6.4	Katalizör derişiminin (C) Etkisi	214
6.5	Kullanılan Katalizör Tiplerinin Birbiriyle ve Katalizörsüz Deneylerle Karşılaştırılması.....	218
6.6	İzobutil Asetat ve Butil Propiyonat Üretimine Yönelik Esterleşme Reaksiyonlarının PVMR’de Elde Edilen Dönüşümlerinin Karşılaştırılması	223
BÖLÜM 7		
PVMR DENEYLERİNİN MODELLENMESİ		
225		
7.1	Modelin Tez Kapsamındaki Deney Sonuçlarına Uygulanması	230
BÖLÜM 8		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		
233		
KAYNAKLAR		
239		
EK-A		
BASİT KESİKLİ MEMBRANSIZ REAKTÖR (SBR) DENEYLERİ İÇİN, ANALİZ		
SONUÇLARININ KALİBRASYONU VE REAKSİYON DÖNÜŞÜMÜ		
HESAPLAMALARI İÇİN YAZILMIŞ MATHCAD PROGRAMI		
248		
EK-B		
PERVAPORASYON MEMBRAN REAKTÖR (PVMR) DENEYLERİ İÇİN, ANALİZ		
SONUÇLARININ KALİBRASYONU, REAKSİYON DÖNÜŞÜMÜ, AKI VE		
YUKARIDA ANLATILAN FARKLI SEÇİCİLİK DEĞERLERİNİN		
HESAPLAMALARI İÇİN YAZILMIŞ MATHCAD PROGRAMI		
249		

EK-C

MODEL İÇİN YAZILMIŞ MATHCAD PROGRAMI250

ÖZGEÇMİŞ251

SİMGE LİSTESİ

a_i	i bileşeninin aktivitesi
$a_{F,C}$	Beslemedeki C bileşeninin aktivitesi
$a_{P,C}$	Permeattaki C bileşeninin aktivitesi
A_m	Membran alanı, m^2
C_i	i bileşeninin derişimi, g/L
C_{cat}	Katalizör derişimi, g/L
F_{Dp}	Ester bileşeninin permeattaki molar akış hızı, mol/min
F_{Jp}	J bileşeninin permeattaki molar akış hızı, mol/min
J	Akış, kg/m^2h
J_i	i bileşeninin kısmi akışı, kg/m^2h
K	Esterleşme reaksiyonu denge sabiti
K_1	Heterojen reaksiyon için bir hız sabiti, L/mol
K_e	Denge sabiti
k_1	İleri hız sabiti
k_2	Geri hız sabitleri
k_m	Pervaporasyon için psödo-birinci dereceden kinetik katsayı, min^{-1}
k_r	Reaksiyon için psödo-birinci dereceden kinetik katsayı, min^{-1}
ℓ	Membran kalınlığı, m veya μm
M	Reaktanların başlangıçtaki molar oranı
M_J	J bileşeninin molekül ağırlığı, g/mol
N_A	Asetik asit mol miktarı, mol
N_{A0}	Başlangıçtaki asetik asit mol miktarı, mol
N_J	J bileşeninin mol miktarı, mol
n_J	J bileşeninin molar akışı, $mol/m^2 \cdot min$
$n_{F,C}$	Beslemedeki C bileşeninin mol kesri
$n_{P,C}$	Permeattaki C bileşeninin mol kesri
P_i	i bileşenin geçirgenliği, $g \cdot cm/cm^2h$
p	Toplanan ürün (permeat) miktarı, kg
R_J	Reaksiyon karışımı hacmi-bileşen J'nin spesifik üretim hızı, $mol/L \cdot min$
r	Reaksiyon karışımı hacmi-spesifik reaksiyon hızı, $mol/L \cdot min$
r''	Heterojen katalizli reaksiyon için reaksiyon hızı, mol/kg katalizör $\cdot min$
S	Efektif membran alanı, m^2 veya cm^2
S/V	Efektif membran alanı/reaksiyon karışımı hacmi oranı, m^{-1} veya cm^{-1}
T	Sıcaklık, $^{\circ}C$
TS	Toplam sorpsiyon (g penetrant/g kuru membran)
t	reaksiyon süresi, h

V	Reaksiyon karışımı hacmi, m ³ veya cm ³
v _J	J bileşeni eşitlik (7.3)'de verilen parametre
W	Katalizör ağırlığı, kg
W _{dr}	Kuru membran ağırlığı, g
W _{sw}	Şişmiş membran alanı, g
X	Asetik asit dönüşümü
X _i	i bileşeninin dönüşümü
x	i veya j bileşenlerinin beslemedeki ağırlık kesri
Y	i veya j bileşenlerinin permeattaki ağırlık kesri
α	Seçicilik
α ₁	Pervaporasyon sabiti
β	Eşitlik (7.9d)'de verilen bir sabit
β ₁	Pervaporasyon sabiti
γ _i	i bileşeninin aktivite katsayısı
γ _{F,C}	Beslemedeki C bileşeninin aktivite katsayısı
γ _{P,C}	Permeattaki C bileşeninin aktivite katsayısı
δ	Çözünürlük parametresi, (cal/cm ³) ^{1/2}
Θ _J	Eşitlik (7.9d)'de verilen bir sabit
ρ	Reaksiyon karışımının yoğunluğu, kg/L
σ	Psödo-birinci dereceden katsayıların oranı (k _m /k _r)
υ	Herhangi bir reaksiyon zamanındaki reaktör hacminin başlangıçtaki reaktör hacmine oranı

Alt ve üst indis listesi

cat	Katalizör
dr	Kuru
D _p	Permeattaki ester bileşeni
F _{,C}	Beslemedeki C bileşeni
i	Bileşen
J	Bileşen
J _p	Permeattaki J bileşeni
P _{,C}	Permeattaki C bileşeni
sw	Şişmiş

KISALTMA LİSTESİ

ağ.	Ağırlıkça (%)
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
AlPO ₄	Alüminyum fosfat
AsAc	Asetik asit
BET	Brunauer, Emmett, Teller (BET teorisini bulan kişilerin soyadlarının ilk harfleri)
BuP	Butil propiyonat
CMR	Katalitik membran reaktör
CNMR	Katalitik seçici geçirgen olmayan membran reaktör
CSTR	Sürekli akışlı tank reaktör
ETBE	Etil-ter-butil eter
Fe-Mo	Demir-molibden
GC	Gaz kromatograf
GE	General Electric
H ⁺	Hidrojen iyonu
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Tungstofosforik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
IMCR	İnert membran katalitik reaktör
iBAc	İzobutil asetat
iBOH	İzobutanol
LiLaNiO	Lityum lantan nikel oksit
MeOH	Metanol
MgO	Magnezyum oksit
MIBK	Metil izobutil keton
MOR	Mordenit
N ₂	Azot
Na ⁺	Sodyum iyonu
Nafion 117	Sulfone edilmiş poli(tetrafluoroetilen) membran
NaOH	Sodyum hidroksit
nBOH	N-butanol
¹⁸ O	Oksijen izotopu
OH ⁻	Hidroksil iyonu
PAc	Propiyonik asit
PAN	Poliakrilonitril
PBCMR	Dolgulu yatak katalitik membran reaktör

PBCR	Dolgulu yatak membran reaktör
Pd	Paladyum
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEBA	Polieter-b-amid
PEI	Polieterimid
PFR	Sürekli yığın akışlı reaktör
PI	Vakum ölçer
POPMI	4,4-oksidifenilen piromellitimid
PPS	Polifenilen sülfid
PSSA	Polistiren sulfonik asit
pTSA	P-toluensulfonik asit
PV	Pervaporasyon
PVA	Polivinilalkol
PVMR	Pervaporasyon membran reaktör
RTV	Room Temperature Vulcanization
SBR	Basit kesikli membransız reaktör
SEM	Scanning Electron Microscope
SiO ₂	Silisyum oksit
SO ₄ ⁻²	Sülfat iyonu
SS	Paslanmaz çelik
Tac	Tartarik asit
TCD	Isıl iletkenlik dedektörü
TI	Sıcaklık ölçer
UNIFAC	Universal Functional Activity Coefficient
V/MgO	Vanadyum/magnezyum oksit
Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Zirkonyum sülfat tetrahidrat
ZSM-5	Zeolite Sieve of Molecular porosity-5

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	PVMR prosesinin şematik gösterimi.	2
Şekil 2.1	Membranların çeşitli kriterlere göre sınıflandırılması	4
Şekil 2.2	İki farklı boyutta molekülün çeşitli mekanizmalar yoluyla membran taşınımının şematik gösterimi	5
Şekil 2.3	Membran fonksiyonlarına göre membran reaktör çeşitlerinin sınıflandırılması	7
Şekil 3.1	Çözünme-difüzyon modeli	11
Şekil 3.2	Literatürde yer alan bir PVMR uygulamasına ait deneysel düzenek.....	12
Şekil 3.3	Bir karboksilli asit ve bir alkolün esterleşme reaksiyonunun mekanizması	13
Şekil 3.4	Katalitik reaksiyon ve pervaporasyonun birleşmesinden oluşan PVMR’lerde kullanılan proses konfigürasyonları: (a) kesikli proses konfigürasyonları (b) yarı-kesikli proses ve (c) sürekli proses konfigürasyonları ve Sulzer Chemtech firmasının PERVAP SMS membran modülünün şematik gösterimi	15
Şekil 3.5	Kompozit katalitik membran reaktörde asetik asitin butanolle esterleşme reaksiyonu	16
Şekil 3.6	Pervaporasyon sisteminin şematik gösterimi: (1) membran; (2) sinterlenmiş metal; (3) hücre; (4) su banyosu; (5) ısıtıcı; (6) mekanik karıştırıcı; (7) basınç ölçer; (8) soğuk tuzak; (9) vakum pompası; ve (10) sıcaklık kontrol aleti.....	18
Şekil 3.7	Borusal buhar permeasyon membran kesikli reaktörün şematik gösterimi	18
Şekil 3.8	Esterleşme tepkimesi	19
Şekil 4.1	İzobutil asetat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonu ve molekül yapıları	22
Şekil 4.2	Polimer zincirleri, çapraz bağlar, hidrasyon suyu, sabit iyon değiştirme sitleri ve hareketli değiştirilebilir iyonlar	27
Şekil 4.3	Sülfürik asitin elektronik yapısı	28
Şekil 4.4	Amberlyst 15 granüllerinin SEM fotoğrafları	29
Şekil 4.5	Amberlyst 35 granüllerinin SEM fotoğrafları	30
Şekil 4.6	Amberlite IR-120 granüllerinin SEM fotoğrafları.....	31
Şekil 4.7	Dowex 50W-X8 granüllerinin SEM fotoğrafları.....	32
Şekil 4.8	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörünün SEM fotoğrafları.....	33
Şekil 4.9	Nafyon SAC 13 granüllerinin SEM fotoğrafları.....	34
Şekil 4.10	PDMS’nin çapraz bağlanma mekanizması	36

Şekil 4.11	PVA'nın tartarik asit ile çapraz bağlanma mekanizması.....	37
Şekil 4.12	PERVAP kompozit membranı	39
Şekil 4.13	Ticari Nafion 117 membranın yapısı	39
Şekil 4.14	Membransız esterleşme reaksiyonu deneyleri için kullanılan basit kesikli reaktör (SBR) deney düzeneği: 1) Reaktör balonu, 2) Geri Soğutucu, 3) Sirkülatör, 4) Sıcaklık ölçer, 5) Manyetik Karıştırıcı.	42
Şekil 4.15	Pervaporasyon membran reaktör (PVMR) deney düzeneği	43
Şekil 5.1	PDMS membrandaki toplam sorpsiyon sonuçlarının grafiksel gösterimi. .	46
Şekil 5.2	Sülfürik asit katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR'de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (M=1:1), a) C=3.33 g/L, b) C=1.667 g/L.	47
Şekil 5.3	Sülfürik asit katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi, a) ve b): C=3.33 g/L, M=1:1; c) ve d): C=1.667 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C (60°C için normalize değerler), c) T=60°C, d) T=70°C.	48
Şekil 5.4	Sülfürik asit katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi, a) ve b): (C=3.33 g/L, M=1:1); c) ve d): (C=1.667 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C; c) T=60°C, d) T=70°C.	49
Şekil 5.5	Sülfürik asit katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi a) ve b): (C=3.33 g/L, M=1:1); c) ve d): (C=1.667 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C; c) T=60°C, d) T=70°C.	51
Şekil 5.6	Sülfürik asit katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi a) ve b): (C=3.33 g/L, M=1:1); c) ve d): (C=1.667 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C; c) T=60°C, d) T=70°C....	52
Şekil 5.7	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR'de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.	53
Şekil 5.8	Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	54
Şekil 5.9	Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	55
Şekil 5.10	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	56
Şekil 5.11	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	57
Şekil 5.12	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı	

	seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	58
şekil 5.13	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.....	59
şekil 5.14	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	60
şekil 5.15	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	61
şekil 5.16	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR'de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dōnüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.....	62
şekil 5.17	Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	63
şekil 5.18	Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	64
şekil 5.19	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	65
şekil 5.20	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	66
şekil 5.21	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	67
şekil 5.22	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.....	68
şekil 5.23	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C	69
şekil 5.24	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	70

Şekil 5.25	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.	70
Şekil 5.26	Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	71
Şekil 5.27	Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	72
Şekil 5.28	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	73
Şekil 5.29	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	74
Şekil 5.30	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	75
Şekil 5.31	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	76
Şekil 5.32	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	77
Şekil 5.33	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	78
Şekil 5.34	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.	79
Şekil 5.35	Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	80
Şekil 5.36	Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	81
Şekil 5.37	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	82

Şekil 5.38	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	83
Şekil 5.39	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	84
Şekil 5.40	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	85
Şekil 5.41	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	86
Şekil 5.42	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	87
Şekil 5.43	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR'de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması (C=16.67 g/L, M=1:1).	88
Şekil 5.44	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	89
Şekil 5.45	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	90
Şekil 5.46	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	91
Şekil 5.47	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	92
Şekil 5.48	Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR'de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması a) M=1:1, b) M=2:1.....	93
Şekil 5.49	Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	94

Şekil 5.50	Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	95
Şekil 5.51	Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	96
Şekil 5.52	Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	97
Şekil 5.53	Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.	98
Şekil 5.54	Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.	99
Şekil 5.55	Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.....	100
Şekil 5.56	Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.....	101
Şekil 5.57	Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=60°C), a) PVMR ve SBR, C=1.667 g/L, b) SBR, C=3.33 g/L.....	102
Şekil 5.58	Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, C=1,667 g/L), a) M=1:1, b) M=1.5:1.	103
Şekil 5.59	Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, C=1.667 g/L), a) M=1:1, b) M=1.5:1.	104
Şekil 5.60	Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, C=1.667 g/L), a) M=1:1, b) M=1.5:1.	105
Şekil 5.61	Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, C=1.667 g/L), a) M=1:1, b) M=1.5:1.	105
Şekil 5.62	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik	

	asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) T=60°C, b) T=70°C.....	106
Şekil 5.63	Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	107
Şekil 5.64	Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.....	108
Şekil 5.65	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	109
Şekil 5.66	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.....	110
Şekil 5.67	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	111
Şekil 5.68	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.....	112
Şekil 5.69	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	113
Şekil 5.70	Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.....	114
Şekil 5.71	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) T=60°C, b) T=70°C.....	115
Şekil 5.72	Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	116
Şekil 5.73	Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.....	117
Şekil 5.74	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	118

Şekil 5.75	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	119
Şekil 5.76	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.	120
Şekil 5.77	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	121
Şekil 5.78	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.	122
Şekil 5.79	Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	123
Şekil 5.80	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) T=60°C, b) T=70°C.	123
Şekil 5.81	Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.	124
Şekil 5.82	Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	125
Şekil 5.83	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.	126
Şekil 5.84	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	127
Şekil 5.85	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.	128
Şekil 5.86	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri	

	kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	129
Şekil 5.87	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.	130
Şekil 5.88	Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	131
Şekil 5.89	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C, ..	132
Şekil 5.90	Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=50°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	133
Şekil 5.91	Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.	134
Şekil 5.92	Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	135
Şekil 5.93	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=50°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	136
Şekil 5.94	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.	137
Şekil 5.95	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	138
Şekil 5.96	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=50°C), a) M=1:1, b) M=2:1.	138
Şekil 5.97	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.	139
Şekil 5.98	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri	

	kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.....	140
Şekil 5.99	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=50°C), a) M=1:1, b) M=2:1.....	140
Şekil 5.100	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	141
Şekil 5.101	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.....	142
Şekil 5.102	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması, (T=60°C, C=16.67 g/L).....	143
Şekil 5.103	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	144
Şekil 5.104	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	145
Şekil 5.105	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	146
Şekil 5.106	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	147
Şekil 5.107	Nafion SAC 13 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’ de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması, (T=60°C, C=16.67 g/L).....	148
Şekil 5.108	Nafion SAC 13 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	149
Şekil 5.109	Nafion SAC 13 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.....	150
Şekil 5.110	Nafion SAC 13 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri	

	kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1	151
Şekil 5.111	Nafion SAC 13 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1	152
Şekil 5.112	Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) T=60°C, b) T=70°C	153
Şekil 5.113	Katalizörsüz olarak PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1	154
Şekil 5.114	Katalizörsüz olarak PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1	155
Şekil 5.115	Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1	156
Şekil 5.116	Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1	157
Şekil 5.117	Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1	158
Şekil 5.118	Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1	159
Şekil 5.119	Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1	160
Şekil 5.120	Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1	161
Şekil 5.121	Farklı sülfürik asit katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin a) zamanın ve b) katalizör derişiminin bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).	162

Şekil 5.122	Farklı derişimlerdeki sülfürik asit katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1, T=60°C). a) C=0.833, b) C=1.667, c) C=3.33 g/L H ₂ SO ₄	163
Şekil 5.123	Farklı derişimlerdeki sülfürik asit katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) 0.833, b) 1.667, c) 3.33 g/L H ₂ SO ₄	164
Şekil 5.124	Farklı derişimlerdeki sülfürik asit katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) 0.833, b) 1.667, c) 3.33 g/L H ₂ SO ₄	165
Şekil 5.125	Farklı derişimlerdeki sülfürik asit katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=0.833 g/L, b) C=1.667 g/L, c) C=3.33 g/L H ₂ SO ₄	166
Şekil 5.126	Farklı Amberlyst 15 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, a) zamanın ve b) katalizör derişiminin bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).....	167
Şekil 5.127	Farklı derişimlerdeki Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 15.....	168
Şekil 5.128	Farklı derişimlerdeki Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 15.....	169
Şekil 5.129	Farklı derişimlerdeki Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 15.....	170
Şekil 5.130	Farklı derişimlerdeki Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 15.....	171
Şekil 5.131	Farklı Amberlyst 35 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, a) zamanın ve b) katalizör derişiminin bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).....	172
Şekil 5.132	Farklı derişimlerdeki Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33, b) C=10, c) C=16.67 g/L Amberlyst 35.....	173
Şekil 5.133	Farklı derişimlerdeki Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon	

	zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 35.....	174
Şekil 5.134	Farklı derişimlerdeki Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 35.....	175
Şekil 5.135	Farklı derişimlerdeki Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 35.....	176
Şekil 5.136	Farklı Amberlite IR-120 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, a) zamanın ve b) katalizör derişiminin bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).	177
Şekil 5.137	Farklı derişimlerdeki Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33, b) C=10, c) C=16.67 g/L Amberlite IR-120.	178
Şekil 5.138	Farklı derişimlerdeki Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlite IR-120.....	179
Şekil 5.139	Farklı derişimlerdeki Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlite IR-120.	180
Şekil 5.140	Farklı derişimlerdeki Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlite IR-120.	181
Şekil 5.141	Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın a) ve katalizör derişiminin b) bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).	182
Şekil 5.142	Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Dowex 50W-X8.....	183
Şekil 5.143	Farklı derişimlerdeki Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Dowex 50W-X8.....	184
Şekil 5.144	Farklı derişimlerdeki Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Dowex 50W-X8.....	185

Şekil 5.145	Farklı derişimlerdeki Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Dowex 50W-X8.	186
Şekil 5.146	Farklı $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR'de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).	187
Şekil 5.147	Farklı derişimlerdeki $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	188
Şekil 5.148	Farklı derişimlerdeki $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	189
Şekil 5.149	Farklı derişimlerdeki $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	189
Şekil 5.150	Farklı derişimlerdeki $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	190
Şekil 5.151	Farklı efektif membran alanı/reaksiyon hacmi (S/V) oranlarının PVMR ve SBR'de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (T=50°C, C=16.67 g/L, M=1:1).	191
Şekil 5.152	Farklı S/V oranlarıyla PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=50°C, C=16.67 g/L, M=1:1), a) S/V = 0.0867 cm ⁻¹ , b) S/V = 0.1325 cm ⁻¹	191
Şekil 5.153	Farklı S/V oranlarıyla PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=50°C, C=16.67 g/L, M=1:1), a) S/V= 0.0867 cm ⁻¹ , b) S/V=0.1325 cm ⁻¹	192
Şekil 5.154	Farklı S/V oranlarıyla PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=50°C, C=16.67 g/L, M=1:1), a) S/V = 0.0867 cm ⁻¹ , b) S/V=0.1325 cm ⁻¹	193
Şekil 5.155	Farklı S/V oranlarıyla PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=50°C, C=16.67 g/L, M=1:1), a) S/V = 0.0867 cm ⁻¹ , b) S/V=0.1325 cm ⁻¹	193
Şekil 5.156	Farklı membran tiplerinin PVMR ve SBR'de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak	

	karşılaştırılması ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{ cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) $M=1:1$ ve b) $M=8:1$	194
Şekil 5.157	Nafion 117 membranla elde edilen çift fazlı permeatın faz kompozisyonları ve faz ağırlıkları: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{ cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8).	195
Şekil 5.158	PVMR deneylerinde, hidrofilik membranlar için reaktör kompozisyonları ve hidrofobik PDMS membran için permeat kompozisyonu ($C=16.67\text{ g/L}$, $T=70^{\circ}\text{C}$, $S/V=0.1325\text{ cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA..	197
Şekil 5.159	Farklı membranlarla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{ cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA....	198
Şekil 5.160	Farklı membranlarla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAC’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{ cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA....	200
Şekil 5.161	Farklı membranlarla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{ cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA.....	201
Şekil 5.162	Farklı membranlarla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{ cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA.....	202
Şekil 5.163	Farklı katalizör tiplerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması ($T=60^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$)	203
Şekil 6.1	Butil propiyonat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonu.....	204
Şekil 6.2	Butil propiyonat esterleşmesine yönelik PDMS membrandaki toplam sorpsiyon sonuçlarının grafiksel gösterimi	206
Şekil 6.3	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen propiyonik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması ($C=16.67\text{ g/L}$, $M=1:1$).....	207
Şekil 6.4	Farklı sıcaklıklarda Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($C=16.67\text{ g/L}$, $M=1:1$), a) $T=60^{\circ}\text{C}$, b) $T=70^{\circ}\text{C}$	208
Şekil 6.5	Farklı sıcaklıklarda Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, BuP’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($C=16.67\text{ g/L}$, $M=1:1$), a) $T=60^{\circ}\text{C}$, b) $T=70^{\circ}\text{C}$	209
Şekil 6.6	Farklı sıcaklıklarda Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($C=16.67\text{ g/L}$, $M=1:1$), a) $T=60^{\circ}\text{C}$, b) $T=70^{\circ}\text{C}$	210

Şekil 6.7	Farklı sıcaklıklarda Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=60°C, b) T=70°C. 210
Şekil 6.8	Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen propiyonik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması (T=60°C, M=1:1)..... 211
Şekil 6.9	Farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1. 212
Şekil 6.10	Farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, BuP’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1. 212
Şekil 6.11	Farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1. 213
Şekil 6.12	Farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1. 214
Şekil 6.13	Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen propiyonik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (T=60°C, M=1:1) 215
Şekil 6.14	Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinde PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L..... 215
Şekil 6.15	Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinde PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, BuP’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L..... 216
Şekil 6.16	Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinde PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L. 217
Şekil 6.17	Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinde PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L..... 217
Şekil 6.18	Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı PVMR ve SBR deneylerinde elde edilen propiyonik asit dönüşümlerinin, birbiriyle ve katalizörsüz deneylerle karşılaştırılması 218
Şekil 6.19	Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve katalizörsüz olarak yapılan PVMR deneylerinde elde edilen toplam ve kısmi akılar: (T=60°C, M=1:1),

	a) Dowex 50W-X8, b) Amberlyst 15, c) Amberlyst 35, d) Katalizörsüz deney.....	219
Şekil 6.20	Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve katalizörsüz olarak yapılan PVMR deneylerinde, BuP'in, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) Dowex 50W-X8, b) Amberlyst 15, c) Amberlyst 35, d) Katalizörsüz deney.	220
Şekil 6.21	Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve katalizörsüz olarak yapılan PVMR deneylerinde, her bir bileşenin, geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) Dowex 50W-X8, b) Amberlyst 15, c) Amberlyst 35, d) Katalizörsüz deney.....	221
Şekil 6.22	Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve katalizörsüz olarak yapılan PVMR deneylerinde, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) Dowex 50W-X8, b) Amberlyst 15, c) Amberlyst 35, d) Katalizörsüz deney.	222
Şekil 6.23	İzobutil asetat ve butil propiyonat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonlarının PVMR'de elde edilen dönüşümlerinin karşılaştırılması (T=70°C, M=1:1, C=16.67 g/L Dowex 50W-X8).....	223
Şekil 7.1	Modelde ele alınan yarı kesikli reaktör konfigürasyonu.	228
Şekil 7.2	Bu doktora tezinde çalışılan koşullar ve mükemmel membran durumlarında elde edilmiş olan model sonuçlarının deneysel sonuçlarla karşılaştırılması: a) Dowex 50W-X8 b) Amberlite IR-120 c) Amberlyst 15, d) Amberlyst 35 e) Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörü deneyleri	231

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Endüstriyel membran reaktör uygulamaları8
Çizelge 2.2	Literatürde yeralan bazı membran reaktör uygulamaları9
Çizelge 3.1	PV yardımcı esterleşme reaksiyonlarının bir özeti17
Çizelge 4.1	İzobutil asetat esterleşme reaksiyonu reaktan ve ürünlerinin bazı özellikleri23
Çizelge 4.2	İzobutil asetat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonunun PVMR' da incelenmesine yönelik deney planı.25
Çizelge 4.3	Sülfürik asit katalizörünün fiziksel özellikleri.28
Çizelge 4.4	Amberlyst 15 katalizörünün fiziksel özellikleri.30
Çizelge 4.5	Amberlyst 35 katalizörünün fiziksel özellikleri.31
Çizelge 4.6	Amberlite IR-120 katalizörünün fiziksel özellikleri.32
Çizelge 4.7	Dowex 50W-X8 katalizörünün fiziksel özellikleri.33
Çizelge 4.8	Zr(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O katalizörünün fiziksel özellikleri.34
Çizelge 4.9	Nafyon SAC 13 katalizörünün fiziksel özellikleri35
Çizelge 4.10	Kullanılan ticari membranlar hakkında bazı yararlı bilgiler38
Çizelge 6.1	Butil propiyonat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonunun PVMR' da incelenmesine yönelik deney planı.205

KESİKLİ MEMBRAN REAKTÖRDE İZOBUTİL ASETAT ELDESİNE YÖNELİK ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN ÇEŞİTLİ KATALİZÖRLER VARLIĞINDA İNCELENMESİ

Sevinç KORKMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Salih DİNÇER

Pervaporasyon enerji tasarrufu sağlayan ve çevre dostu bir ayırma teknolojisi olarak son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Bir sıvı karışımından bir veya daha fazla bileşeni ayırmak için seçici polimerik membranların kullanıldığı pervaporasyonda, membranın bir tarafıyla temas halindeki ayrılacak olan sıvı karışımı membrana sorplandıktan sonra membran boyunca seçici olarak difüzlenerak membranın diğer tarafından uygun bir vakum altında buhar fazında çıkar ve ürün yoğuşturularak alınır. Geleneksel ayırma yöntemlerine nazaran daha az enerji gerektiren ve daha az maliyetli olan pervaporasyon prosesi, esterleşme sırasında ürünü (ester), ya da yan ürünü (su) reaksiyon ortamından uzaklaştırmak suretiyle reaksiyonu uygun bir yöne kaydırarak dönüşümün artmasını sağlar ve reaksiyon zamanını kısaltır. Pervaporasyon membran reaktör (PVMR) olarak bilinen bu tür reaktörlerde uygun membranın kullanılmasıyla geleneksel esterleşme proseslerine oranla aynı reaksiyon sürelerinde daha yüksek dönüşümler elde edilmektedir.

Bu çalışmada, özellikle kozmetik, aroma ve boya endüstrilerinde geniş kullanım alanlarına sahip değerli bir çözücü olan izobutil asetatın, ürün olarak daha yüksek dönüşümlerle elde edildiği pervaporasyon-esterleşme denge reaksiyonları kesikli bir PVMR’da homojen (sülfürik asit) ve heterojen (Dowex 50W-X8, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, Nafion SAC-13) katalizörler varlığında farklı sıcaklık, katalizör derişimi, başlangıç reaktan mol oranı ve efektif membran alanı/reaksiyon hacmi oranlarında incelenmiştir. Membran olarak, esterlere karşı seçici olan çapraz bağlı polidimetilsiloksan (PDMS) membran laboratuvarımızda hazırlanmış ve PVMR’ de kullanılmıştır. Ayrıca, laboratuvarımızda hazırlanan tartarik asit (Tac) ile çapraz bağlanmış polivinil alkol (PVA) membran ile ticari PERVAP 1201,

PERVAP 2216, Nafion 117 membranlar da bu çalışmada kullanılmıştır. PVMR deneyleriyle karşılaştırma amacıyla basit kesikli membransız reaktörde (SBR) kinetik esterleşme reaksiyonu deneyleri aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. İlave olarak, daha uzun moleküllü bir ester olan butil propiyonat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonu da PVMR ve SBR’de Dowex 50W-X8 katalizörü varlığında, izobutil asetat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonu ile karşılaştırma amacıyla, çeşitli sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranları ve katalizör derişimlerinde çalışılmıştır. Son olarak ise literatürde geçen bir PVMR analizine dayanarak bu doktora tezinde yer alan PVMR’de izobutil asetat üretimine yönelik esterleşme çalışmaları için bir modelleme çalışması sunulmuştur.

Sorpsiyon sonuçları, PDMS membranın ester ürünlere karşı seçiciliğini ortaya koymuş; sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranı, katalizör derişimi ve efektif membran alanı/reaksiyon hacmi oranı artışıyla dönüşümün arttığı ve PVMR sonucu elde edilen dönüşümlerin dengenin PDMS tarafından ürünler lehine kaydırılması sonucunda SBR’de elde edilen dönüşümlerden daha yüksek çıktığı; PDMS membranla makul akıların elde edilebileceği ve membranın iBAc esterleşme reaksiyonunda iBAc’ı, BuP esterleşmesinde ise ester ürün BuP’ı diğer bileşenlerden daha çok seçtiği görülmüştür. Çalışılan çeşitli katalizörlerle ve katalizörsüz olarak yapılan deneyler arasında dönüşüm sıralaması şu şekilde gerçekleşmiştir: katalizörsüz < Nafion SAC 13 < Amberlyst 35 < $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ < Amberlyst 15 < Amberlite IR-120 < Dowex 50W-X8 < sülfürik asit. Farklı membranlarla elde edilen dönüşüm sıralaması $X_{PERVAP\ 2216} > X_{Nafion\ 117} > X_{PERVAP\ 1201} \approx X_{PDMS} > X_{PVA}$ şeklindedir. İBAc üretimine yönelik PVMR deneylerinde elde edilen dönüşümlerin BuP için yapılan deneylerde elde edilen dönüşümlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Denenen modelleme çalışmasında model sonuçları deneysel sonuçlara yakın çıkmış; özellikle de reaksiyon ilerledikçe reaksiyonun model dönüşüm eğrileri, deneysel dönüşüm eğrilerine yaklaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pervaporasyon membran reaktör (PVMR), basit kesikli membransız reaktör (SBR), esterleşme, polidimetilsiloksan (PDMS), katalizör, izobutil asetat, butil propiyonat.

ABSTRACT

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

Sevinç KORKMAZ

Department of Chemical Engineering
PhD. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Salih DİNÇER

Pervaporation in recent years has received strong attention from industry as a novel, energy-efficient and environmental-friendly separation technology. Pervaporation employs selective polymeric membranes to separate liquid mixtures. Liquid mixture contacts one side of the membrane surface, is sorbed by the membrane, and selectively diffuses through the membrane to be separated on the other side appearing in vapor form with the application of an appropriate vacuum. Permeate is condensed and then removed. Removing product (ester) or by-product (water) from the catalysed reaction medium during esterification by using pervaporation technique, a pervaporation membrane reactor (PVMR) reduces operational cost and energy consumption, and enables increasing of conversion by shifting the reaction in desired direction, and thus reduces reaction time when compared with conventional reaction processes.

In this study, a pervaporation-esterification equilibrium reaction to produce isobutyl acetate, which finds use in solvent applications, and in cosmetics, aroma, and paint industries, was investigated in a batch PVMR using homogenous (sulphuric acid) and heterogeneous (Dowex 50W-X8, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Nafion SAC-13) catalysts at different temperatures, catalyst concentrations, initial reactant molar ratios and effective membrane area/reaction mixture volume ratios. A cross-linked polydimethylsiloxane (PDMS) membrane selective to esters was prepared, and used in PVMR. Additionally, polyvinyl alcohol (PVA) crosslinked with tartaric acid (Tac), PERVAP 1201, PERVAP 2216, Nafion 117 membranes were used in this study. Batch reactions were carried out also in a simple batch reactor (SBR) without pervaporation under the same reaction conditions to

compare conversions of the reactions with and without pervaporation. Additionally, esterification reaction to produce butyl propionate which is an ester having a longer molecular size was studied in both PVMR and SBR at different temperatures, catalyst concentrations and initial reactant molar ratios using Dowex 50W-X8 catalyst, in order to compare the conversions of the isobutyl acetate producing esterification reaction. Finally, a modeling study is proposed based on a literature study analyzing PVMR, for the isobutyl acetate producing esterification reaction studies within this doctorate thesis.

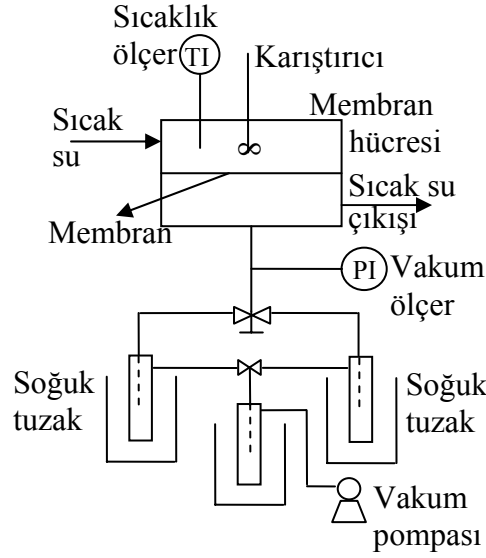
The sorption results showed that PDMS membrane selectively permeates the ester products. The conversions were found to increase by increasing the temperature, the initial molar ratio of the reactants, the catalyst concentration and the effective membrane area/reaction mixture volume ratio. Higher conversions were obtained in the PVMR system than the SBR system due to the equilibrium shift caused by the membranes. PVMR results show that the PDMS membrane can be used to remove selectively the isobutyl acetate or butyl propionate formed in the esterification reactions separately with reasonable pervaporation fluxes. The conversions obtained by using different catalysts and non catalytic experiments decrease in the following order: non catalytic < Nafion SAC 13 < Amberlyst 35 < $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ < Amberlyst 15 < Amberlite IR-120 < Dowex 50W-X8 < sulphuric acid. The conversions obtained by using different membranes decrease in the following order: $X_{\text{PERVAP 2216}} > X_{\text{Nafion 117}} > X_{\text{PERVAP 1201}} \approx X_{\text{PDMS}} > X_{\text{PVA}}$. Higher conversions were obtained in the iBAc producing PVMR system than the BuP producing PVMR system. The results of the proposed model were in agreement with experimental results; the conversion curves of the model and the experiments were in better agreement as the reaction time increased.

Key words: Pervaporation membrane reactor (PMVR), simple batch reactor (SBR), esterification, polydimethylsiloxane (PDMS), catalyst, isobutyl acetate, butyl propionate.

GİRİŞ

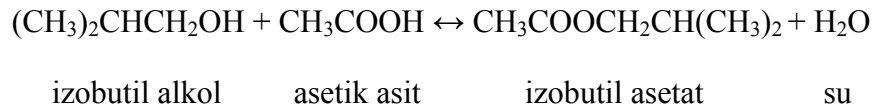
1.1 Literatür Özeti

İlk olarak 1970lerde uygulanmaya başlanan membran reaktörler ürünlerin ayrılması, saflaştırılması, reaksiyonu katalizlemek veya inhibe etmek ya da dengeyi istenen yöne çevirmek için katalizör varlığında membran kullanan sistemlerdir ve son yıllarda kimya, biyoteknoloji, çevre ve petrokimya endüstrisinde gittikçe artan bir önem kazanmaktadır [1], [2]. Geleneksel yöntemlere nazaran daha az enerji gerektiren ve daha az maliyetli olan pervaporasyon membran reaktör (PVMR) prosesi (Şekil 1.1), esterleşme sırasında ürünü (ester) ya da yan ürünü (su) reaksiyon ortamından uzaklaştırmak suretiyle reaksiyonu uygun bir yöne kaydırır ve reaksiyon zamanını kısaltır [3], [4]. PVMR'ler verimliliğin reaksiyon dengesi ile sınırlanmaması sayesinde daha yüksek dönüşüm elde edilmesi, reaksiyonun daha hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi ve üretim maliyetlerinin azalması avantajlarından dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir [4], [5]. Reaksiyon oluşurken ortamdaki sıvı ürünün seçici olarak PV ilkesiyle (sorpsiyon ve difüzyon) geçirilip termodinamik dengenin ürün yönünde kaydırılması pervaporasyon membran reaktör (PVMR) uygulamasının kuramsal temelini oluşturmaktadır.



Şekil 1.1 PVMR prosesinin şematik gösterimi.

İzobutil asetat aşağıda görülen reaksiyon denklemi ile



elde edilmekte ve nitroselüloz kaplamalarda, yağ verniklerinde, seyrelticilerde, cila ve verniklerde çözücü olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [6]. Ayrıca, endüstriyel temizlik maddelerinde, yapıştırıcılarda, mürekkep yapımında da yararlanılmaktadır [7]. İzobutil asetat, atmosferik basınçta, esterleşme reaktanı olan izobutil alkolle azeotrop oluşturmaktadır [7]. Azeotropların geleneksel ayırma işlemleriyle ayrılması zor olduğundan, iBAC eldesinde, azeotropik karışımları daha ekonomik bir şekilde ayırmada başarılı olan pervaporasyon işlemi etkin olarak kullanılabilir.

1.2 Tezin Amacı

Bu doktora tezi çalışmasında boya, vernik ve kaplama endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılan bir çözücü olan izobutil asetat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonu, çeşitli katalizörler varlığında, kesikli bir PVMR’de incelenmiştir. Yapılan her PVMR deneyi için karşılaştırma amacıyla basit kesikli membransız reaktörde (SBR) kinetik esterleşme

reaksiyonu deneyleri aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. İlave olarak butil propiyonat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonu da PVMR ve SBR’de Dowex 50W-X8 katalizörü varlığında çeşitli sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranları ve katalizör derişimlerinde çalışılmıştır.

1.3 Orijinal Katkı

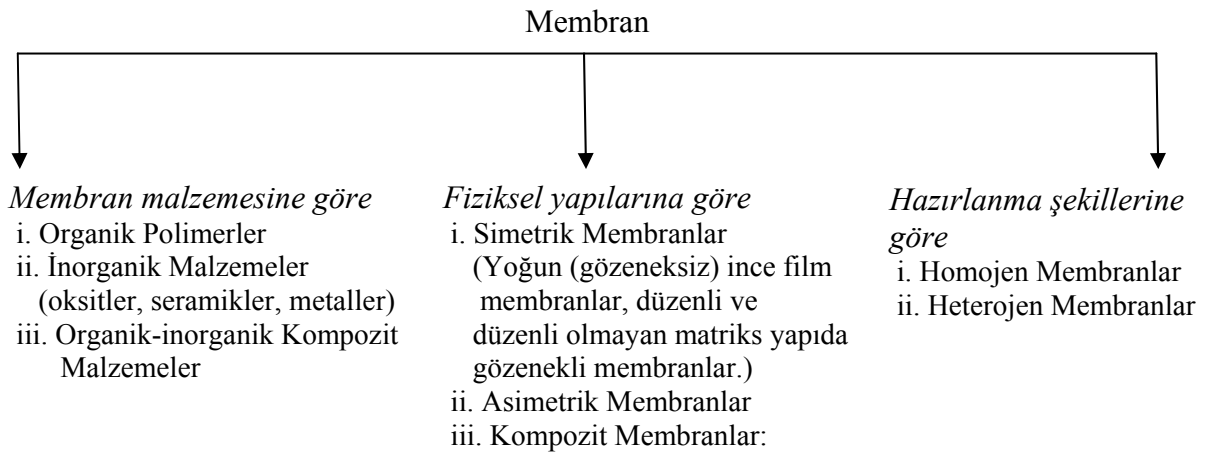
Literatürde üzerine PVMR çalışması bulunmayan izobutil asetatın üretimine yönelik sözü edilen esterleşme reaksiyonunun ele alınması, değişik katalizörlerin aynı çalışma koşulları altında denenmesi ve bu tip reaksiyonda değişik membranların kullanılması, başta kozmetik, aroma, boya ve organik kimyasal üretim olmak üzere çeşitli sanayi uygulamalarında yarar sağlayacaktır.

MEMBRAN VE MEMBRAN REAKTÖR KAVRAMI

2.1 Membranın Tanımı

Membran, temas halinde bulunan sıvı ve/veya buhar (gaz) gibi iki akışkan fazındaki moleküler veya iyonik türlerin akışına karşı bariyer gibi davranan ve bir fazdan diğerine belli ölçüde taşınım sağlayan heterojen veya homojen bir fazdır [8]. Membran fazı katı, sıvı veya gaz halinde olabilir [9], [10]. Membranlar 100 yılı aşkın bir süredir ayırma ajanı olarak bilinmelerine karşın geniş çapta uygulamaları son 50 yılda yaygın hale gelmiştir [11].

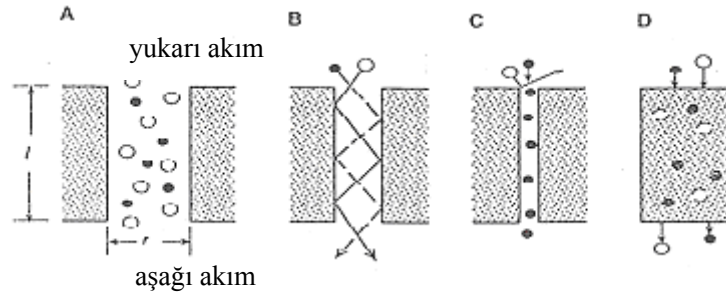
Membranlar Şekil 2.1’de verilen üç farklı kritere göre sınıflandırılabilir:



Şekil 2.1 Membranların çeşitli kriterlere göre sınıflandırılması [8],[12-16].

Polimerik bir membran, fonksiyonu gereği bariyer gibi davranarak çeşitli türlerin geçişine karşı direnç gösterir ve farklı türler membrandan farklı hızda geçerler. Bu

durum, “geçirgenlik” ve “seçicilik” gibi iki kavramın açıklanmasıyla daha iyi anlaşılabilir. İlki bir türün polimerik membrandan geçiş hızının bir ölçütü, ikincisi ise iki türün birbirlerine göre geçiş hızlarının bir ölçütüdür [17]. Sıvı ve gaz moleküllerinin membranlarda taşınımı Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Soldan sağa: A geniş r çaplı gözeneklerden viskoz akış (ayırma yok); B Knudsen akış (molekül ağırlıklardaki farka dayalı ayırma); C moleküler eleme (bağıl difüzyon hızlarına ve gözenek duvarlarındaki yüzey sorpsiyonuna bağlı ayırma) ve D yoğun bir membranda çözünme-difüzyon (göreceli çözünürlük ve difüzyon hızına dayalı ayırma) [13].



Şekil 2.2 İki farklı boyutta molekülün çeşitli mekanizmalar yoluyla membran taşınımının şematik gösterimi [13].

Membrandan geçen bileşen “permeat”, membran tarafından tutulan bileşen ise “konsantrat” veya “retentat” olarak adlandırılır. Bazen permeat fazını uzaklaştırmak için ortama başka bir sıvı veya gaz ilave edilir ki bu da “süpürücü” (veya taşıyıcı) adını alır [18].

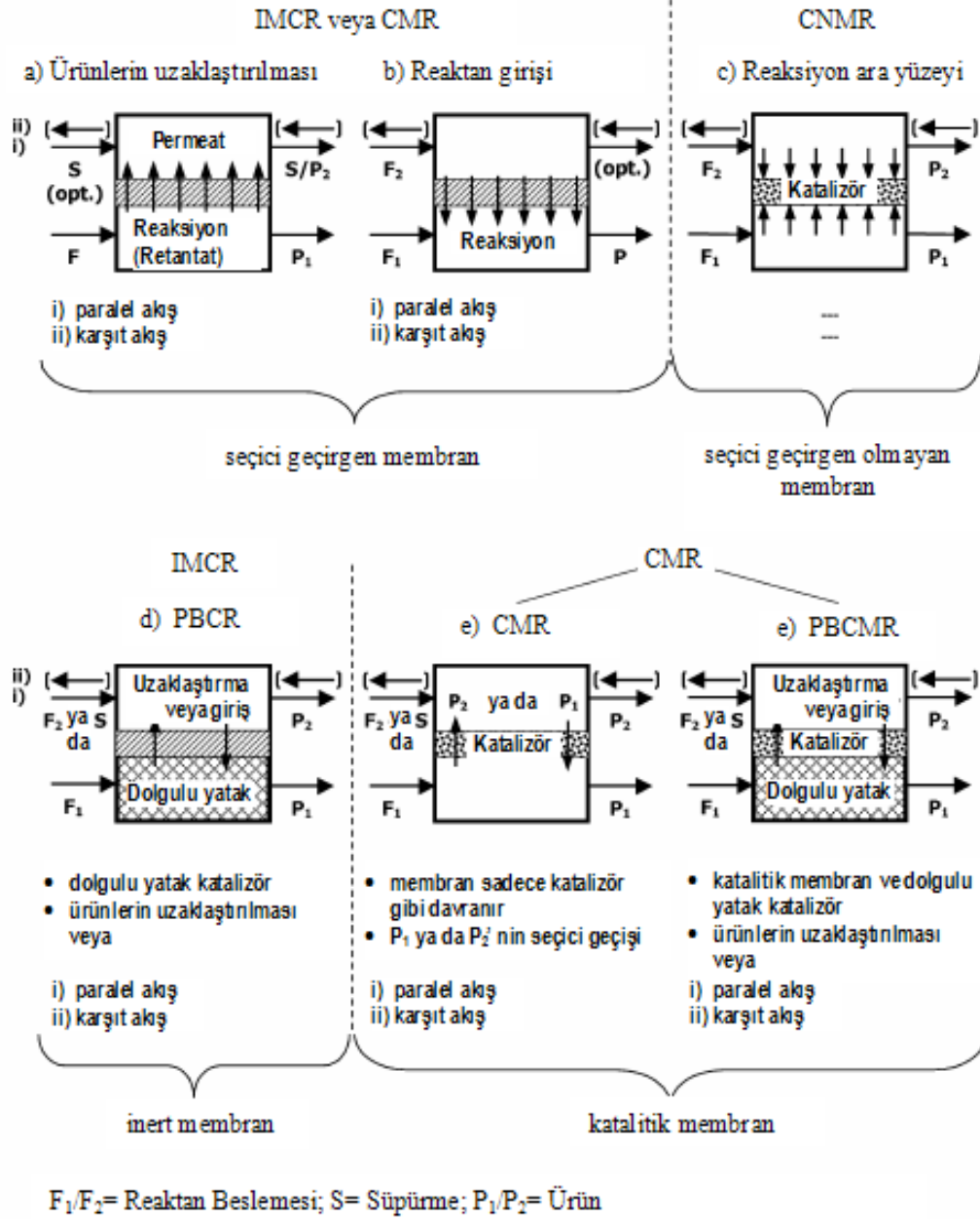
2.2 Membran Reaktör Kavramı

Membran reaktörler çeşitli dönüşüm/ayırma prosesleri için ümit vaat eden bir teknoloji sunmaktadır. Aynı anda hem reaksiyon hem de ayırma işlemini gerçekleştirmesi ve böylece dengeyi istenilen yönde değiştirilebilmesine olanak sağlayarak reaksiyon verimliliğini artırması en büyük avantajıdır [1], [10]. İlk olarak 1970lerde uygulanmaya başlanan membran reaktör sistemleri, reaktördeki fonksiyonları aşağıdaki gibi olabilen membranlar kullanmaktadır [1]:

- reaksiyon ortamından ürünlerin ayrılması
- giriş akımından bir reaktanın reaktöre girmeden ayrılması
- bir veya iki reaktanın kontrol edilmesi

- dağılmayan faz teması
- katalizörü reaktörde ayrı tutma
- katalizörü içinde ve ya üzerinde sabit tutma
- membranın katalizör olması
- membranın reaktör olması
- katı elektrolit membran; elektrotları ve iletken iyonları destekler
- ısı aktarımı ve sıvı reaksiyon ortamını sabitleştirme

Şekil 2.3’de görüldüğü üzere membran fonksiyonlarına göre membran reaktör tiplerini tanımlayacak olursak [19]: Katalitik membran reaktör (CMR): Destekleyici bir tabaka, seçici geçirgen ve katalitik bir membrandan oluşur. Bu membranın bizzat reaksiyona katılması anlamındadır. Sadece reaksiyon ürünlerinin bir kısmı (yeteri kadar küçük olanlar) membrandan geçerler. İnert membran katalitik reaktör (IMCR): Bu tip membran reaktörlerde katalizör ve membran ayrılmıştır. Membran reaktörlerin bu çeşidinde membran reaksiyona direkt olarak katılmaz. İnerttir ve basitçe reaksiyona giren maddeler ve ürünlerin bir kısmı için engel (bariyer) görevi görür. Yani membran sadece ayırma fonksiyonunu gerçekleştirir. Katalitik seçici geçirgen olmayan membran reaktör (CNMR): Bir tabaka ve seçici geçirgen olmayan katalitik bir membrandan oluşur. Dolgulu yatak membran reaktör (PBCR): Katalizör membranın dışında bulunur. Dolgulu yatak katalitik membran reaktör (PBCMR): Katalizör seçici geçirgen membranda ve membranın dışındaki dolgulu yatakta bulunur [19].



Şekil 2.3 Membran fonksiyonlarına göre membran reaktör çeşitlerinin sınıflandırılması [19].

Membran reaktörlerin, i) sınırlı-dengeli reaksiyonlarda verimlilik ve zenginleştirme (bir reaksiyon ürünü membrandan seçici olarak geçer, bu suretle geleneksel sabit-yatak (fixed-bed) reaktörlere kıyasla geçiş başına dönüşüm zenginleşir (örn; dehidrojenasyon ve esterleşme reaksiyonlarında)); ii) seçiciliğin artırılması (membrandan seçici geçme ya da bir reaktanın kontrollü olarak verilmesi ile başarılabılır (örn. Hidrokarbonların seçici oksidasyonu)); ve iii) yeni gelişen uygulama olanaklarında (gazlara seçici geçirme gerektirmeyen bu sebeple endüstriyel başarıya daha yakın görünen bir dizi

potansiyel uygulama (ayrı reaktan beslemeli membran reaktör, katalitik filtreler ve tuzaklar, bulamaç (*slurry*) membran reaktör vb.), membranın, yapısına belirli bir fonksiyonel grup veya grupların eklenmesi suretiyle fonksiyonel hale getirildiği katalitik membran reaktörler) uygulamaları araştırılmaktadır [20-22]. Araştırmaların yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip membranların kullanımı üzerinde yoğunlaştığı membran reaktör sistemleri kısa kontakt zamanı, kontrollü gözenek büyüklüğü ve dağılımı, yüksek yüzey/hacim oranı, daha az kütle aktarım direnci ve reaksiyon ve ayırmanın aynı anda gerçekleşmesi gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır [1], [10], [20-23]. Çizelge 2.1 ve 2.2’de sırasıyla endüstriyel membran reaktör prosesleri ile literatürde yer alan bazı membran reaktör uygulamaları verilmektedir [24].

Çizelge 2.1 Endüstriyel membran reaktör uygulamaları [24]

Şirket	Ayırma tekniği	Uygulama	Malzeme
Degussa	Ultrafiltrasyon	Enantiomerik olarak saf L-amino asitlerinin üretimi	Akilaz membran
Air Products/ ceramatec	İyon- kondüksiyon	2010’da yapımı tamamlanacak olan sentez gazı üretimine yönelik iyon taşınım membran sentez-gazı prosesi	İnorganik perovskit yapılarıyla bağlantılı gözeneksiz seramik malzemeler
Akzo Nobel	Mikrofiltrasyon	Polikondenzasyon reaksiyonu	Alümina destek üzerinde mikro-gözenekli amorf silica, polivinilalkol/ nafyon

Çizelge 2.2 Literatürde yeralan bazı membran reaktör uygulamaları [24]

Reaksiyon Tipi	Reaksiyon	Reaktör Konfigüras.	Operasyon Koşulları	Membran
Dehidrojenasyon	-Metanolün formaldehite oksidatif dehidrojenasyonu	PBCR	200-250°C Fe-Mo oksit	Seçici geçirgen olmayan 316L paslanmaz çelik
	-Butanın butadiene oksidatif dehidrojenasyonu	CMR	550°C V/MgO	MgO ile aşılınmış alümina
Hidrojenasyon	-CO ₂ 'nin metanole hidrojenasyonu	CMR	210-230°C Pd	MOR/ZSM-5/cabazit
Oksidasyon	-Alkanların oksidasyonu	PBCR	150-450°C	MFI/Al ₂ O ₃ , SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , AlPO ₄ / Al ₂ O ₃
	-Etanın sentez gazına kısmi oksidasyonu	CMR	800-900°C LiLaNiO/ γ-Al ₂ O ₃	Gözeneksiz seramik membran
	-Metanın sentez gazına kısmi oks.	PBCR	875°C LiLaNiO/ γ-Al ₂ O ₃ katalizör	Gözeneksiz seramik memb.
	-Metanolün kısmi oksidasyonu	CNMR	220-250°C Fe-Mo oksit katalizör yatağı	316L paslanmaz çelik membran
	-Etanın etilene seçimli oksidasyonu	CMR	825-875°C	Gözeneksiz seramik memb.
	-i-butenin sıvı faz oligomerizasyonu	PBCR	20°C asit reçine katalizör yatağı	MFI/SS
	-Asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu	CMR	60°C	Polieterimid/ γ-Al ₂ O ₃
Organik sentezi	-Propenin etilen ve 2-butene metatezi	PBCR	Re ₂ O ₇ / γ-Al ₂ O ₃ katalizör, 23°C	Silikalit-1

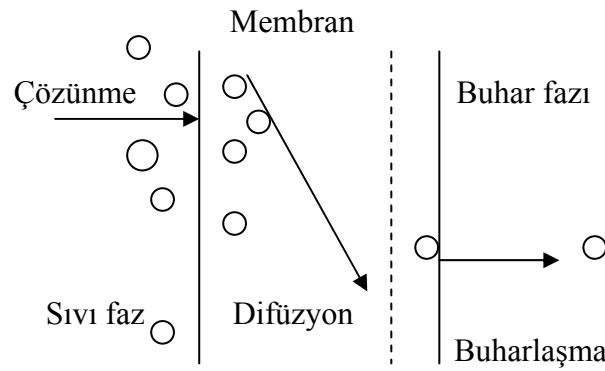
PERVAPORASYON MEMBRAN REAKTÖRLER (PVMR)

Reaksiyon karışımlarından yan ürünlerin PV yardımıyla uzaklaştırılması düşüncesi pervaporasyon araştırmalarının daha ilk basamaklarında önerilmiş olmasına rağmen PVMR'lere olan ilgi ancak, PV'nun kimya endüstrisinde uygulanabilir bir ayırma tekniği olduğunun yakın zamanda ispatlanması sayesinde artmıştır [25]. PV'da sıvı haldeki besleme, membranın bir yüzeyi ile temasa geçirilir ve itici kuvvetlerin yardımıyla diğer yüzeyden membrandan geçen maddeler buhar olarak uzaklaştırılırlar. Genelde membrandan geçen buhar soğutularak yoğunlaştırılır ve uzaklaştırılır. PV 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. PV prosesleri, azeotropların veya yakın kaynama noktası olan karışımların ayrılmasında da çok etkin bir ayırma işlemidir [3], [26]. Dolayısıyla ester ve alkol karışımlarında oluşan azeotropların ayrılmasında da tercih edilen bir yöntemdir. Pervaporasyonda membran boyunca uygulanan itici güç, sıvı fazda bir kimyasal potansiyel farkı yaratır ve membranın seçiciliği farklı bileşenlerin bağıl akışında belirleyici unsur olur [10]. İtici güç, membranın permeat tarafını indirgenmiş bir toplam basınçta tutarak (vakum pervaporasyonu) veya membranın permeat tarafından süpürücü bir gaz geçirerek (taşıyıcı gaz pervaporasyonu) sağlanabilir [27], [28].

Pervaporasyon proseslerinde kullanılan membranlar yürütülen ayırmanın yapısına göre sınıflandırılır. Hidrofilik membranlar organik çözeltilerden suyu uzaklaştırmak için kullanılır. Bu tipte membranlar camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından yüksek olan

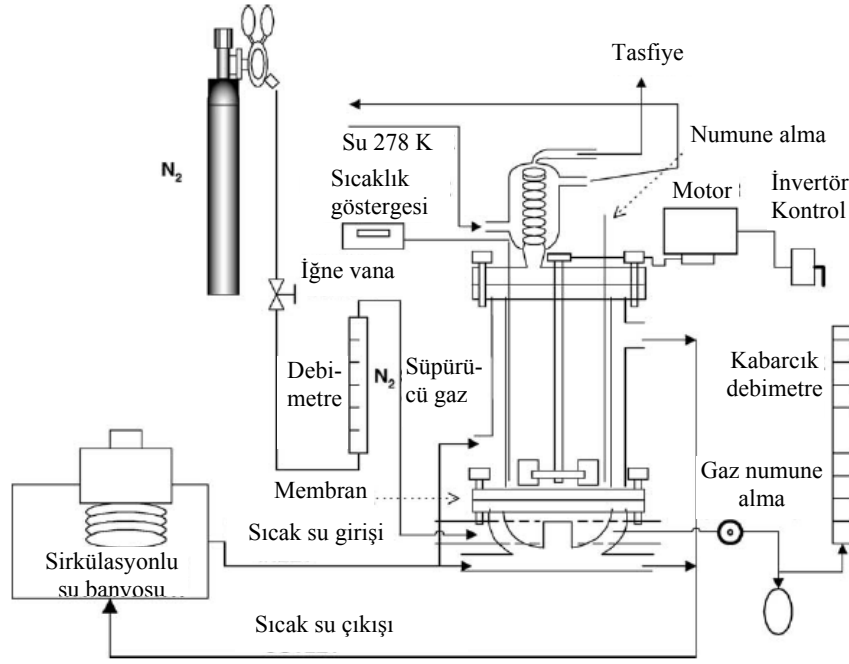
polimerlerden yapılırlar. Poli(vinilalkol) hidrofilik bir membran malzemesine örnektir. Organofilik membranlar organik maddeleri çözeltilerden geri kazanmak için kullanılırlar. Bu membranlar elastomerik malzemelerden (oda sıcaklığından düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olan polimerler) yapılırlar [29].

PV'da taşınım mekanizması olarak genelde çözünme-difüzyon modeli kabul edilmektedir. Bu modele göre membrana seçici olarak sorplanan penetrant, membran boyunca difüze olarak buhar fazına desorbe olur (Şekil 3.1) [30-32]. Sıvı faz ile membranın besleme tarafı arasında, ayrıca buhar fazı ile membranın permeat tarafı arasında denge olduğu kabul edilir. Taşınım derişim farkının azaldığı tarafa difüzyonla gerçekleşir [33]. Membrana seçici olarak sorplanan bileşen membrandan seçici olarak da geçecektir [34].



Şekil 3.1 Çözünme-difüzyon modeli [35].

Pervaporasyonda, seçicilik ve geçirgenlik membrandan geçen bileşenlerin çözünürlük ve difüzivitesine bağlıdır. Permeantların çözünürlüğü membran ve permeant arasındaki kimyasal etkileşime bağlıdır. Difüzivite ise membranın fiziksel yapısından etkilenir [36], [37].



Şekil 3.2 Literatürde yer alan bir PVMR uygulamasına ait deneysel düzenek [38].

Literatürde yer alan membran reaktör çalışmalarına bir örnek sürekli akışlı tank reaktör (CSTR) ile sürekli yığın akışlı reaktör (PFR) modlarının performanslarının karşılaştırıldığı etil ter-butyl eter (ETBE) üretimine yönelik bir PVMR uygulamasıdır. Şekil 3.2’de PVMR deneysel düzeneği verilen çalışmada CSTR uygulamasının bazı çalışma koşullarında daha yüksek verim sağladığı ancak PFR modunun daha tercih edilebilir bir uygulama olduğu ortaya konulmuştur [38].

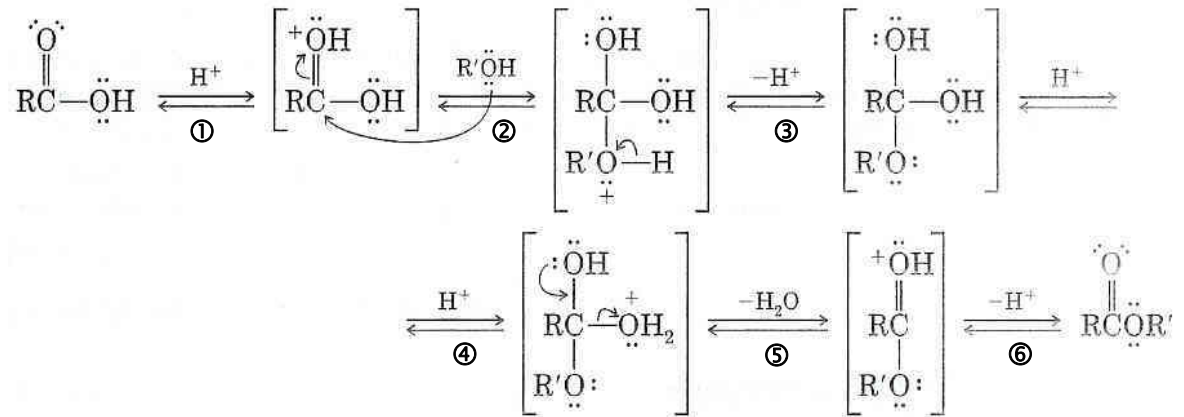
Bengtson vd., [39] asetofenon hidrojenasyonunu, katalizör olarak polidimetilsiloksan (PDMS) ve polieter-b-amid (PEBA) polimerik membranlarının içine doldurulmuş paladyum parçacıkları kullanmak suretiyle PVMR’ da gerçekleştirmişler; PDMS membranın daha yüksek difüzyon katsayılarını sağladığını göstermişlerdir. Gulik vd., [40] reçine üretimi için PVMR kullanmışlar ve bir PVMR içindeki hidrodinamiği incelemişlerdir. PVMR içindeki hidrodinamiğin eş zamanlı olarak zorlanmış ve doğal konveksiyon ile belirlendiğini ve doğal konveksiyonun derişim polarizasyonunu azaltmada etkili olduğunu ortaya koymuşlardır [40]. Gulik ve arkadaşları, [40] reçine üretimi için yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları sayesinde sadece seramik membranların uygun olduğunu belirtmişlerdir. Kiatkittipong vd., [41] etanol ve ter-butyl alkol arasında gerçekleşen sıvı faz reaksiyonuyla etil ter-butyl eter üretimi için bir PVMR’da çalışmışlar ve operasyon sıcaklığı analizinden reaksiyon hızı ve reaktan kaybı hızına bağlı olmak üzere optimum bir verimin çıkarılabileceğini görmüşlerdir.

Diğer PVMR çalışmaları arasında, dimetil üre üretimi için bir polivinil alkol membran ünitesinin kullanıldığı bir pilot tesis uygulaması, bir adsorban sistemiyle bütünleştirilmiş PVMR uygulaması, bisfenol-A üretmek üzere poliimid membranların kullanıldığı aseton ve fenol kondenzasyon reaksiyonu, metil izobutil keton (MIBK) üretimi için PV biriminin iki kesikli reaktörle birleştirilmesi sayılabilir [42], [43].

Esterleşme reaksiyonlarına gelince pervaporasyon bugünün geleneksel teknolojisi distilasyona bir alternatif olarak kullanılabilir. Bununla birlikte tatmin edici bir dönüşüme ulaşmak için reaktanlardan birisinin (%10' a kadar varan) aşırısı gereklidir ki bu ürünlerin sonradan tekrar işlem görmesinin (sıyırma gibi) gerektiği anlamına gelir. Diğer taraftan pervaporasyon distilasyona göre çok daha az enerji gerektirir. Katalitik reaksiyon ve ayırmayı birleştiren bir proses için en uygun konfigürasyon reaksiyon ve suyun (eğer ester ürün uzaklaştırılıyorsa esterin) uzaklaştırılma hızlarına olduğu kadar membran kararlılığı ve operasyon ve bakım kolaylığı gibi daha pratik öğelere de bağlıdır [44]. PVMR'de yüksek akılar (su/ester akısı) reaktöre yüksek hızda resirkülasyon ve düşük permeat basınçlarıyla elde edilebilir [45].

3.1 Pervaporasyon Membran Reaktörde Esterleşme Reaksiyonu Çalışmaları

Esterleşme bir denge reaksiyonudur. Fischer esterleşmesi de denilen bir karboksilli asit ve bir alkolün, asit katalizörlüğündeki esterleşme mekanizmasını anlayabilmek için alkolde ^{18}O izotopunu kullanılmış ve ^{18}O ' in suda değil esterde kaldığı ortaya çıkarılmıştır [46], [47]. Bu deneysel veri aşağıdaki mekanizma ile açıklanmaktadır [47]:



Şekil 3.3 Bir karboksilli asit ve bir alkolün esterleşme reaksiyonunun mekanizması [47].

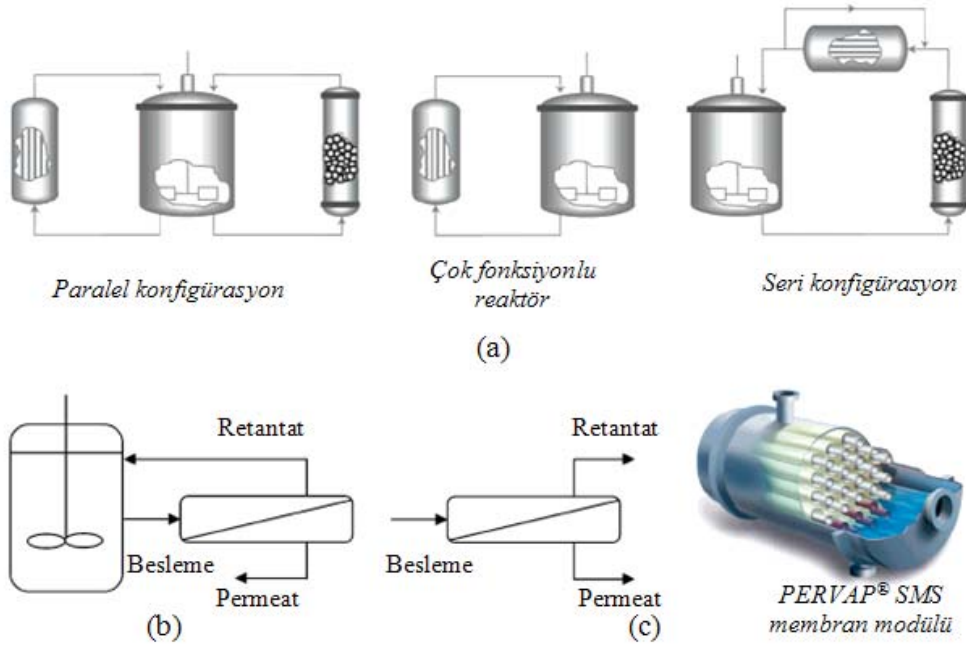
Yukarıda verilen mekanizma bir açıl-oksijen fizyon prosesi olarak tanımlanmaktadır [48]. Mekanizmanın her bir basamağını inceleyecek olursak; 1. adımda asit kataliz

etkisiyle karboksil karbonu üzerindeki pozitif yük artar, 2. adımda nükleofilik katılmayla alkol protonlanmış karbonil karbonuna yönelir ve ester bağı oluşur, 3. ve 4. adımlarda oksijen üzerindeki proton ayrılır ve –OH gruplarından birisi protonlanır, 5. adımda protonlanan –OH grubu ayrılan grup durumuna geçerek su ayrılmış olur, 6. adım ise protonun ayrılma adımıdır, ester oluşur ve asit katalizörü eski haline döner [46].

Ester verimini arttırmak (dengeyi sağa kaydırmak) için ya reaktanlardan bir tanesi fazla miktarda kullanılmalı, ya da reaktan veya tepkime ortamında oluşan ürünler kontrollü olarak uzaklaştırılmalıdır [46], [49]. Ürünleri olduğu kadar reaksiyona girmemiş reaktanları da içeren reaksiyon karışımından değerli ürünü ayırmak için maliyetli ayırma işlemleri gerekmektedir. Buna alternatif olarak hem reaksiyon, hem de ayırmayı aynı anda gerçekleştirebilen pervaporasyon membran reaktörler önerilmektedir. PVMR ayırma işleminde seçici geçirgen membran kullanılmakta ve katalizör ya membranın, ya da reaksiyon karışımının içinde yer almaktadır [10], [48], [50], [51]. Genel olarak, uzun dönemli kararlılığa ve oldukça yüksek bir geçirgenliğe sahip bir membran temel gereksinimdir [2].

Son yıllarda çalışılan pervaporasyon-esterleşme membran reaktör çalışmalarında çoğunlukla suyu seçici olarak geçiren hidrofilik membranlar kullanılmış, organofilik membranların kullanımı ise ester bileşikleri tatmin edici derecede seçici olarak ayırabilen uygun organofilik membranların sınırlı olması nedeniyle rapor edilmemiştir [52]. Membran reaktörlerde fiziksel olarak iki temel konfigürasyon ele alınır: 1) reaktör ve membran iki farklı birimdir, 2) iki birim operasyon da tek birimin içinde bütünleşmiştir ki esterleşme proseslerinde PV ünitesi genellikle dış bir birim olarak inşaa edilir. Bu, PV ünitesinin, reaktörden ayrılmak istenen bileşenin sürekli olarak uzaklaştırılması döngüsü içinde bütünleştirildiği anlamına gelir. Prensip olarak iki birim operasyonun birleşme derecesi arttığında prosesin tasarım ve operasyonunda daha az esneklik olur. Bununla birlikte, reaktörü PV ünitesiyle bütün bir kesikli sistem içerisinde birleştirebilmek için de birçok seçeneğe sahip olunur [44], [53]. Şekil 3.4’de pervaporasyon-esterleşme membran reaktör çalışmalarında kullanılan proses konfigürasyonları ve bir borusal PERVAP SMS (Sulzer Chemtech) membran modülü verilmiştir [44], [54]. Bugüne kadar rapor edilen pervaporasyon-esterleşme çalışmalarının çoğunda membranlar kesikli sistem ya da bir geri döngülü çevrim içinde

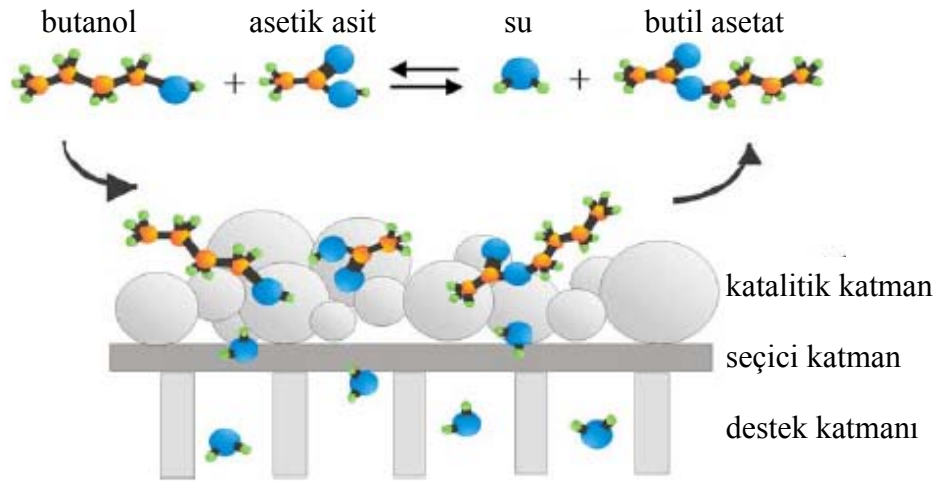
kullanılmıştır (Şekil 3.4a ve b). Bununla birlikte sürekli akışlı membran reaktör sisteminin kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur (Şekil 3.4c). Bu sistem membran ve reaktörü tek birimde toplaması sayesinde, az yer kaplama ve proses etkinliği bakımından daha avantajlıdır [44], [54].



Şekil 3.4 Katalitik reaksiyon ve pervaporasyonun birleşmesinden oluşan PVMR'lerde kullanılan proses konfigürasyonları: (a) kesikli proses konfigürasyonları (b) yarı-kesikli proses ve (c) sürekli proses konfigürasyonları ve Sulzer Chemtech firmasının PERVAP SMS membran modülünün şematik gösterimi [44], [54].

Bagnell vd., [55] asetik asitin metanol ve n-butanol ile esterleşme reaksiyonlarında hem katalizör hem de PV membranı görevini üstlenen Nafyon tüpler kullanmışlar ve katalitik olarak da aktif olan membranların pasif olanlarla aynı ya da daha yüksek akı değerlerini sağlarken, çarpıcı bir şekilde de daha yüksek seçici geçirgenlik gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Katalitik olarak aktif bir membranın PV yardımcı reaksiyonlarda kullanılmasının karışımdaki bileşenleri sadece ayırmaya yarayan pasif membranlara karşı üstünlükleri mevcuttur. Pasif membranlar etkin bir ayırma için membran fazında reaksiyonun olmadığı kendi intrinsik seçiciliklerine bağlı kalırken katalitik olarak aktif membranlar kullanıldığında reaktanların dönüşümü membran içinde de devam eder. Dolayısıyla, membrana giren bileşikler ürünlere dönüşmeye meyillidir ve reaksiyon ürünlerine karşı membranın seçici geçirgenliğini etkili bir şekilde arttırarak permeatta olduğu gibi elde edilirler. Bu durum, membranın sahip olabileceği herhangi bir intrinsik seçiciliğe ilave olarak, reaksiyon karışımından ürünlerin seçici uzaklaştırılması için ek

bir ikinci mekanizma sağlar [55]. Benzer bir örnek olarak butil asetat elde etmek üzere zeolit kaplı bir kompozit membran kullanılan bir çalışmada, katalitik membran üzerinden esterleşme reaksiyonunun gerçekleşmesini şöyle açıklamışlardır (Şekil 3.5): asit ve alkol molekülleri, ester ve su moleküllerine dönüşecekleri katalitik tabakaya difüze olurlar. Oluşan ester molekülü yığın sıvı faza geri difüzlenirken, su molekülü oluştuğu yerde reaksiyon ve ayırmanın sıkı birleşimi sayesinde membrandan uzaklaştırılır. Sonuçta oluşan ester hidrolizi azaltılmış olur ve inert membran reaktöre göre dönüşüm daha fazla arttırılır [54].



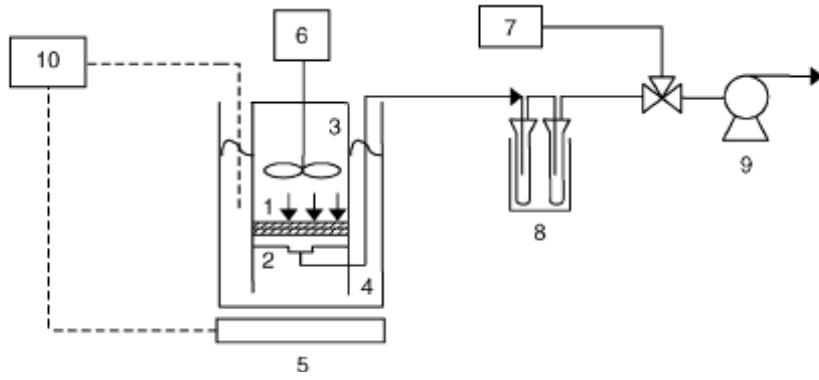
Şekil 3.5 Kompozit katalitik membran reaktörde asetik asitin butanolle esterleşme reaksiyonu [54].

Çeşitli endüstriyel tesisler PV yardımcı esterleşme reaksiyonlarını gerçekleştirmektedirler. Bugüne kadar nümerik simülasyonların dışında çeşitli deneysel datalar da yayınlanmıştır. Çalışılan PVMR sistemleri arasında oleik asit ile etanol ve butanol, asetik asit ile etanol, metanol, izopropanol ve butanol, propiyonik asit ile propanol ve 2-propanol, erusik asit ile setil alkol esterleşmesi, tartarik asit, laktik asit ve süksinik asit ile etanol, erusik asit ile hekzadesil alkolün enzimatik esterleşmesi, valerik asit ve etanol esterleşmeleri yer almaktadır [25], [42], [43], [45], [49], [50], [53], [55], [56]. Çizelge 3.1’ de PV yardımcı esterleşme reaksiyonlarının, membranın katalitik olarak aktif (membranın kendisinin katalizör olması ve aynı zamanda ayırmayı da sağlaması) ve katalitik olarak pasif (membran sadece ayırmayı sağlar) olmasına göre bir özeti verilmiştir [2].

Çizelge 3.1 PV yardımcı esterleşme reaksiyonlarının bir özeti [2]

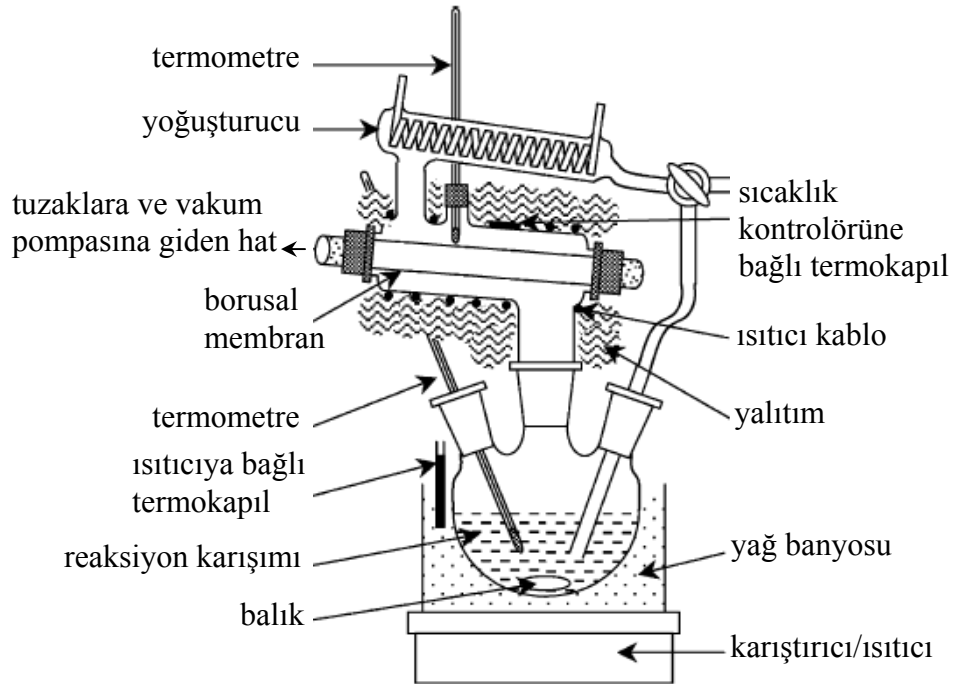
Alkol	Asit	Eklenen katalizör	Membran
<i>Katalitik olarak Aktif Membranlar</i>			
Butanol	Asetik asit	-	PVA
Etanol	Asetik asit	Amberlyst 15	Nafyon, PVA
Etanol	Oleik asit	pTSA	PEI, Kitosan, Nafyon
	Asetik asit		
Etanol	Valerik asit	pTSA	PI
Propanol	Propiyonik asit	pTSA	PVA
2-Propanol			
Propanol	Propiyonik asit	Amberlyst 15	PVA
Etanol	Asetik asit	Sülfonlanmış reçine	PVA
Metanol	Salisilik asit	NaOH	
Etanol	Asetik asit	H ₂ SO ₄	PI
Etanol	Oleik asit	pTSA	PEI, POPMI
Etanol	Asetik asit	-	PVA
Etanol	Tartarik asit	Metan sülfonik asit	
<i>Katalitik olarak Pasif Membranlar</i>			
Propanol	Propiyonik asit	PSSA	PAN-PSSA
			PVA-PSSA
			İki katmanlı
			İki katmanlı
Butanol	Asetik asit	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	PVA/PVA-H ₃ PW ₁₂ O ₄₀
Metanol	Asetik asit	Nafyon	Nafyon
Butanol			

Won vd., [57] rasemik i-burofen elde etmek üzere enzim katalizli bir esterleşme reaksiyonunu çalıştıkları pervaporasyon sisteminde (Şekil 3.6) suyu hazırladıkları asimetrik PVA membran ve ticari Nafion 117 ve Nafion NE 450 membranlarla ayırmışlardır. Enantiyo seçicilikte PVA membranın daha başarılı olduğunu, sıcaklığın hızı arttırıp enantiyomerik oranı düşürdüğünü ve genel olarak esterleşmeye eşlik eden pervaporasyonun reaksiyon hızı ile enantiyomerik oranın artmasını sağladığını ortaya koymuşlardır [57].



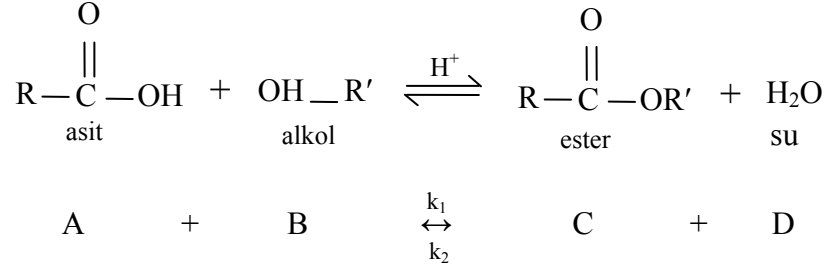
Şekil 3.6 Pervaporasyon sisteminin şematik gösterimi: (1) membran; (2) sinterlenmiş metal; (3) hücre; (4) su banyosu; (5) ısıtıcı; (6) mekanik karıştırıcı; (7) basınç ölçer; (8) soğuk tuzak; (9) vakum pompası; ve (10) sıcaklık kontrol aleti [57].

PVMR dışında Şekil 3.7’ de şematik çizimi verilen buhar permeasyonu da esterleşme verimini attırmada kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [58]. Etil laktat elde etmek üzere laktik asitin etanol ile esterleşme reaksiyonunun incelendiği, tübüler bir Zeolit A buhar permeasyon membranı kullanan bu sistemde membrandan geçen buharlar reaktöre geri yoğunlaştırılmakta, permeat sıvı azot vasıtasıyla soğuk tuzaklarda toplanmaktadır [58]. Böyle bir reaktörün tasarımı için reaksiyon kinetiğinin ve membranın pervaporasyon performansının bilinmesi gerekir ve bu tip proseslerde membran geçirgenliği sıcaklık ve karışımın kompozisyonuyla değişiklik gösterebileceği için modelleme önemlidir [2], [53].



Şekil 3.7 Borusal buhar permeasyon membran kesikli reaktörün şematik gösterimi [58].

PVMR modellemesinde iki yaklaşım göze çarpmaktadır: 1) derişimler cinsinden ve 2) aktiviteler veya aktivite katsayıları cinsinden kinetik modelin oluşturulması [5], [25], [42], [59-61]. Aşağıda, Şekil 3.8’ de görülen reaksiyon denklemi esas alınarak bu iki yaklaşımla geliştirilen reaksiyon hızı ifadeleri özetle açıklanmıştır.



Şekil 3.8 Esterleşme reaksiyonu [46].

Bugüne kadar sunulan PVMR modellerinin çoğu reaksiyon kinetiğini ve membran permeasyonunu reaksiyona giren bileşiklerin derişimleri cinsinden tanımlamaktadır [42]. Nemec ve Gebert, [44] tartarik asit ve etanol esterleşmesini seramik membranlar kullanarak ele aldıkları PV-esterleşme membran reaktör çalışmalarında kullandıkları kinetik modelde aktivilerden ziyade bileşenlerin derişimlerini esas almışlar; bunun nedenlerini ise şu şekilde açıklamışlardır: “Söz konusu bileşenlerin aktivite katsayıları bütünlükten önemli ölçüde farklılık göstermesine rağmen, tek tek aktivite katsayılarının etkileri ortak olarak telafi edilir. Daha da ötesi, tartarik asit ve oluşturduğu iki ester gibi yüksek derecede çok fonksiyonlu moleküller için UNIFAC metodunun verdiği tahmini değer de sorgulanır hale gelmektedir.” [44]. Pervaporasyon-esterleşme membran reaktörde reaksiyon mekanizması derişimler cinsinden modellenecek olursa, k_1 ve k_2 sırasıyla ileri ve geri hız sabitlerini, C ifadeleri, derişimleri, J_C , C bileşeninin PV akısını, S/V ise yukarıda da bahsedildiği gibi membran alanının reaksiyon karışımı hacmine oranını temsil etmek üzere hız ifadesi [5], [25], [59], [61]:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_C C_D C_{cat} - k_1 C_A C_B C_{cat} - J_C \frac{S}{V} \quad (3.1)$$

Yukarıdaki ifade, K_e denge sabitini temsil ederek, $K_e = k_1 / k_2$ olmak üzere yeniden düzenlenirse,

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \left(\frac{1}{K_e} C_C C_D C_{cat} - C_A C_B C_{cat} \right) - J_C \frac{S}{V} \quad (3.2)$$

Termodinamik olarak ideal olmayan karışımlar için membrandan pervaporasyon taşınımını bir çözünme-difüzyon mekanizmasıyla tanımlamada aktivitelere ihtiyaç duyulur. İdeal olmayan karışımlar için reaksiyon hızı ifadelerini aktiviteler cinsinden tanımlamak bu sorunu düzeltmekle kalmaz, ayrıca reaksiyon kinetiğini ve termodinamik dengeyi birlikte açıklayan bütünlük bir yaklaşım da sağlar [42]. Aktiviteler, a , cinsinden modellenen kesikli bir PVMR için hız ifadesi [42], [59], [62]:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \left(\frac{a_C a_D}{K_e} - a_A a_B \right) - \frac{P_C}{\ell} (a_{F,C} - a_{P,C}) \frac{S}{V} \quad (3.3)$$

Burada P , bir aktivite itici gücü referansı ile tanımlanan geçirgenliği, ℓ , membran kalınlığını, $a_{F,C}$ ve $a_{P,C}$ sırasıyla, beslemedeki ve permeattaki C bileşeninin aktivitesini göstermektedir. Yukarıdaki ifadedeki aktiviteler yerine aktivite katsayıları, γ , kullanılırsa, x mol kesri olmak üzere:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 \left(\frac{\gamma_C \gamma_D x_C x_D}{K_e} - \gamma_A \gamma_B x_A x_B \right) - \frac{P_C}{\ell} (\gamma_{F,C} x_{F,C} - \gamma_{P,C} x_{P,C}) \frac{S}{V} \quad (3.4)$$

olur.

Bugüne kadar, membran reaktörler alanında katalitik dehidrojenasyon, hidrojenasyon ve bozunma reaksiyonlarıyla ilgili geniş çalışmalar yapılmış, esterleşme reaksiyonlarına yönelik pervaporasyon membran reaktör çalışmaları ise halen artarak gelişmeye devam etmektedir.

3.1.1 Pervaporasyon Membran Reaktörde Etkili Olan Temel Faktörler

Pervaporasyon ve esterleşme reaksiyonunun birleşiminden oluşan pervaporasyon-esterleşme membran reaktörde etkili olan temel faktörler (1) sıcaklık (T), (2) reaktanların başlangıçtaki molar oranı (M), (3) membran alanının reaksiyon karışımı hacmine oranı (S/V) ve (4) katalizör derişimidir (C) [2], [5], [50], [53]. Sıcaklık en güçlü etkiye sahip olan faktördür ve yalnızca esterleşmeyi hızlandırmakla kalmaz aynı zamanda PV'ü de hızlandırır [49], [50]. Sıcaklık, esterleşme ve permeasyonu genellikle aynı yönde etkiler [49]. Reaktanların başlangıçtaki mol oranı faktörü ikinci en önemli faktördür ve reaksiyona girmemiş bileşikler geri kazanabilmek için ekstra ayırma basamakları gerekebileceği için proses ekonomisini de ciddi derecede değiştirebilir. Membran alanı / reaksiyon hacmi, (S/V), oranındaki bir artış ise kesikli bir reaksiyonda

daha hızlı bir dönüşüme olanak sağlar. Sürekli bir sistemde bu parametre karışımın membranla temas süresini belirleyen akış hızıyla yer değiştirmelidir. Bir PVMR sistemi üzerinde etkili olan son faktör; katalizör derişimi ise prosesi sadece zayıf bir şekilde etkilemektedir. Bir maliyet optimizasyonu ile en optimal değerler üretilebilir. Çok düşük bir S/V oranı istenen ürünün uzaklaştırılmasını çok yavaşlatırken, çok yüksek bir S/V oranıyla da çok fazla reaktan istenmeyen bir şekilde uzaklaştırılabilir. Yukarıda sayılan bütün faktörleri içeren toplam bir analiz bu tür sistemlerin davranışının önceden tahmin edilmesinde de önemlidir [2], [25], [50].

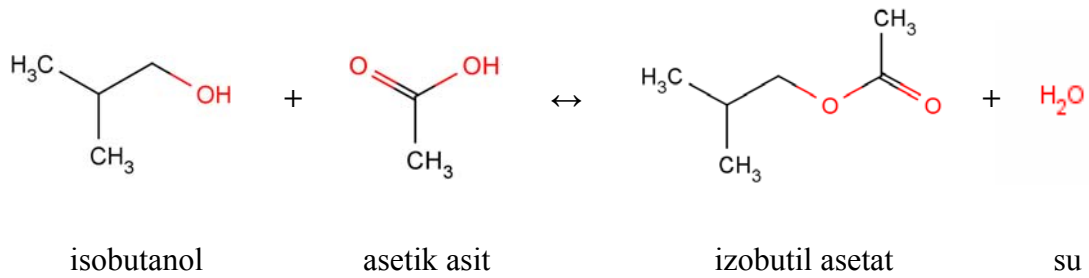
Yukarıda sayılan parametrelerin etkililik sıralaması şu şekildedir: $T > M > S/V > C$ [2], [50]. Bu dört parametre kendi içinde üç gruba ayrılabilir [50]:

- (1) Direkt olarak esterleşme kinetiğini etkileyen faktörler: C ve M.
- (2) Direkt olarak PV kinetiğini etkileyen faktör: S/V.
- (3) Esterleşme ve PV kinetiklerini eşzamanlı olarak etkileyen faktör: T.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılması düşünülen deneysel çalışmanın amacı, kozmetik, aroma, boya ve vernik olmak üzere çeşitli sanayi uygulamalarında geniş kullanım alanlarına sahip değerli bir çözücü olan izobutil asetatın ürün olarak ele geçirildiği esterleşme denge reaksiyonunun çeşitli katalizörler varlığında pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) incelenmesidir [63-69]. Bu amaçla yapılacak deneysel çalışmalar üç başlık altındadır: 1) ayırma için membranın uygunluğunu test eden sorpsiyon deneyleri, 2) PVMR ile karşılaştırma amacıyla basit kesikli membransız reaktörde (SBR) kinetik esterleşme reaksiyonu deneyleri ve son olarak 3) PVMR deneyleri [70]. Şekil 4.1’ de izobutil asetat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonu ve molekül yapıları verilmiştir.



Şekil 4.1 İzobutil asetat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonu ve molekül yapıları

Çizelge 4.1’ de izobutil asetat esterleşme reaksiyonu reaktan ve ürünlerinin bazı özellikleri verilmiştir [26], [71-74].

Çizelge 4.1 İzobutil asetat esterleşme reaksiyonu reaktan ve ürünlerinin bazı özellikleri
[26], [71-74]

ÇÖZÜCÜ	Kaynama Noktası (°C)	Erime Noktası (°C)	Molar Hacim (cm ³ /mol)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Çözünürlük Parametresi δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Su	100	0	18.07	18.015	23.4
iBAc	116.57	-98.9	133.87	116.16	8.3
AsAc	117.89	16.62	57.53	60.053	10.1
iBOH	107.89	-108	92.91	74.123	11.1
PDMS					8.1

PVMR deneylerine sıcaklığın (T), başlangıç reaktan mol oranının (M), katalizör derişiminin, efektif membran alanı/reaksiyon hacmi oranının (S/V) etkileri çeşitli katalizörler varlığında incelenmiş, membran olarak ester seçici, organofilik PDMS membran kullanılmıştır. Ayrıca suyu seçici (hidrofilik) membranlarda suyun ürün olarak uzaklaştırıldığı durum için denenmiş; bu membranlar arasında tartarik asit ile çapraz bağlanmış PVA, ticari PERVAP 1201, PERVAP 2216 ve Nafion 117 yer almıştır. Çalışılan katalizörler arasında H₂SO₄, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, Dowex 50W-X8, Zr(SO₄)₂·4H₂O ve Nafyon SAC 13 yer almaktadır. Katalizörsüz deneyleri de değerlendirebilmek için katalizör içermeyen PVMR ve SBR deneyleri de yapılmıştır.

T=50, 60 ve 70°C için Nafyon SAC 13 hariç bütün katalizörler ve katalizörsüz deney için M=1:1 koşulunda çalışılmış, ilave olarak Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120 ve katalizörsüz deneyler için T=60 ve 70°C’de, M=2:1; Dowex 50W-X8 katalizörü için her sıcaklıkta M=2:1 koşullarında, sülfürik asit hariç katalizörlü deneylerde C=16.67 g/L olmak üzere PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır.

M=1:1, 1.5:1 ve 2:1 için T=60°C ve katalizörlü deneylerde C=16.67 g/L olmak üzere H₂SO₄ hariç her katalizörle ve katalizörsüz olarak ilgili deneyler yapılmış; H₂SO₄ için M=1:1 ve 1.5:1, C=1.667 g/L koşullarında çalışılmıştır.

Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120 ve Dowex 50W-X8 için C=3.33, 10, 16.67 g/L; Zr(SO₄)₂·4H₂O için C=3.33 ve 16.67 g/L ve H₂SO₄ için C=0.833, 1.667 ve 3.33 g/L katalizör derişimleri için, M=1:1 oranı ve T=60°C’de deneyler gerçekleştirilmiştir.

S/V oranı için 0.0867 ve 0.1325 cm⁻¹ oranlarında, Dowex 50W-X8 katalizörü kullanılarak T=50°C, M=1:1, C=16.67 g/L koşullarında PVMR deneyleri gerçekleştirilmiş; geri kalan tüm parametre ve membran tipi etkilerinin incelenmesinde çalışılan PVMR sistemindeki S/V oranı 0.1325 cm⁻¹ olarak çalışılmıştır.

Hidrofilik membranlarla yapılan PVMR deneyleri için Dowex 50W-X8 katalizörü ile T=70°C, M=1:1, C=16.67 g/L koşullarında çalışılmıştır.

Çizelge 4.2' de yukarıda anlatılan çalışma planının bir özeti verilmektedir.

Çizelge 4.2 İzobutil asetat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonunun PVMR' da incelenmesine yönelik deney planı

Katalizör M (g/L) oranı		KATALİZÖR TÜRÜ						
		H ₂ SO ₄	Dowex 50W-X8	Zr(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	Amberlite IR-120	Amberlyst 15	Amberlyst 35	Nafyon SAC 13
SICAKLIK (°C)	50	3.33 1	16.67 2	16.67 1	16.67 1	16.67 1	16.67 1	
	60	3.33 1 1.5 2	16.67 10 3.33 1.5 2	16.67 10 3.33 1.5 2	16.67 10 3.33 1.5 2	16.67 10 3.33 1.5 2	16.67 10 3.33 1.5 2	16.67 10 3.33 1.5 2
	70	1.667 1 2	16.67 1 2	16.67 1 2	16.67 1 2	16.67 1 2	16.67 1 2	

Katalizör M oranı		70°C	
MEMBRAN TÜRÜ		Miktarı (g/L)	Dowex 50W-X8
		PERVAP 1201	16.67
		PERVAP 2216	16.67
		NAFYON 117	16.67
		PVA	16.67

4.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

4.1.1 Kimyasal Maddeler

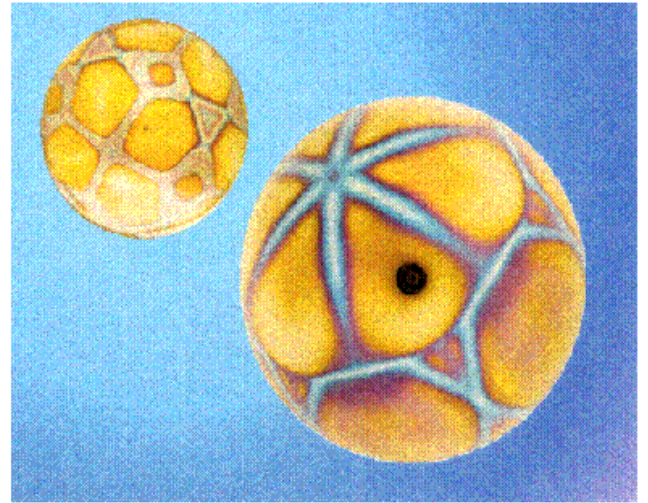
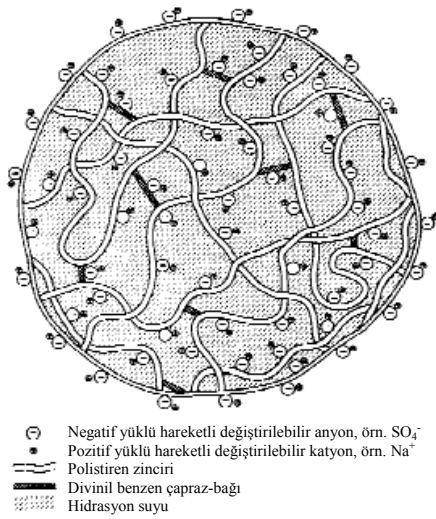
İki bileşenden (RTV 615 A ve çapraz bağlayıcısı RTV 615 B) oluşan PDMS, GE Silicones'dan satın alınmıştır. Fluka Co.'dan temin edilen PVA'nın molekül ağırlığı 72.000, hidroliz derecesi % 99'dur. Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan tartarik asit (Tac) J.T. Baker'dan satın alınmıştır. Ticari hidrofilik membranlardan PERVAP 1201 ve 2216 Sulzer Chemtech firmasından alınmışken, Nafyon 117 membran ise Sigma&Aldrich firmasından satın alınmıştır. HPLC kalitesinde izobutanol ve asetik asit ile analitik saflıkta sülfürik asit J.T. Baker'dan satın alınmıştır. Islak iyon değiştirici katalizörlerden Amberlyst 15 ve Amberlyst 35 Rhom&Haas firması tarafından temin edilmişken, Dowex 50W-X8, Amberlite IR 120 Acros firmasından satın alınmıştır. Islak reçine katalizörler 90°C'deki etüvde iki gün tutulmak suretiyle kurutulmuştur. $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ve Nafyon SAC 13 katalizörleri ise Sigma&Aldrich firmasından alınmıştır.

4.1.2 Katalizörler

Esterleşme proseslerinde çoğunlukla, sülfürik asit, p-toluensulfonik asit gibi homojen katalizörler ve iyon değiştirici reçineler, zeolitler gibi katı asit heterojen katalizörler kullanılmaktadır [75-77]. Bu doktora tezi çalışmasında hem homojen (H_2SO_4) hem de $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ve iyon değiştirici reçineler (Dowex 50Wx8, Amberlite IR-120, Amberlyst 15, Amberlyst 35 ve Nafyon SAC 13) gibi katı asit heterojen katalizörler kullanılmıştır.

En tipik iyon değiştirici reçineler, divinil benzen ile çapraz bağlanmış bir stiren polimerinden oluşmuştur. Uzun polistiren zincirleri küresel bir tanecik içinde bir çapraz bağlama ajanı tarafından bir arada tutulurlar. Bu yapıyı tanımlamak için, tek tek ipliklerin çözünebilen nişasta nedeniyle birbirlerine yapışmış hale geldiği noktaya kadar soğutulmuş spagetti topu benzetmesi yapılmıştır. Buradaki yapışma, çapraz bağlılığı temsil etmektedir. Bu polimerler katyon ve anyon değiştirici reçineleri elde etmek için fonksiyonelleştirilirler. Polimere eklenen fonksiyonel grup hidrofiliktir ve suyu polimer matrisinin içine çekerek polimer iplikleri daha fazla şişemeyecek hale gelinceye kadar şişirir. Sonuç olarak herhangi bir iyon değiştirici reçine tarafından tutulan bu su miktarına o iyon değiştiricinin nem tutma kapasitesi denir ve nem tutma kapasitesi, o reçine taneciğinin büyüklüğüyle alakalıdır [78]. Polimer zincirleri, çapraz bağlar, hidrasyon suyu, sabit iyon değiştirme alanları ve hareketli değiştirilebilir iyonlar Şekil

4.2’de gösterilmiştir [78]. Makroretikular (makro-ağ) iyon değiştirici reçineler, geleneksel homojen jel reğinelerden (sıkı içyapıya sahip mikrogözenekli reçineler) tamamen farklı olan ve geleneksel alümina ve kemik kömürü (bone char) adsorbanlara benzer bütünüyle makro gözenekli yapıya sahip, çapraz bağlı bir iyon değiştirici yapısı veren bir polimerizasyon tekniğiyle elde edilir. Bu teknik monomer için iyi bir çözücü fakat polimer için zayıf bir şişirme ajanı olan bir maddenin varlığında stiren divinil benzen kopolimerlerinin süspansiyon polimerizasyonunu içermektedir. Bu polimerler geleneksel sülfonasyon teknikleriyle Amberlyst 15 gibi bir sülfonik asit katyon değiştiriciye dönüştürölürler [79]. Geleneksel jel reçineler ortalama gözenek büyüklüğü direkt olarak çapraz bağlılık derecesiyle belirlenen sürekli bir polimer faza sahiptir. Makroretikular reçineler, çözücü tarafından tutulmuş geniş gözenek veya boşluklara sahip rastgele olarak yerleşmiş mikroküreciklerin yığındır. Bu gözeneklerin büyüklüğü, birincil olarak direkt olarak çapraz bağlılık derecesiyle belirlenmez. Mikroküreciklerin kendileri genellikle geleneksel jel reğinelerden daha yüksek çapraz bağlılığa sahip jellerdir. Tipik olarak makroretikular reçineler, jel reğinelerden daha büyük yüzey alanı, porozite (gözeneklilik) ve gözenek büyüklüğü dağılımına sahiptir. Makroretikular reğinelerin toplam su içeriği jel ve gözenekler arasında dağılmıştır [80].



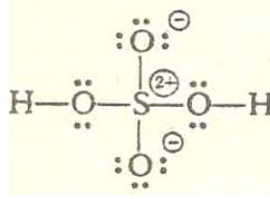
şekil 4.2 Polimer zincirleri, çapraz bağlar, hidrasyon suyu, sabit iyon değiştirme alanları ve hareketli değiştirilebilir iyonlar [78].

Bu doktora tezinde kullanılan katalizörlerden Dowex 50W-X8 ve Amberlite IR-120 jel tipi, Amberlyst 15 ve Amberlyst 35 iyon değiştiriciler ise makroretikular tipte reğinelerdir ve esterleşme deneylerini geręekleřtirmeden önce doğru miktarda katalizör kullanabilmek için ıslak reçine katalizörler, 90°C’de iki gün boyunca bekletilmek

suretiyle kurutulmuşlardır. Daha yüksek sıcaklıklarda kurutmaktan, reçinelerdeki sülfonik asit gruplarının kaybıyla sonuçlanan aktivite kaybına yol açacağı için kaçınılmıştır. Aşağıda bu doktora tezi deneylerinde kullanılan katalizörlere ait ayrıntılı bilgiler verilmektedir.

4.1.2.1 Sülfürik Asit

Çoğunlukla kontakt yöntemiyle üretilen sülfürik asit (H_2SO_4) çok önemli bir endüstriyel maddedir. Sülfürik asitin elektronik yapısı aşağıdaki gibi (Şekil 4.3) gösterilebilir [81].



Şekil 4.3 Sülfürik asitin elektronik yapısı [81].

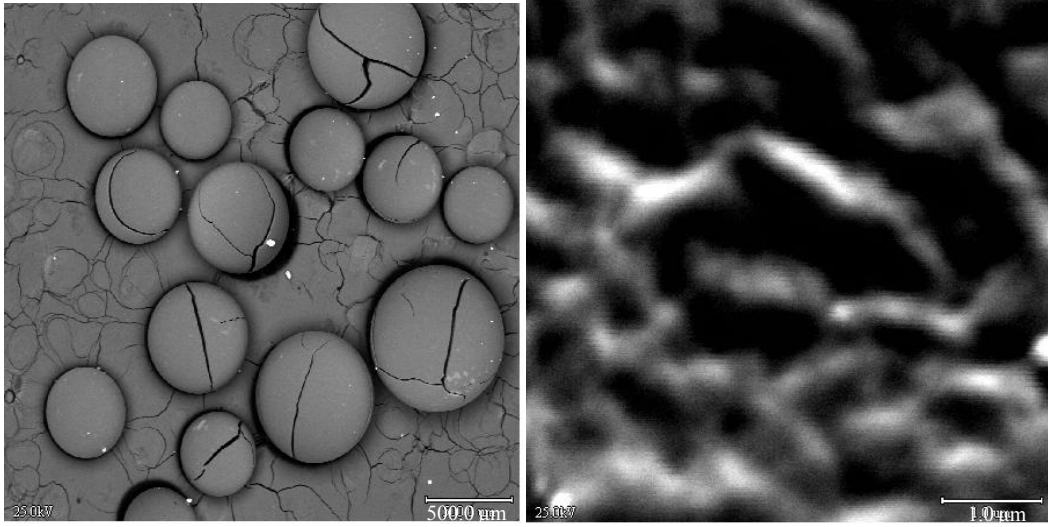
Sülfürik asit, kuvvetli bir yükseltgen olduğundan dolayı, güçlü bir katalizördür. Fakat neden olduğu korozyon ve toksisitenin yanı sıra, yan reaksiyonlar oluşturması, reaksiyon karışımlarından ayrılmasının güç oluşu ve tekrar kullanılamaması gibi dezavantajlara sahiptir [75], [76], [82], [83]. Çizelge 4.3’de sülfürik asit katalizörünün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [81], [84].

Çizelge 4.3 Sülfürik asit katalizörünün fiziksel özellikleri [81], [84].

Özellikler	H_2SO_4
Üretici	J.T.Baker
Safılık	%95-97
Fiziksel şekli	Renksiz, yağimsı sıvı
Kaynama noktası	$290^{\circ}C$
Donma noktası	$10.4^{\circ}C$
Toplam iyon değiştirme kapasitesi	20.4 mol/kg

4.1.2.2 Amberlyst 15

Rhom-Haas'dan temin ettiğimiz bu reçine kuvvetli asidik, çapraz bağlı sülfonlanmış stiren divinil benzen kopolimeri; makroretikular polimerik reçinedir [85], [86]. Aşağıda, Şekil 4.4' de, Rhom-Haas'dan temin edilen reçinenin, üniversitemizin SEM cihazında (Marka: JEOL, Model: JSM-5410 LV (low vacuum) Scanning Microscope, Çalışma Koşulları: 25 kilo volt) çekilen fotoğrafları verilmiştir. Çizelge 4.4'de Amberlyst 15 katalizörünün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [85], [86].



Şekil 4.4 Amberlyst 15 granüllerinin SEM fotoğrafları

Amberlyst 15, üreticisi tarafından beyan edilen:

- Yüksek katalitik aktivite ve seçicilik,
- Polimer kirlenmesine dayanıklılık,
- Uzun kullanım ömrü,
- Termal, mekanik ve osmotik şoklara karşı üstün dayanıklılık,
- Yüksek kararlılık,
- Düşük renk verme,
- Hem sulu hem de susuz ortamlarda kullanılabilme avantajlarına sahiptir.

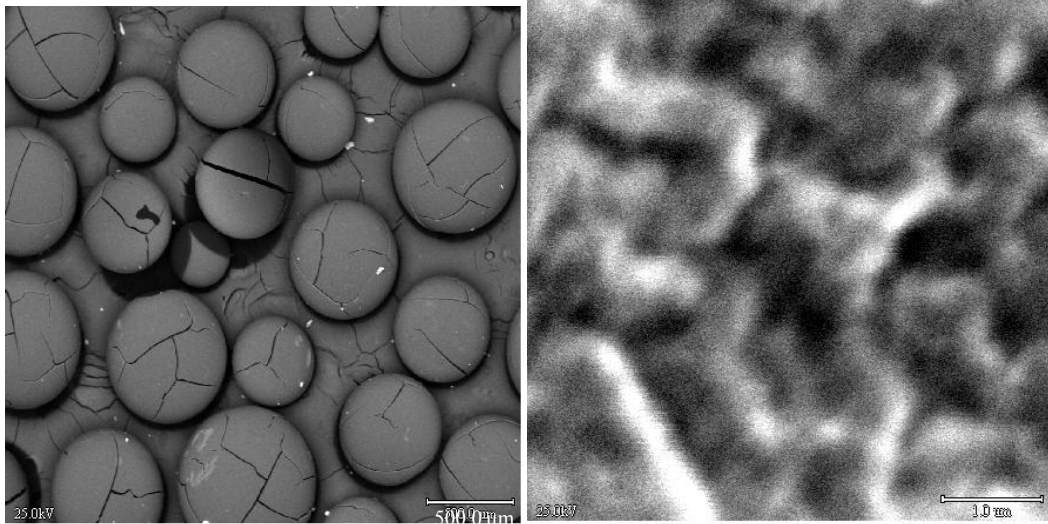
Çizelge 4.4 Amberlyst 15 katalizörünün fiziksel özellikleri [85], [86].

Özellikler	Amberlyst 15
Fiziksel şekli	Opak tanecikler
İyonik form	H ⁺
Toplam iyon değiştirme kapasitesi	1.7 eq/L 4.7 eq/kg
Nem	% 50-60
Yüzey alanı*	35.62 m ² /g
Ort. tanecik büyüklüğü	0.60-0.85 mm
Maks. çalışma sıcaklığı	120°C

*Yüzey alan ölçümü İTÜ’de yaptırılmıştır (BET cihazı marka-model; Quantachrome-NOVA 200 E)

4.1.2.3 Amberlyst 35

Rhom-Haas’dan temin ettiğimiz bu reçine kuvvetli asidik, katyonik, makroretikular polimerik reçinedir [85], [86]. Aşağıda, Şekil 4.5’ de, Rhom-Haas’dan temin edilen bu reçinenin, üniversitemizin SEM cihazında (Marka: JEOL, Model: JSM-5410 LV (low vacuum) Scanning Microscope, Çalışma Koşulları: 25 kilo volt) çekilen fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 4.5 Amberlyst 35 granüllerinin SEM fotoğrafları

Birçok organik reaksiyon için heterojen bir asit katalizör olarak kullanılmaktadır. Amberlyst 35 de Amberlyst 15 gibi üreticisi tarafından beyan edilen aynı avantajlara sahiptir. Çizelge 4.5’de Amberlyst 35 katalizörünün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [85], [86].

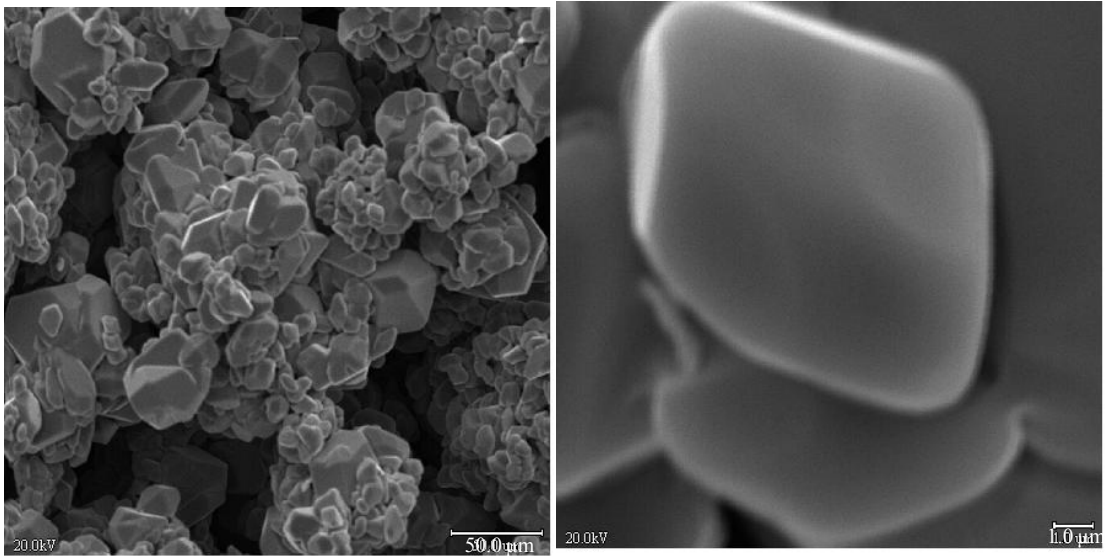
Çizelge 4.5 Amberlyst 35 katalizörünün fiziksel özellikleri [85], [86].

Özellikler	Amberlyst 35
Fiziksel şekli	Siyah renkli tanecikler
İyonik form	H ⁺
Toplam iyon değiştirme kapasitesi	1.9 eq/L 5.2 eq/kg
Nem	%52-56
Yüzey alanı*	32.78 m ² /g
Ort. tanecik büyüklüğü	0.70-0.95 mm
Maks. çalışma sıcaklığı	120°C

*Yüzey alan ölçümü İTÜ’de yaptırılmıştır (BET cihazı marka-model; Quantachrome-NOVA 200 E)

4.1.2.4 Amberlite IR-120

Acros firmasından temin ettiğimiz bu çapraz-bağlı, kısmi olarak sülfonlanmış, stiren-divinilbenzen kopolimeri jel tipi polimerik bir sülfonik değiştirici reçinedir ve asidik formunda heterojen katalizör olarak kullanılmaktadır [80], [87], [88]. Aşağıda, Şekil 4.6’ da, Acros firmasından temin edilen reçinenin, üniversitemizin SEM cihazında (Marka: JEOL, Model: JSM-5410 LV (low vacuum) Scanning Microscope, Çalışma Koşulları: 25 kilo volt) çekilen fotoğrafları verilmiştir. Çizelge 4.6’da Amberlite IR 120 katalizörünün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [87], [89].



Şekil 4.6 Amberlite IR 120 granüllerinin SEM fotoğrafları

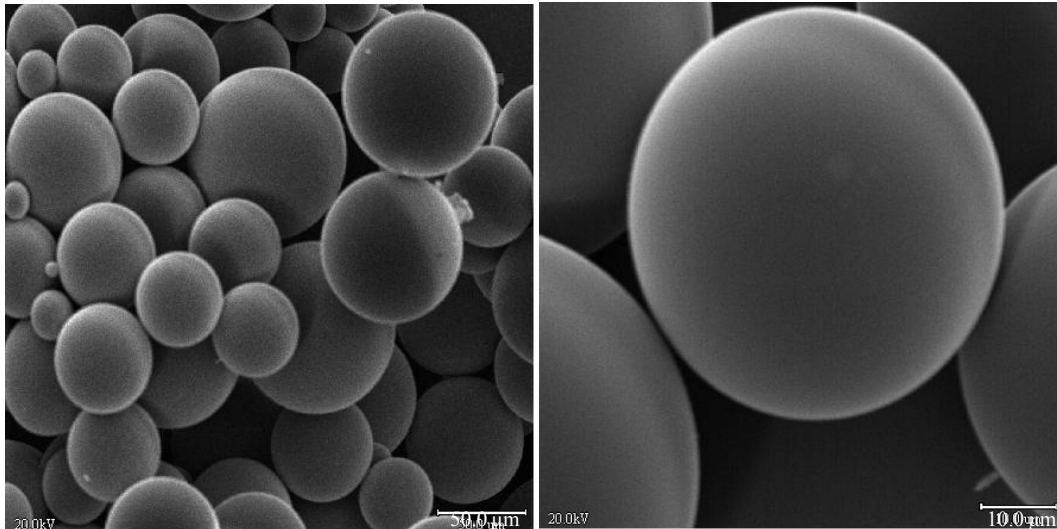
Çizelge 4.6 Amberlite IR-120 katalizörünün fiziksel özellikleri [87], [89].

Özellikler	Amberlite IR-120
Fiziksel şekli	Amber renkli tanecikler
İyonik form	H ⁺
Toplam iyon değiştirme kapasitesi	1.8 eq / L 4.4 eq / kg
Nem	% 53-58
Yüzey alanı*	0.79 m ² /g
Ort. tanecik büyüklüğü	0.62-0.83 mm
Maks. çalışma sıcaklığı	120°C

*Yüzey alan ölçümü İTÜ’de yaptırılmıştır (BET cihazı marka-model; Quantachrome-NOVA 200 E)

4.1.2.5 Dowex 50W-X8

Acros firmasından temin edilen, orta derecede bir poroziteye sahip olduğunu işaret eden %8 oranında divinil benzen çapraz-bağlılığına sahip, jel tipi Dowex 50W-X8 katalizörü de bir sülfonlanmış, stiren-divinilbenzen kopolimeridir [89-91]. Deneylerde kullanılan Dowex 50W-X8 katalizörünün tanecik aralığı 200-400 mesh aralığındadır. Aşağıda, Şekil 4.7’ de, Acros firmasından temin edilen reçinenin, üniversitemizin SEM cihazında (Marka: JEOL, Model: JSM-5410 LV (low vacuum) Scanning Microscope, Çalışma Koşulları: 25 kilo volt) çekilen fotoğrafları verilmiştir. Çizelge 4.7’de Dowex 50W-X8 katalizörünün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [89].



Şekil 4.7 Dowex 50W-X8 granüllerinin SEM fotoğrafları

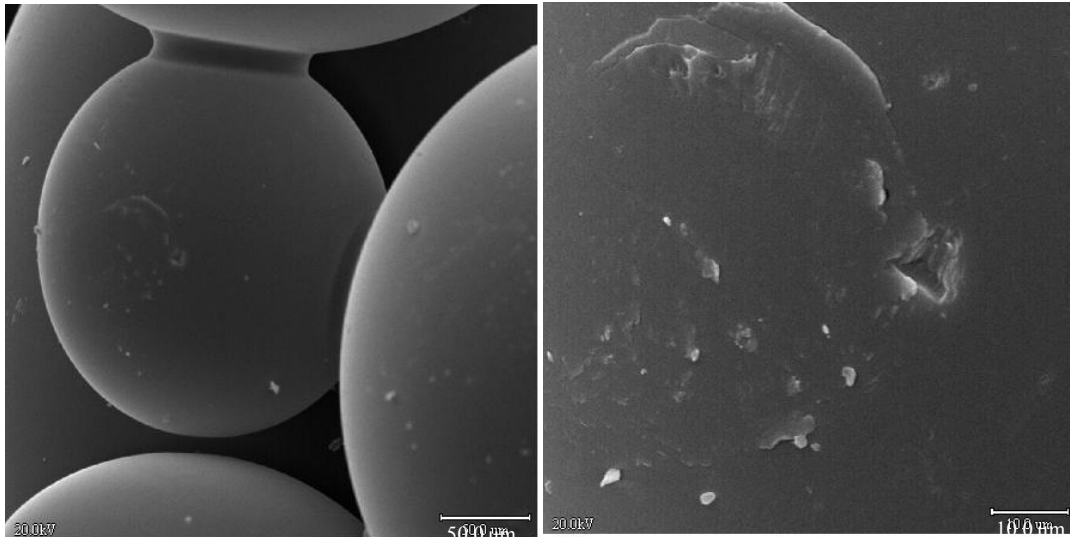
Çizelge 4.7 Dowex 50W-X8 katalizörünün fiziksel özellikleri [89], [91].

Özellikler	Dowex 50W-X8
Fiziksel şekli	Sarı toz
İyonik form	H ⁺
Toplam iyon değiştirme kapasitesi	1.7 eq / L 4.9 eq / kg
Nem	% 50-58
Yüzey alanı*	3.88 m ² /g
Ort. tanecik büyüklüğü	0.04-0.07 mm
Maks. çalışma sıcaklığı	150°C

*Yüzey alan ölçümü İTÜ’de yapılmıştır (BET cihazı marka-model; Quantachrome-NOVA 200 E)

4.1.2.6 Zr(SO₄)₂·4H₂O

İnorganik bir katı asit olan Zr(SO₄)₂·4H₂O suda çözünebilen, higroskopik, korozif, asidik bir katalizördür [84], [90]. Aşağıda, Şekil 4.8’ de, Sigma&Aldrich firmasından temin edilen katalizörün, üniversitemizin SEM cihazında (Marka: JEOL, Model: JSM-5410 LV (low vacuum) Scanning Microscope, Çalışma Koşulları: 25 kilo volt) çekilen fotoğrafları verilmiştir. Çizelge 4.8’de Zr(SO₄)₂·4H₂O katalizörünün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [84], [90].



Şekil 4.8 Zr(SO₄)₂·4H₂O katalizörünün SEM fotoğrafları

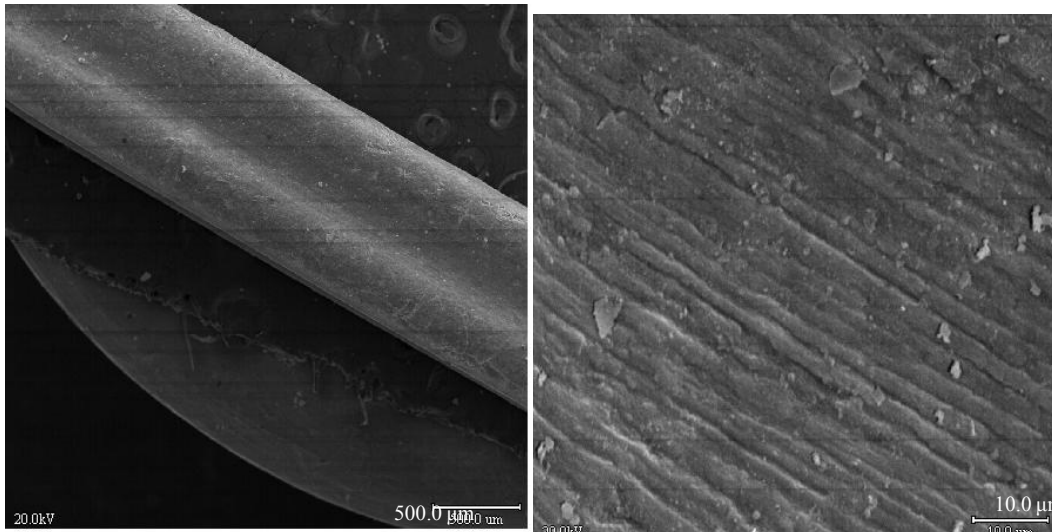
Çizelge 4.8 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörünün fiziksel özellikleri [84], [90].

Özellikler	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Fiziksel şekli	Beyaz kristalin toz
İyonik form	H^+
pH	1-2 (25 °C, 5%)
Toplam iyon değiştirme kapasitesi	0.20 mmol/g
Yüzey alanı*	2.59 m ² /g
Erime sıcaklığı	410°C

*Yüzey alan ölçümü İTÜ’de yaptırılmıştır (BET cihazı marka-model; Quantachrome-NOVA 200 E)

4.1.2.7 Nafyon SAC 13

Nafion SAC-13, amorf silica (SiO_2) üzerinde %10–20 oranında Nafion-H polimer içeren gözenekli bir nanokompozit malzeme ve kuvvetli asidik katalizör reçinedir [90]. Aşağıda, Şekil 4.9’ da, Sigma&Aldrich firmasından temin edilen katalizörün, üniversitemizin SEM cihazında (Marka: JEOL, Model: JSM-5410 LV (low vacuum) Scanning Microscope, Çalışma Koşulları: 25 kilo volt) çekilen fotoğrafları verilmiştir. Çizelge 4.9’da Nafion SAC-13 katalizörünün bazı fiziksel özellikleri verilmiştir [90], [92].



Şekil 4.9 Nafyon SAC 13 granüllerinin SEM fotoğrafları

Çizelge 4.9 Nafyon SAC 13 katalizörünün fiziksel özellikleri [90], [92]

Özellikler	Nafion SAC-13
Fiziksel şekli	Beyaz çubuk
İyonik form	H ⁺
Toplam iyon değiştirme kapasitesi	0.15 meq/g
Yüzey alanı	200 m ² /g
Ort. tanecik büyüklüğü	5 mm
Maks. çalışma sıcaklığı	200°C

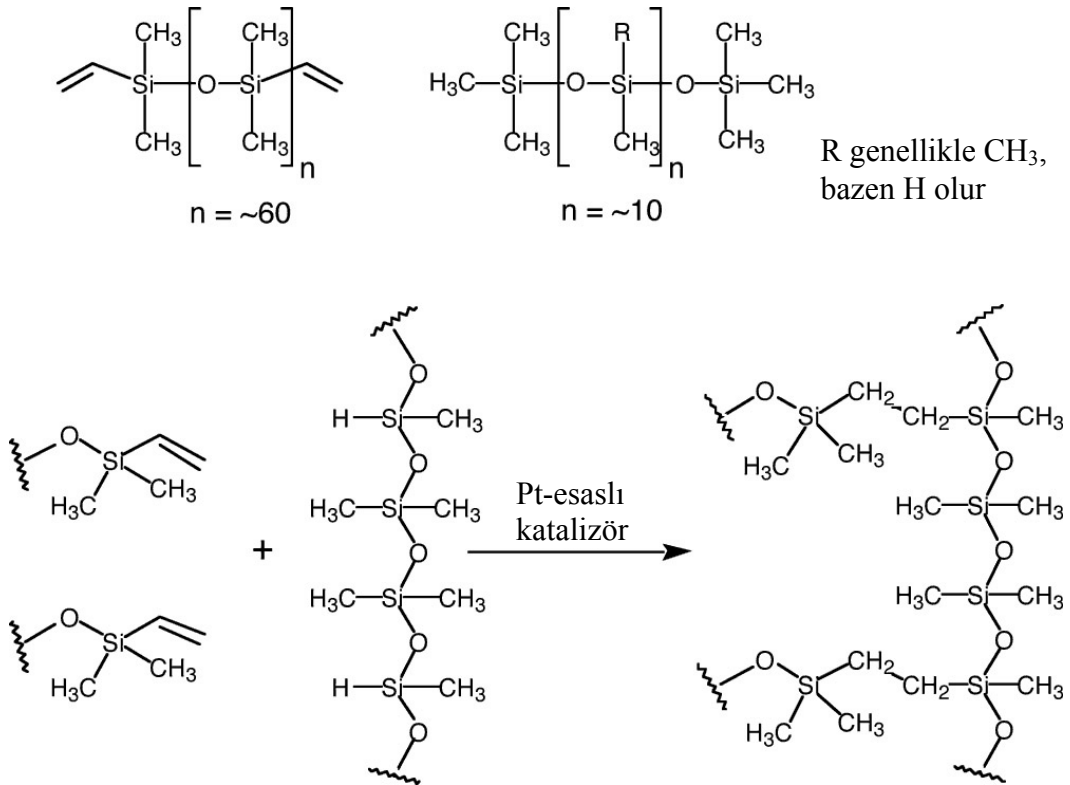
4.1.3 Membranlar

Membran tipinin PVMR'e etkisini incelemek amacıyla PVA, PDMS, PERVAP 1201, PERVAP 2216 ve Nafion 117'nin aralarında bulunduğu ticari ve ticari olmayan (kendi laboratuvarımızda hazırlanan) farklı özelliklerde beş değişik membranla çalışmalar yapılmıştır. Kullanılan membranlardan PDMS hidrofobik karakterde olup diğer membranlar hidrofilik karakterdedir.

Literatürde ticari membranlarla çeşitli esterleşme reaksiyonlarının çalışıldığı PVMR çalışmaları bulunmaktadır. Hidrofilik ticari PERVAP 1000 membran ve bu membranın katalizör kaplanmış bir versiyonu pervaporasyon yardımlı etanol-asetik asit esterleşme çalışmasında Amberlyst 15 ve 35 katalizörü ile birlikte kullanılmıştır. Katalizör kaplı olan membrane ticari membranla ve katalizörle benzer taşınım ve asidik özellikler gösterirken reaksiyon dönüşümünü de %60 oranında arttırmıştır [93]. Etanol-asetik asit esterleşmesi üzerine başka bir PVMR çalışmasında ise ticari hidrofilik PERVAP 1005 membran, konsantrasyon profillerinin bileşen aktivitelerini temel alan model tarafından daha iyi kestirilebileceğini savunan Krupiczka ve Koszorz tarafından kullanılmıştır [94]. Ticari PERVAP 1005 membran benzyl alkol-asetik asit esterleşmesinde de 0.54 kg/m²h akı, %96 su seçiciliği ve %99 dönüşümle başarılı bir şekilde PVMR içerisinde kullanılmıştır [95]. Ticari polimerik PERVAP 2201 membran Amberlyst 15 katalizörü ile katalizlenen izopropanol-asetik asit esterleşmesinde suyun seçici olarak uzaklaştırılması için PVMR'de kullanılmış, yüksek dönüşüm ve seçicilik değerlerine ulaşılmıştır [52]. Aşağıda bu doktora tezi deneylerinde kullanılan membranlara ait ayrıntılı bilgiler verilmektedir.

4.1.3.1 Poli(dimetilsiloksan) (PDMS)

Hidrofobik bir yapıya sahip olan PDMS, değişik uygulamalarda sızdırmazlık malzemesi olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Membranlarda kullanılan PDMS miktarı az olmasına karşın bu membranlarla yapılan ayırma işlemleri büyük miktarlarda kimyasal ürün kazandırırken çevre kirliliğini de büyük oranda düşürmektedir. Yoğun (gözeneksiz) bir membran olarak taşınımın *çözünme-difüzyon* (göreceli çözünürlük ve difüzyon hızına dayalı ayırma) mekanizmasıyla gerçekleştiği PDMS membranlar organik ekstraksiyon için yüksek seçicilik, yüksek geçirgenlik, iyi termal ve mekanik direnç ve kolay üretilibilme gibi özelliklere sahiptir. Farklı uygulama alanlarında yeni kullanımlarına olanak sağlamak üzere, PDMS üzerinde kimyasal modifikasyonlar yapılması veya uygun zeolitlerle karıştırma çalışmaları üzerine yoğunlaşmıştır [96-98]. Şekil 4.10' da, PDMS ön-polimerinin ve çapraz bağlayıcı molekülünün yapısal formülü ve çapraz bağlanma mekanizması verilmektedir [99].

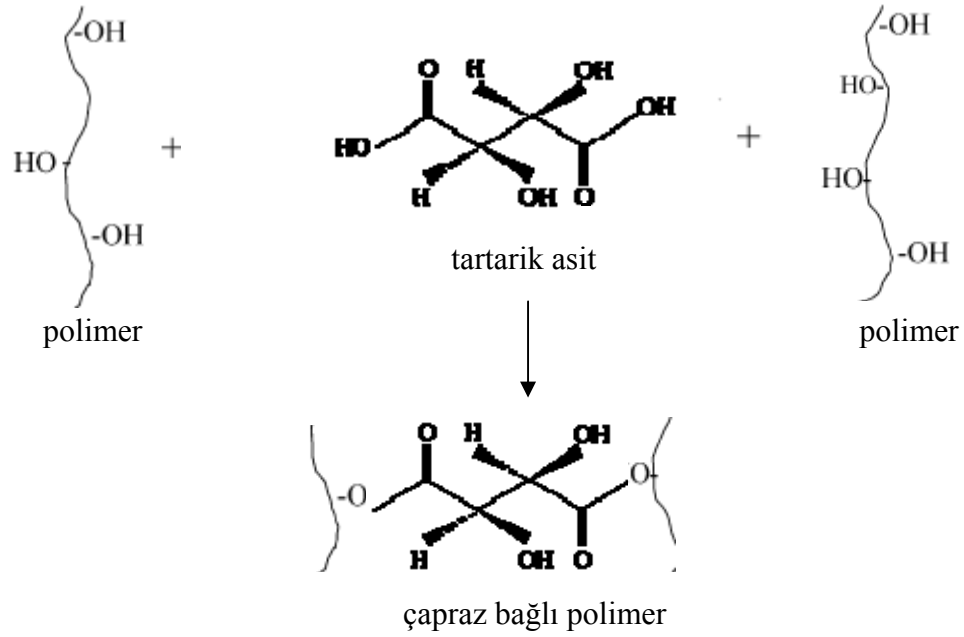


Şekil 4.10 PDMS'nin çapraz bağlanma mekanizması [99]

4.1.3.2 Poli(vinilalkol) (PVA)

Çapraz bağlı PVA, iyi film-oluşumu, yüksek hidrofilitesi, iyi kimyasal dayanım özellikleri sayesinde dehidrasyon işlemlerinde çok etkili bir malzemedir. PVA su içinde

çözünebildiğinden iyi mekanik özelliklere ve suya karşı seçici geçirgenliğe sahip kararlı bir PVA membran oluşturmak için çapraz bağlama gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır [100]. Aşağıdaki Şekil 4.11’de, PVA monomerinin ve tartarik asit molekülünün yapısal formülü ve çapraz bağlanma mekanizması verilmektedir. Çapraz bağlanma mekanizması polimer ağ yapısını değiştirerek sert ve daha yoğun hale getirir [101].



Şekil 4.11 PVA’nın tartarik asit ile çapraz bağlanma mekanizması

4.1.3.3 PERVAP 1201

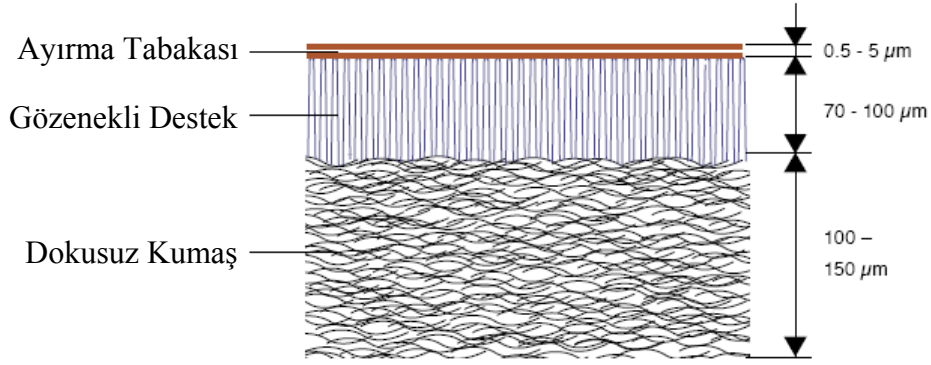
PERVAP 1201 membran Sulzer Chemtech firmasının ürettiği yüksek oranda çapraz bağlı PVA esaslı ticari hidrofilik bir kompozit membrandır. Çizelge 4.10’da bu membran hakkında bazı bilgiler verilmiştir [90], [102-104]. Çok ince bir aktif ayırma tabakasına sahip bu membranda destek tabakası olarak dokusuz kumaş polifenilen sülfid (PPS) üzerine dökülmüş gözenekli poliakrilo nitiril (PAN) kullanılmıştır [105], [106]. Çapraz bağlılığın yüksek olması bu membranın seçiciliğinin yüksek akı değerlerinin ise düşük olmasına yol açmıştır [107]. Bu membranın kullanılabileceği kimyasal kısıtlar beslemede maksimum %50 (ağ.) su, %50 (ağ.) organik asit ve %0.1 (ağ.) mineral asit şeklindedir [103].

Çizelge 4.10 Kullanılan ticari membranlar hakkında bazı yararlı bilgiler [90], [102-104].

	PERVAP 1201	PERVAP 2216	Nafion 117
Uygulama alanı	Reaksiyon karışımlarının dehidrasyonu	Uçucu organikler ve karışımlarının ve fermantasyon proseslerinde EtOH'ün dehidrasyonu	Proton-değiştirici membran yakıt hücrelerinde proton iletici, hassas kimyasal üretimi için süper-asit katalizörü
Esas teşkil eden polimer	Yüksek oranda çapraz-bağlı PVA	Çapraz-bağlı PVA	Tetrafluoroetilen esaslı fluoropolimer-kopolimeri
Maksimum çalışma sıcaklığı, °C	95	100	175 (susuz sistemler) 220 (sulu sistemler)
Kalınlık, µm	2	0.5-5	177.8

4.1.3.4 PERVAP 2216

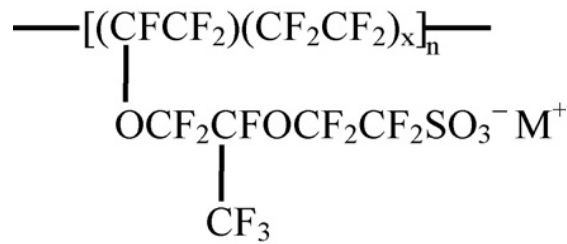
PERVAP 2216 membran Sulzer Chemtech firmasının ürettiği çapraz bağlılığı az olan PVA esaslı ticari hidrofilik bir kompozit membrandır. Çizelge 4.10'da bu membran hakkında bazı bilgiler verilmiştir [90], [102-104]. Şekil 4.12'de temsili resmi verilen çok ince bir aktif ayırma tabakasına sahip olan bu membranda da destek tabakası olarak dokusuz kumaş polifenilen sülfid (PPS) üzerine dökülmüş gözenekli poliakrilonit (PAN) kullanılmıştır [108], [109]. Bu membranın kullanılabileceği kimyasal kısıtlar beslemede maksimum %40 (ağ.) su, %10 (ağ.) organik asit ve %0.1 (ağ.) mineral asit şeklindedir [103].



Şekil 4.12 PERVAP kompozit membranı [110].

4.1.3.5 Nafion 117

Nafion 117 ekivalent ağırlığı 1100 olan, perfloroalkilersulfonat yan zincirli politetrafluoroetilen (PTFE) omurgası sayesinde yüksek kimyasal, mekanik ve termal dayanıma sahip olan perflorosulfonlanmış bir iyonomerdir [90], [111]. Şekil 4.13’de ticari Nafion 117 membranın yapısı ($x=6.5$ ve $M^+=0.91$ meq/g’lık bir iyon değişirme kapasitesine (kuru halde) sahip olan, değiş tokuş edilebilen karşıt yüklü bir iyonu temsil etmektedir) verilmektedir [111]. Hem polar hem de polar olmayan gruplara sahip olan Nafion 117 hidrofobik bir omurgaya sahipken yapısında hidrofilik iyonik bölgeler yer almaktadır [112], [113]. Çizelge 4.10’da bu membran hakkındaki diğer bazı bilgiler verilmiştir.



Şekil 4.13 Ticari Nafion 117 membranın yapısı [111].

4.2 Cihazlar

PVMR deneyleri sonucu elde edilen permeatın bileşimi Shimadzu GC-9A marka gaz kromatografi (GC) cihazı ile belirlenmiştir. GC cihazında kullanılan kolon tipi Porapak T kolondur ve bileşenler termal iletkenlik dedektörüyle (TCD) analiz edilmiştir. Çalışılan TCD sıcaklığı 200°C’dir. Taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanılmıştır. Çok bileşenli karışımlar için GC kalibrasyon yöntemi olarak bir ağırlık faktörü yöntemi

kullanılmıştır. Bu yöntemle göre, bileşenlerin GC pik alanları daha önceden belirlenmiş kendi ağırlık faktörleriyle çarpılarak düzeltilmiş alanlardan kalibre edilmiş ağırlık yüzdelere gidilmiştir.

4.3 Membranların Hazırlanışı

4.3.1 Poli(dimetilsiloksan) (PDMS) membranların hazırlanışı

PDMS ve çapraz bağlayıcısı 10/1'lik ağırlık oranında karıştırıldıktan sonra vakumla hava kabarcıklarından arındırılmıştır. PDMS karışımı membran kalıplarına döküldükten sonra 100°C'de, 1 saat boyunca çapraz bağlanmıştır [114]. Hazır hale gelen 200 µm kalınlığındaki PDMS membranlar PVMR deneylerinde kullanılmıştır

4.3.2 Poli(vinilalkol) (PVA) membranların hazırlanışı

Ağırlıkça %10 PVA çözeltisi oluşturmak üzere belirli oranda granüle PVA ve saf su, 90°C sıcaklıkta 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan PVA çözeltisine, membran içinde ağırlıkça %20 tartarik asit olacak şekilde tartarik asitin sulu çözeltisi eklenip yarım saat karıştırıldıktan sonra membran kalıplarına dökülmüş ve bir gece boyunca sabit sıcaklıkta bekletilmiştir. Ertesi gün membranlar 1 saat 150°C' de çapraz bağlanmış ve ardından 1 gece saf suda tutulmuştur. Daha sonra, saf sudan alınarak 105°C' deki etüvde 2 saat kurutulmuştur [115]. Hazır hale gelen 100 µm kalınlığındaki PVA membranlar PVMR deneylerinde kullanılmıştır.

4.4 Deneylerin Yapılışı

4.4.1 Sorpsiyon Deneyleri

Toplam sorpsiyon membranın hangi bileşene karşı seçici davrandığını kesin olarak ortaya koyan kıstaslardan biridir. Toplam sorpsiyonu belirlemek için yapılan sorpsiyon deneylerinden önce membranlar ilgili çözücü sıvısının içinde tutulurlar. Membranların sıvı karışımlarında bekletilmesi sırasında membran içerisinde çözülen bileşenler polimerin serbest hacim kesrinde artışa, dolayısıyla şişmeye neden olurlar [26].

Toplam sorpsiyon polimerin sorpladığı toplam sıvı miktarını verir ve şu şekilde bulunur: çalışma sıcaklığında ve belirli bileşimdeki sıvı karışımına daldırılan

membranlar denge sorpsiyonuna ulaşana kadar o karışımın içinde tutulur. Denge sorpsiyonu membranın ağırlığında daha fazla artış gözlenmediği noktadır [26] ve bu noktaya ulaşıp ulaşılmadığı membranın düzenli olarak tartılmasıyla kontrol edilir. Toplam sorpsiyon aşağıdaki formülle elde edilir [26], [30]:

$$TS = \frac{W_{sw} - W_{dr}}{W_{dr}} \quad (4.1)$$

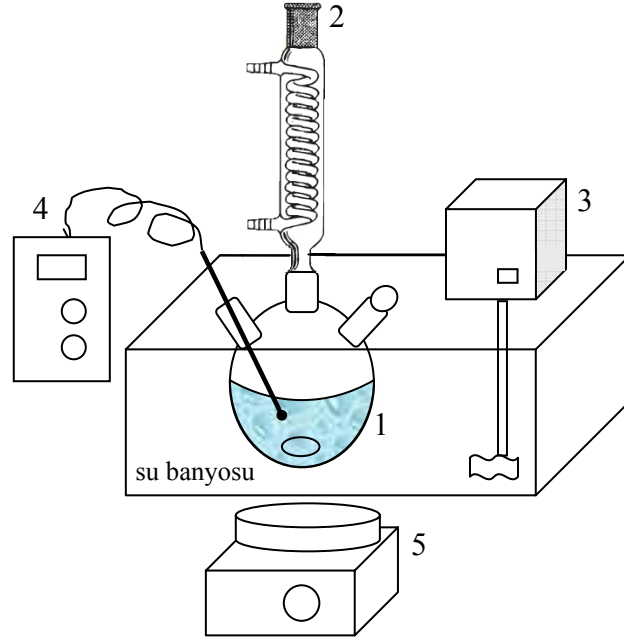
Burada, W_{sw} ve W_{dr} sırasıyla şişmiş ve kuru membran ağırlığıdır.

4.4.2 Basit Kesikli Membransız Reaktör (SBR) Deneyleri

PVMR ile karşılaştırma amacıyla kesikli membransız esterleşme reaksiyonu deneyleri yapılmıştır. Bu deneyin yöntemi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Alkol ve katalizör reaksiyon balonuna birlikte konarak çalışma sıcaklığına ısıtılır ve karıştırılır. Karboksilik asit ayrı olarak çalışma sıcaklığına ısıtılır ve reaksiyon balonuna konduğu an başlangıç anı olarak kaydedilir. Bundan sonra, reaksiyon kesikli reaktör sisteminde gerçekleştirilirken her yarım saatte bir numune alınarak gaz kromatograf (GC) cihazında analiz edilir ve aşağıda verilen 4.2 formülü kullanılarak AsAc bileşeni üzerinden dönüşüm hesaplanır. EK A'da SBR deneyleri için, GC cihazından elde edilen analiz sonuçlarının kalibrasyonu ve reaksiyon dönüşümü hesaplamaları için yazılmış MATHCAD programı verilmiştir.

$$X = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (4.2)$$

Şekil 4.14'de membransız esterleşme reaksiyonu deneyleri için kullanılan basit kesikli reaktör (SBR) deney düzeneği verilmektedir.



Şekil 4.14 Membransız esterleşme reaksiyonu deneyleri için kullanılan basit kesikli reaktör (SBR) deney düzeneği: 1) Reaktör balonu, 2) Geri Soğutucu, 3) Sirkülatör, 4) Sıcaklık ölçer, 5) Manyetik Karıştırıcı [66], [69], [70].

4.4.3 Pervaporasyon Membran Reaktör (PVMR) Deneyleri

PVMR için deneysel düzenek Şekil 4.15’de görülen ana kısımlardan oluşmuştur: kesikli çalışan bir sistem sağlayacak şekilde; reaksiyon karışımının konduğu membran hücresi, karıştırıcı, vakum ölçer, vakum pompası ve soğuk tuzak kapları. Membran hücresinde (sıcak su mantolu) istenen sıcaklığı temin etmek için gerekli izolasyon ve sıcaklık kontrolü vardır. Permeatın (geçen akım) tutulması soğuk tuzaklarda (dewar kaplarında) sıvı azotla gerçekleştirilmiş ve derişim ölçümleri için GC kullanılmıştır. Belirli zaman aralıklarında toplama kabı ve reaksiyon hücresinden numuneler alınarak gaz kromatografında analiz edilmiştir. Böylece zamana bağlı olarak dönüşüm ve seçicilikler hesaplanmaktadır. Ayrıca toplama kabında toplanan ürün, bu zaman aralıklarında tartılarak akı (J) hesaplanmıştır. (4.3) numaralı denklikle $C=3.33$ g/L derişimli, H_2SO_4 katalizörlü PVMR deneyi hariç yapılan PVMR deneylerinde kullanılan akı eşitliği verilmiştir. Burada p; toplanan ürün (permeat) miktarı (kg), t; zaman (h), ve S; efektif membran alanıdır (m^2). Yaptığımız bu deneylerde, efektif PDMS membran alanı 13.25 cm^2 , efektif membran alanı/reaksiyon karışımı hacmi (S/V) ise 0.1325 cm^{-1} ’dir.

$$J = \frac{p}{S \cdot t} \quad (4.3)$$

formülüyle hesaplanmıştır. $C=3.33 \text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ katalizörü derişimli PVMR deneyinde sülfürik asitin, kullanılan $200 \mu\text{m}$ 'lik PDMS membrana olan korozif etkileri nedeniyle daha kalın PDMS membran kullanılması gerekmiş, ve bunun sonucunda sözü edilen PVMR deneyi için akı değerini $200 \mu\text{m}$ 'lik membran kullanılarak elde edilen akı değerine normalize eden aşağıdaki formül kullanılmıştır. Buradaki l , söz konusu deneyde kullanılan membran kalınlığıdır göstermektedir

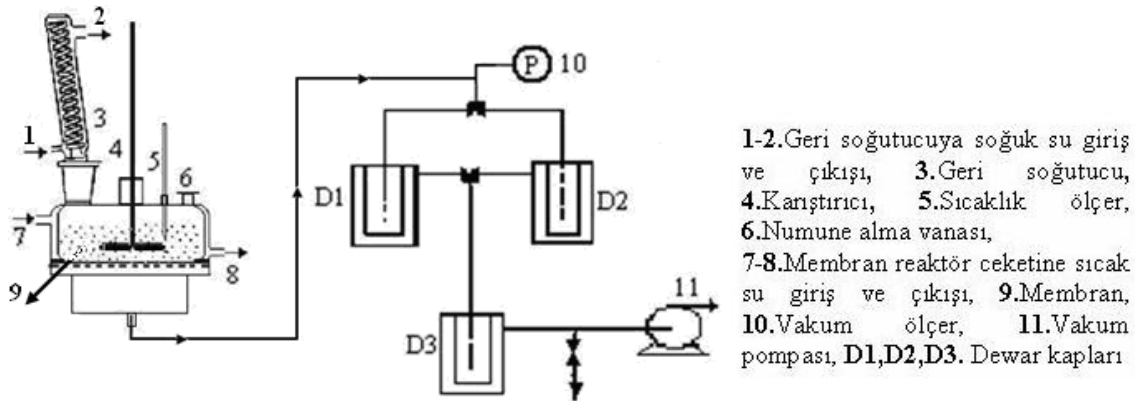
$$J = \frac{p}{S \cdot t} \cdot \frac{l}{200} \quad (4.4)$$

Kısmi akılar (J_i) ile genel bir ifadeyle seçicilik (α) ise aşağıdaki sırasıyla (4.5) ve (4.6) denklikleriyle karakterize edilirler. Burada, J_i i bileşeninin kısmi akısı; x ve y ise sırasıyla, i veya j bileşenlerinin beslemedeki ve permeattaki ağırlık kesridir.

$$J_i = \frac{p}{S \cdot t} \cdot y_i \quad (4.5)$$

$$\alpha = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (4.6)$$

EK B'de PVMR deneyleri için, GC cihazından elde edilen analiz sonuçlarının kalibrasyonu, reaksiyon dönüşümü, akı ve yukarıda anlatılan farklı seçicilik değerlerinin hesaplamaları için yazılmış MATHCAD programı verilmiştir.



Şekil 4.15 Pervaporasyon membran reaktör (PVMR) deney düzeneği [56], [66-70], [116], [117].

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

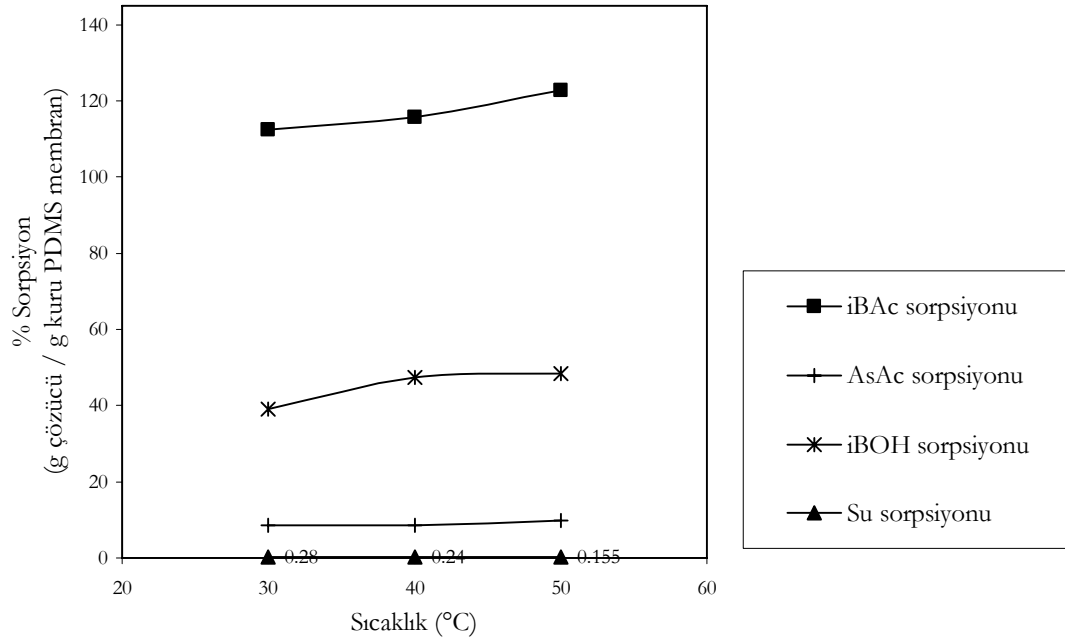
Pervaporasyon-esterleşme membran reaktörler geleneksel esterleşme reaktörlerine göre daha yüksek dönüşüm, daha kısa reaksiyon süresi, daha az enerji gereksinimi ve dolayısıyla daha az maliyet avantajları sunmaktadır. Pervaporasyon membran reaktöre (PVMR) etki eden başlıca dört parametre vardır. Bunlar sıcaklık (T), başlangıç reaktan mol oranı (M), katalizör derişimi (C) ve efektif membran alanının reaksiyon karışımı hacmine oranı (S/V)' dir. Bu kısımda PVMR'e etki eden bu parametrelerin deneysel sonuçları incelenecektir. Bunun için öncelikle ayırım için membranın uygunluğunu test eden ve membranın davranışına dair ön bilgiler sunan sorpsiyon deneyleri yapılmış; PVMR ile karşılaştırma amacıyla SBR deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Yapılan her PVMR deneyi için SBR deneyi aynı koşullarda gerçekleştirilmiş; deneysel veriler aynı grafik içinde gösterilmiştir. Deneysel verilerin sunulduğu grafiklerde, EXCEL programı aracılığıyla elde edilen eğilim eğrileri kullanılmıştır.

Pervaporasyon ilkesiyle çalışan PVMR'da taşınım çözünme-difüzyon modeline göre gerçekleşir, membrandan sürekli bir geçiş vardır ve difüzyon ön planda gerçekleşir. Difüzyon sırasında, membranın toplam difüzyonel aralığının yukarı akım sıvısıyla dengede olmamasından kaynaklanan bir sorpsiyon veya şişme farkı ortaya çıkmaktadır, ve ayrıca sıvı karışımındaki bileşenlere karşı membranda çözünme ve difüzyon direnci vardır. Elastik bir yapıya sahip PDMS membranda difüzyon, daha rijit membranlara göre kolaylıkla gerçekleşir. Apolara yakın bir polaritesi olan PDMS membranın polarite bakımından kendisine yakın olan bileşeni (membran seçici bileşen) seçici olarak geçirmesi beklenen bir durum olacaktır.

Esterleşme reaksiyonunun yürütüldüğü bir PVMR hücresindeki polimerik membranda oluşan taşınım beşinci bileşenin polimerik membran olduğu alkol + karboksilik asit + ester + su + membran sisteminde gerçekleşmektedir. Çözücü karışımı ve polimerik membrandan oluşan bu mikro-sistemde membranın pervaporasyon davranışını etkileyen bir çok faktör ortaya çıkar. Karışımı oluşturan çözücülerin her biri ayrı ayrı membranla etkileşime girerken, çözücüler birbirleriyle de etkileşime girmektedir. Membran seçici bileşenin diğer bileşenlere karşı membranın serbest hacminde artış sağlayan plastikleştirici etkisi vardır. Bu etki diğer bileşenlerin membrandan geçişini arttırır. Membran davranışını etkileyen başka bir faktör de membran içerisindeki çözücü karışımındaki bileşenlerin birbirleri ile etkileşimlerinden kaynaklanan ve bileşenlerin membrandaki difüzivitesini pozitif veya negatif olarak etkileyen akıların birleşmesi etkisidir. Çözücüdeki bileşenlerden bazılarının yapı bakımından birbirine benzerlik göstermesinden kaynaklanan akıların birleşmesi etkisi ise difüziviteyi arttırıcı bir rol oynamaktadır. Çözücü karışımındaki bileşenlerin molekül şekil ve büyüklükleri de membran davranışını etkileyen faktörlerden birisidir.

5.1 Saf Madde Sorpsiyonu Sonuçları

Membranın hangi bileşene karşı seçici davrandığını ortaya koymak için saf madde sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1' de, PDMS membranda, (4.1) denkliğine göre hesaplanmış sorpsiyon deney sonuçları [63] gösterilmektedir.



Şekil 5.1 PDMS membrandaki toplam sorpsiyon sonuçlarının grafiksel gösterimi [63].

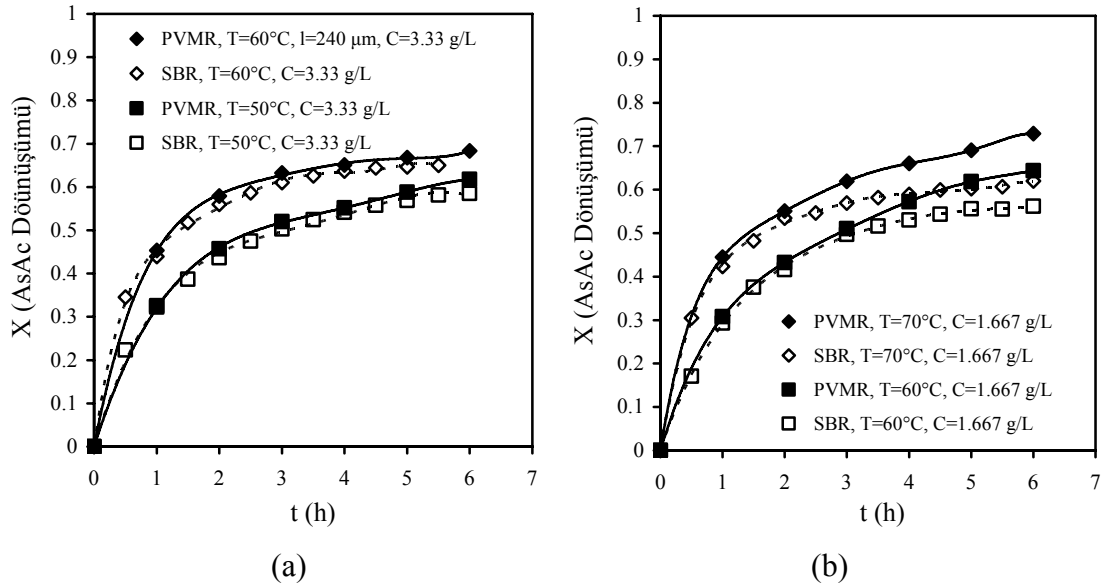
Sorpsiyon deney sonuçlarından da görüleceği gibi PDMS membran esterleşme ürünü iBAc'ı daha çok sorplamaktadır. Bu PDMS membranın sözkonusu estere karşı seçiciliğinin daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Diğer bileşenler için PDMS membranda sorpsiyon sıralaması $TS_{iBAc} > TS_{iBOH} > TS_{AsAc} > TS_{su}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Bu sıralamanın oluşmasında membranın ilgili bileşene ilgisi ve bileşenlerin molekül büyüklük ve boyutları önemli rol oynamışlardır. Ayrıca, su hariç geri kalan tüm bileşiklerin sorpsiyonlarında sıcaklıkla beraber artış görülmektedir. Organofilik PDMS membranın serbest hacmindeki sıcaklıkla beraber segmental hareketlerdeki artışla gelen artış membranın organik bileşiklere karşı sorpsiyonunun artmasına neden olmuş, organik olmayan su bileşiğinin ise PDMS sorpsiyonunda artma görülmemiştir.

5.2 PVMR ve SBR Sonuçlarında Sıcaklığın (T) Etkisi

5.2.1 Sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneyler

Sülfürik asit katalizörü ile eşitmolar koşulda ($M=1:1$), $C=3.33$ g/L katalizör derişimi için $T=50$ ve $60^{\circ}C$ ' de ve $C=1.667$ g/L katalizör derişimi için ise $T=60$ ve $70^{\circ}C$ sıcaklıklarında pervaporasyon membran reaktör (PVMR) ve basit kesikli reaktör

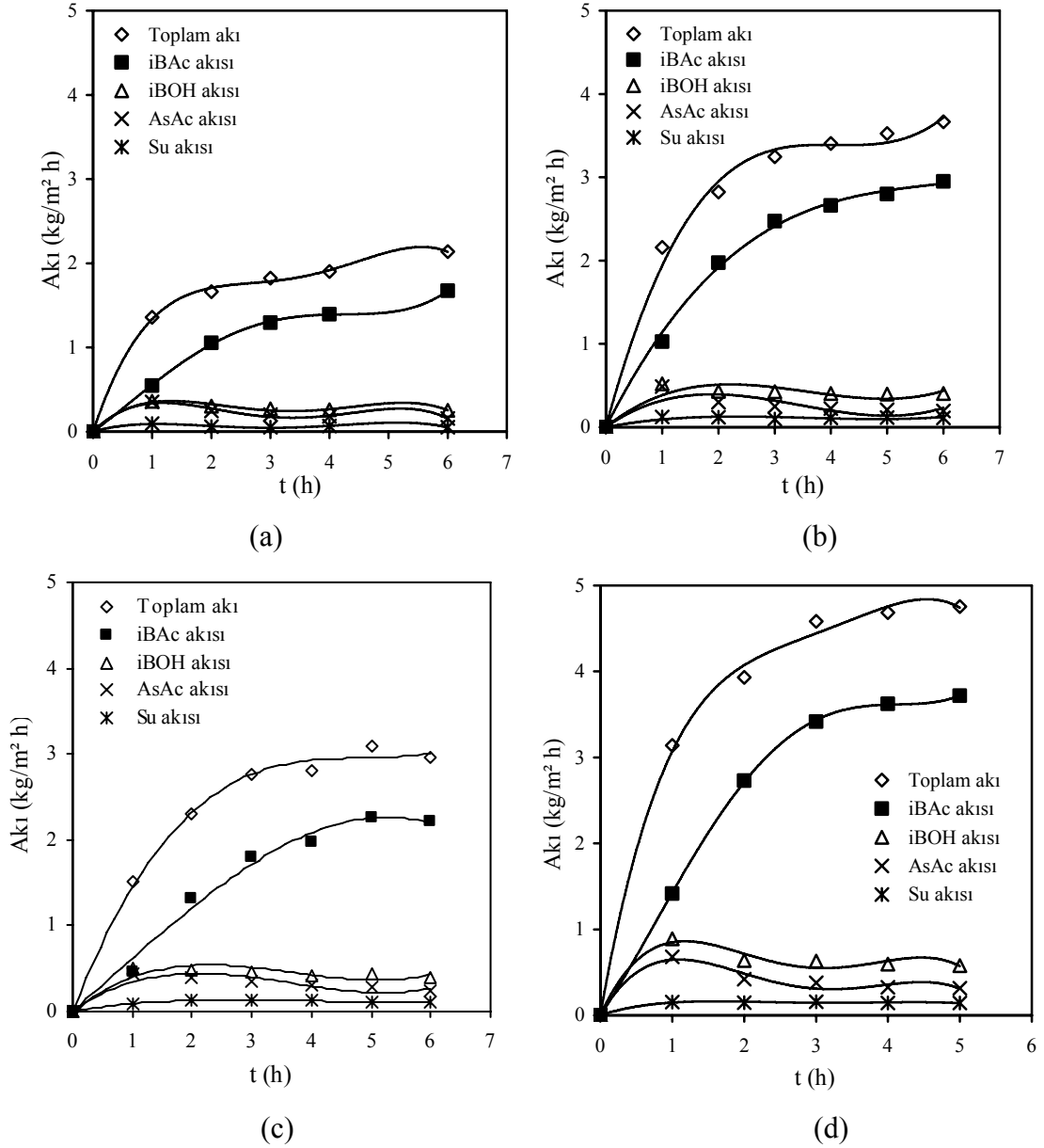
deneyleri (SBR) yapılmıştır. Şekil 5.2’de, PVMR ve SBR’ de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir [66], [67].



Şekil 5.2 Sülfürik asit katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: ($M=1:1$), a) $C=3.33$ g/L, b) $C=1.667$ g/L.

Sülfürik asitli deneylerde oldukça yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Homojen bir katalizör olarak H_2SO_4 ’ün, heterojen katalizörlere göre daha iyi bir dağılım katsayısı vardır. Mineral asitin (H_2SO_4) her bir atomu katalitik olarak aktifken heterojen katalizörün sadece yüzey atomları aktiftir. Sülfürik asitli deneylerde reaktanlar katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve bir aktif merkezdeki reaksiyon komşu merkezleri kapamaz [118]. Yüksek dağılım derecesine sahip olmasından dolayı H_2SO_4 katalizörüyle yapılan deneylerde reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bununla birlikte H_2SO_4 ’ün sağladığı aşırı asidik besleme karışımı PDMS membranın polimerik bağları üzerinde korozyona sebebiyet vermekte, temas süresi arttıkça da membranın fiziksel bütünlüğünü bozarak PVMR prosesinin sonlanmasına sebep olmaktadır. Bu nedendir ki 60°C ’de yapılan PVMR deneyinde prosesi 6 saat sürdürebilmek için daha kalın (240 μm) membran kullanılmıştır. Gözlenen bu sonuçlar açısından homojen H_2SO_4 katalizörünün PVMR’de, PDMS membran ile kullanılmasının uygun olmadığı görülmüştür. Sıcaklığın artmasıyla dönüşüm artmıştır. Bunun sebebi, sıcaklığın hem esterleşme reaksiyonu kinetiği üzerinde, hem de membran morfolojisi üzerinde çifte bir etkiye sahip olmasıdır. Sıcaklık arttıkça reaksiyon

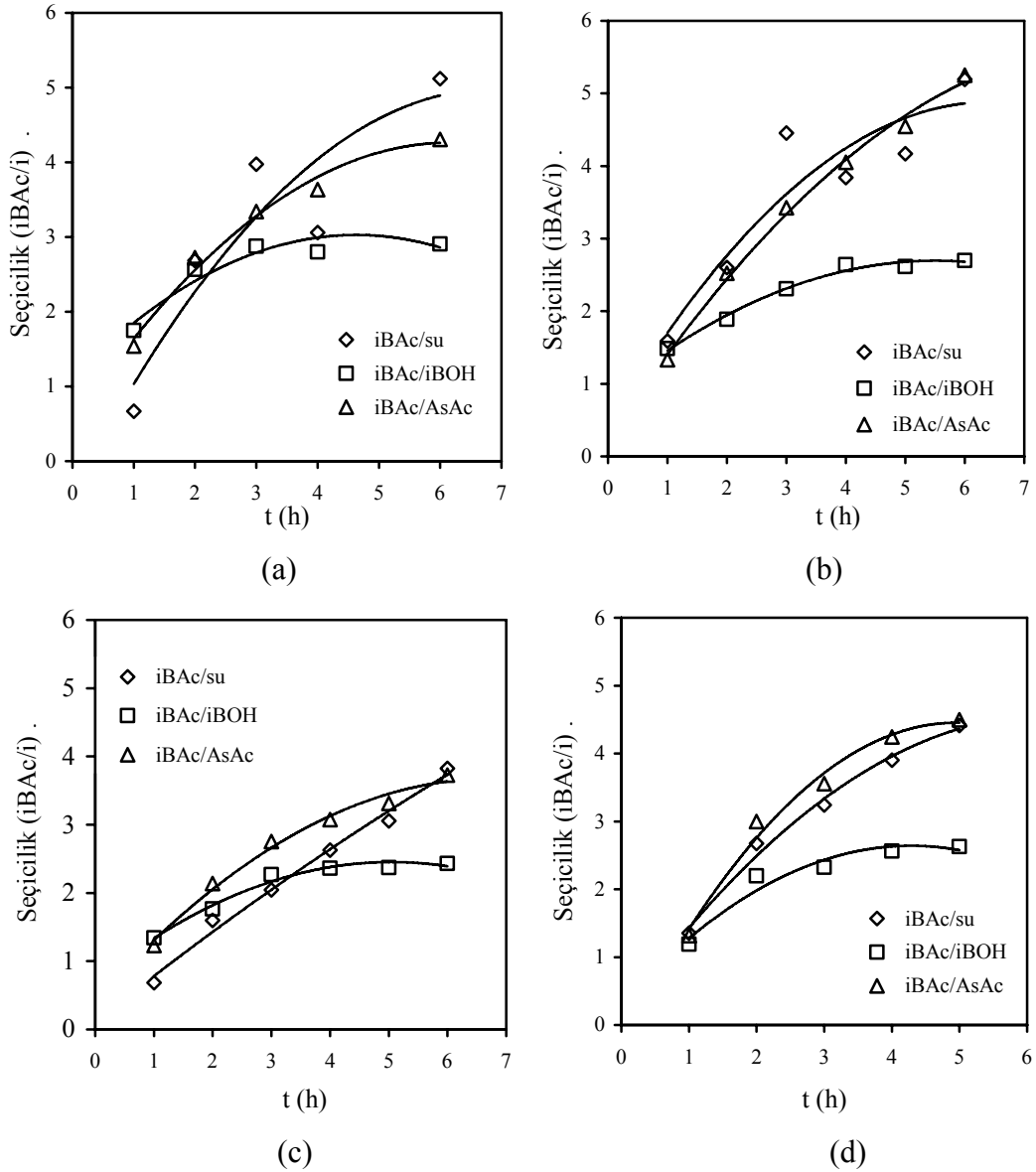
hızlanmış ve artan segmental hareketliliğe bağlı olarak membrandan iBac taşınımı artmıştır. PVMR’ de elde edilen dönüşümler SBR’ e göre daha yüksektir. Bu, oluşan iBac’ın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.



Şekil 5.3 Sülfürik asit katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi, a) ve b): $C=3.33$ g/L, $M=1:1$; c) ve d): $C=1.667$ g/L, $M=1:1$; a) $T=50^{\circ}\text{C}$, b) $T=60^{\circ}\text{C}$ (60°C için normalize değerler), c) $T=60^{\circ}\text{C}$, d) $T=70^{\circ}\text{C}$.

Şekil 5.3’de sülfürik asit katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde değişik sıcaklıklarda ($T=50, 60$ ve 70°C), yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar

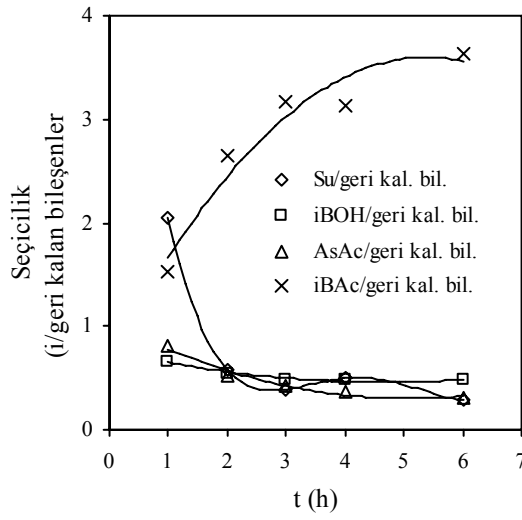
verilmiştir. Beklendiği gibi sıcaklığın artışıyla birlikte membranın polimer bağlarının gevşemesinden kaynaklanan serbest hacim miktarının artışına bağlı olarak bir akı artışı görülmüştür. Özellikle izobutil asetat akıları sıcaklık arttıkça artmıştır. Homojen katalizörle hızlı üretilen iBAc'ın yüksek olan kısmi akılarında sıcaklığın PVMR üzerindeki çifte etkisi sayesinde sıcaklık arttıkça daha fazla artış gözlenmiştir. Kısmi akıların sıralaması şu şekildedir: $J_{iBAc} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$. Apolara yakın bir polaritesi olan PDMS membrandaki bu sıralama bileşenlerin polariteleri ile uyum göstermektedir.



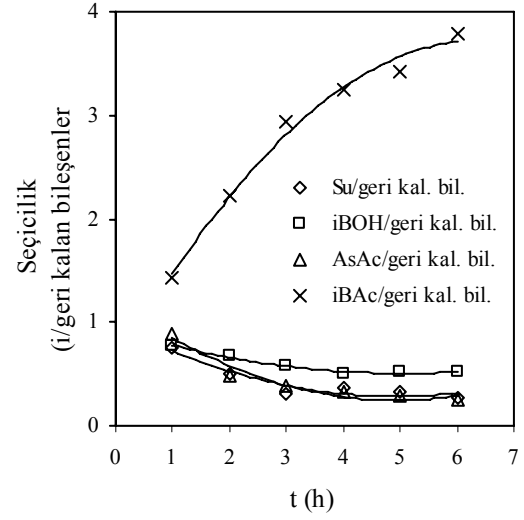
Şekil 5.4 Sülfürik asit katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi, a) ve b): (C=3.33 g/L, M=1:1); c) ve d): (C=1.667 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C; c) T=60°C, d) T=70°C.

Şekil 5.4-6'da farklı sıcaklıklarda, sırasıyla, iBac'ın tek tek diğer bileşenlere, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir. iBac'ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine baktığımızda genel olarak iBac/iBOH seçiciliğinin en düşük, iBac/AsAc seçiciliğinin en yüksek, iBac/su seçiciliğinin ise değişken olduğu görülmektedir. Bu durum membranın genel olarak iBac'a karşı en çok iBOH'ü, en az AsAc'i geçirdiğini göstermektedir. Hidrofobik PDMS membranda iBac'a karşı su seçiciliklerindeki değişkenliğin birincil nedeni suyun diğer bileşenlere göre çok küçük olan molekül boyutundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, iBac'ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerinde reaksiyon süresi ilerledikçe özellikle su ve AsAc bileşenleri için artış göstermektedir. Bu durum, dönüşüm arttıkça membranın oluşan daha fazla iBac miktarına bağlı olarak diğer bileşenleri daha az geçirmeye başladığını ve iBac'ı tercih ettiğini göstermektedir.

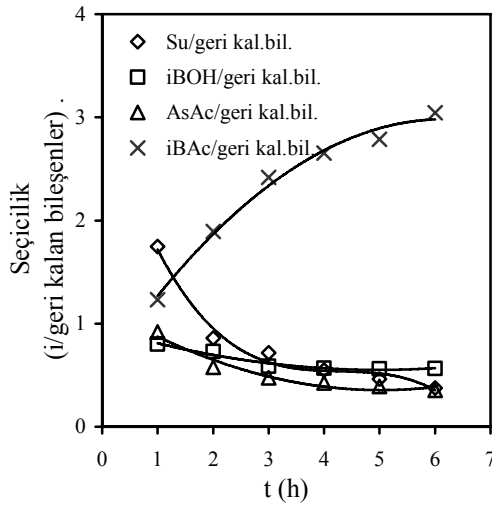
Her bir bileşenin geri kalan bileşenler toplamı ve organik bileşenler toplamına karşı seçiciliklerine baktığımızda (Şekil 5.5 ve 5.6) iBac seçiciliğinin en yüksek, diğer bileşenlerinkilerinin ise (özellikle her bir bileşenin geri kalan bileşenler toplamı seçiciliğinde) oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu durum organofilik PDMS membranın ester ürün iBac'ı seçici olarak geçirdiğini göstermektedir. Her iki seçicilik türünde de su seçiciliklerinde küçük molekül boyutuna bağlı olarak değişkenlikler gözlenmektedir. İlave olarak iBOH seçicilikleri de AsAc seçiciliklerinden biraz daha yüksek çıkmıştır.



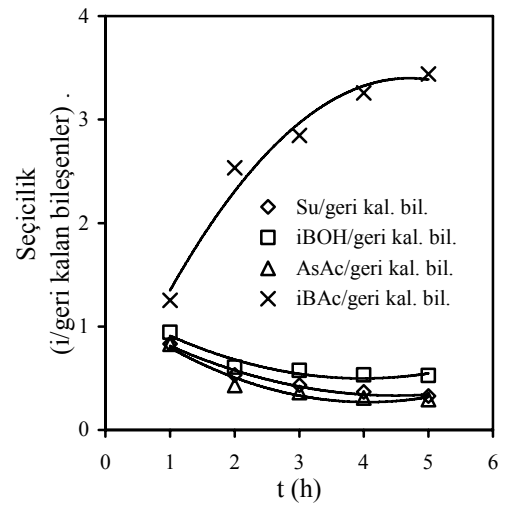
(a)



(b)

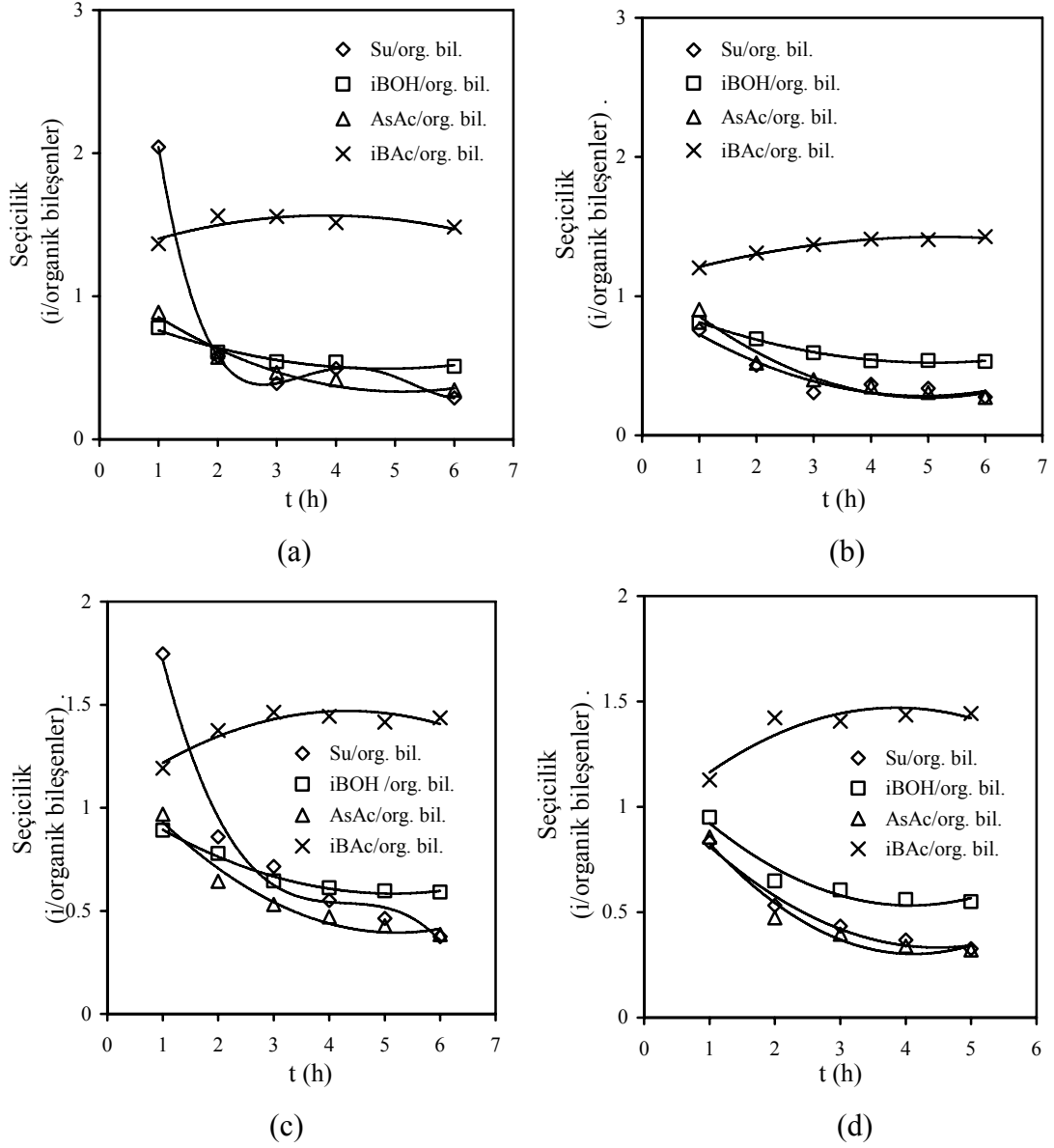


(c)



(d)

Şekil 5.5 Sülfürik asit katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi a) ve b): ($C=3.33$ g/L, $M=1:1$); c) ve d): ($C=1.667$ g/L, $M=1:1$), a) $T=50^{\circ}\text{C}$, b) $T=60^{\circ}\text{C}$; c) $T=60^{\circ}\text{C}$, d) $T=70^{\circ}\text{C}$.

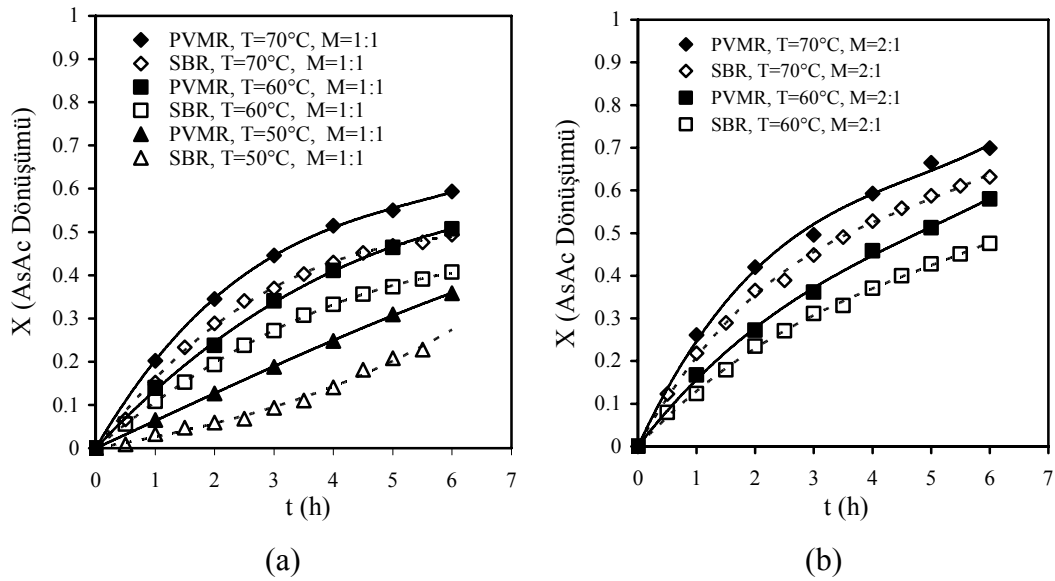


Şekil 5.6 Sülfürik asit katalizörü varlığında farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi a) ve b): ($C=3.33\text{ g/L}$, $M=1:1$); c) ve d): ($C=1.667\text{ g/L}$, $M=1:1$), a) $T=50^{\circ}\text{C}$, b) $T=60^{\circ}\text{C}$; c) $T=60^{\circ}\text{C}$, d) $T=70^{\circ}\text{C}$.

5.2.2 Amberlyst 15 katalizörü ile yapılan deneyler

Amberlyst 15 katalizörü ile eşitmolar koşulda ($M=1:1$) ve $C=16.67\text{ g/L}$ katalizör derişiminde, değişik sıcaklıklarda ($T=50, 60$ ve 70°C) ve $M=2:1$ başlangıç alkol/karboksilik asit reaktan mol oranı ve gene $C=16.67\text{ g/L}$ katalizör derişimi için $T=60$ ve 70°C sıcaklıklarında PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.7’de,

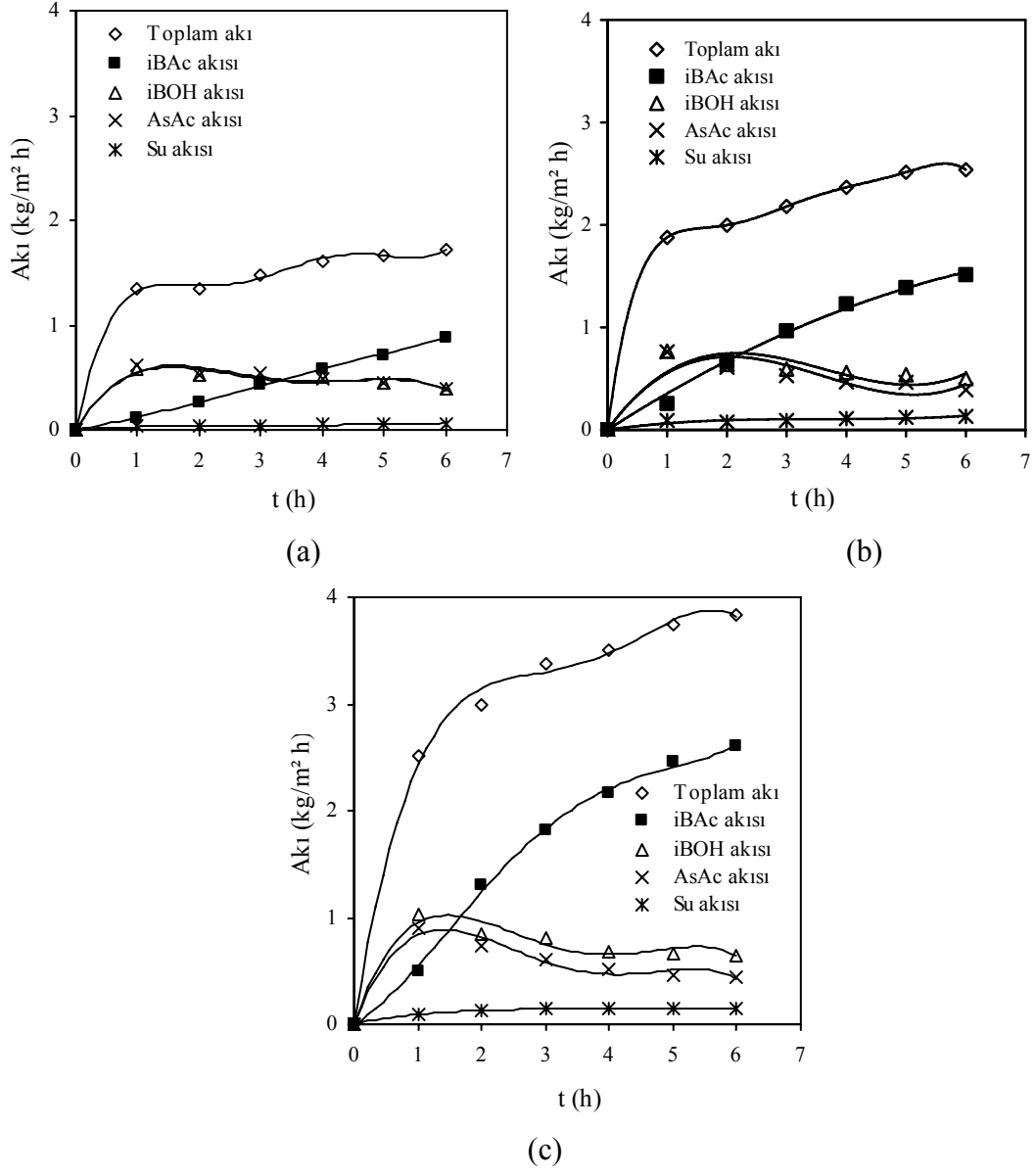
membransız reaktör ve membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir.



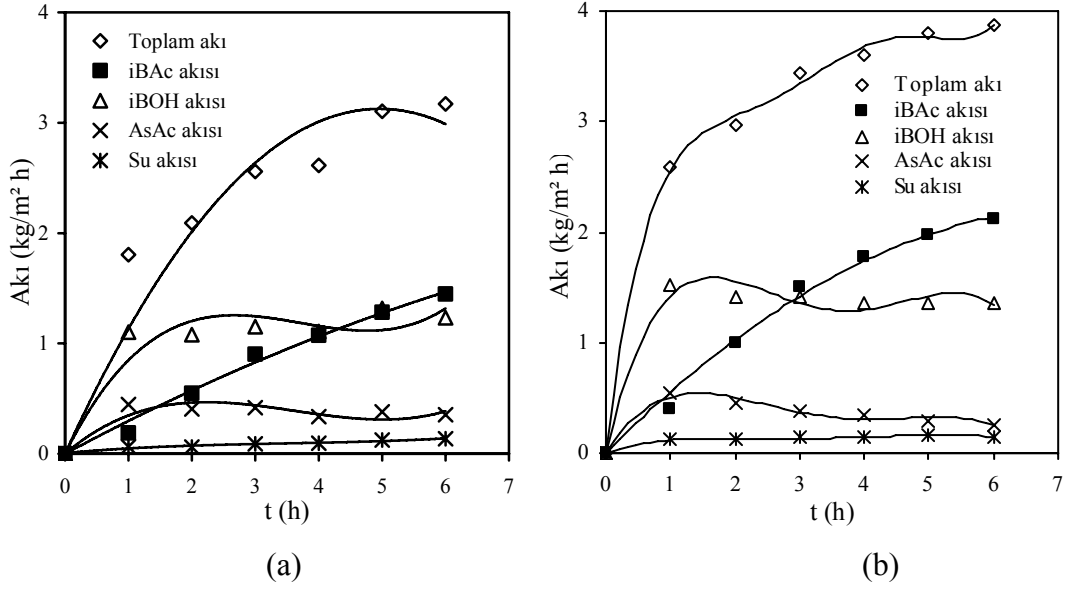
Şekil 5.7 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça tüm M oranlarında dönüşümler artmış ve PVMR dönüşümleri SBR dönüşümlerinden daha yüksek gerçekleşmiştir. Amberlyst 15 katalizörlü deneylerde ester ürünün seçici olarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılması PVMR deneylerindeki reaksiyonu daha ileriye taşımayı başarmıştır. Sıcaklığın artışı da hem PVMR hem SBR için reaksiyonu hızlandırarak dönüşümü arttırmıştır.

Şekil 5.8 ve 5.9’da Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de M=1:1 ve 2:1 için değişik sıcaklıklarda (T=50, 60 ve 70°C), yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Amberlyst 15 katalizörü varlığındaki PVMR deneylerinde toplam ve kısmi akılara baktığımızda tüm M oranları için sıcaklık arttıkça akıların arttığını görmekteyiz. İBac kısmi akıları da sıcaklığın artışıyla dönüşümün artmasına bağlı olarak gelişmiştir. M=1:1 oranında 60 ve 70°C’de kısmi akı sıralaması şu şekildedir: $J_{iBac} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$. Bu durum bileşenlerin polariteleriyle uyumludur. T=50°C’de J_{iBOH} ve J_{AsAc} kısmi akıları birbirine çok yakındır. Bunun nedeni iBac üretiminin az olduğu düşük dönüşüm değerlerinde ortamda yeterince iBac bulunmamasından dolayı PDMS membranın ortamda bol olarak var olan diğer bileşenleri de geçirmesidir.



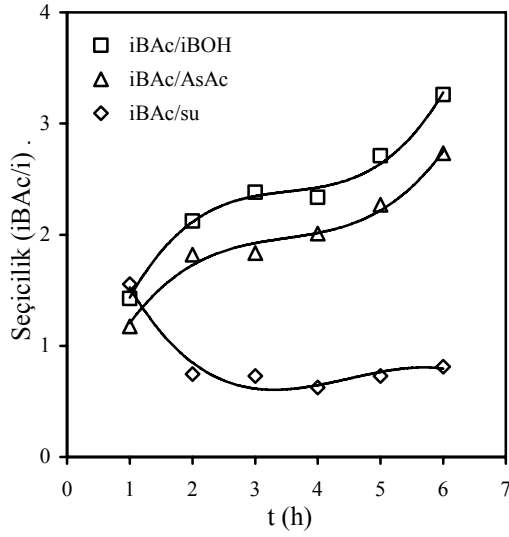
Şekil 5.8 Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.



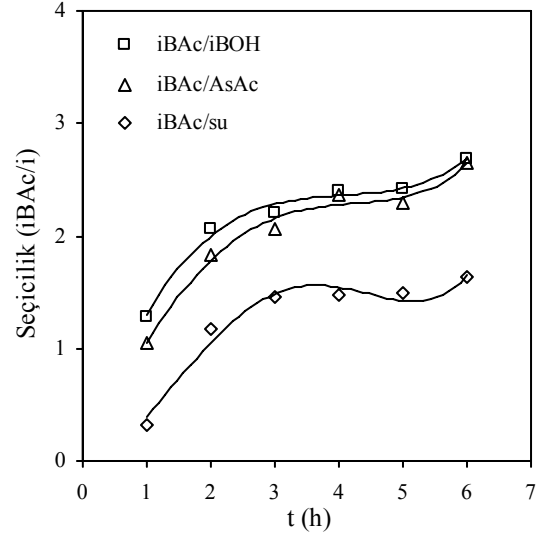
Şekil 5.9 Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $M=2:1$), a) $T=60^{\circ}\text{C}$, b) $T=70^{\circ}\text{C}$.

$M=2:1$ oranında kısmi akı sıralaması besleme karışımının bu orandaki kompozisyonundan etkilenerek şu şekilde gerçekleşmiştir: $J_{iBac} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$. iBac’ın kısmi akılarının reaksiyonun başlangıç sürelerinde düşük olmasının nedeni kesikli bir sistemde çalışılmasına bağlı olarak artan M oranıyla daha az miktarda iBac’ın ürün olarak oluşması ve PDMS membranın ortamda yeterince iBac olmamasından dolayı ortamda bol olan diğer organik bileşenleri (başta iBOH olmak üzere) geçirmesidir.

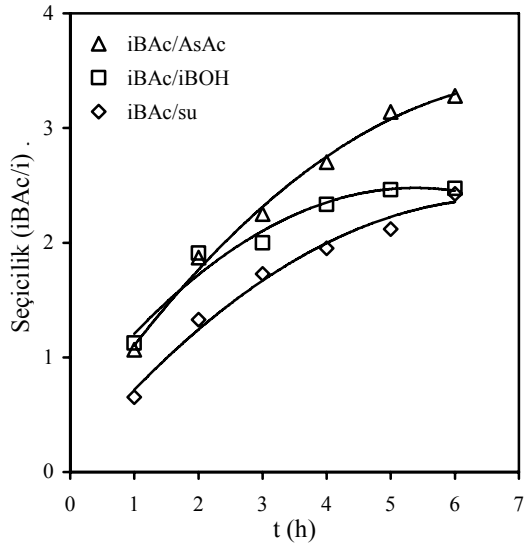
Şekil 5.10-15 arasında farklı sıcaklıklardaki ($T=50, 60$ ve 70°C) değişik M oranları ($M=1:1$ ve $2:1$) için, sırasıyla, iBac’ın tek tek diğer bileşenlere, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak organik bileşikler toplamına karşı seçicilikleri görülmektedir. PDMS membran iBac’a karşı en fazla suyu geçirmiştir. Bunun nedeni beslemede, düşük iBac derişimlerinde PVMR prosesinde akıların birleşmesi olayının süpürme etkisinin küçük boyutlu suyun difüzivitesi üzerinde pozitif olarak gözlenmesi sonucunda PDMS membranın iBac’e karşı suyu görelî de olsa fazla geçirmesidir. iBac/AsAc seçicilikleri de her iki M oranında da sıcaklıkla artmış, membran iBac’a karşı AsAc’i daha az geçirir hale gelmiştir. Bunun sebebi artan dönüşümle birlikte membran seçici bileşen iBac’ın ortamda bolca bulunmaya başlaması ve membranın diğer bileşenler yerine iBac’ı birincil olarak geçiriyor olmasıdır.



(a)

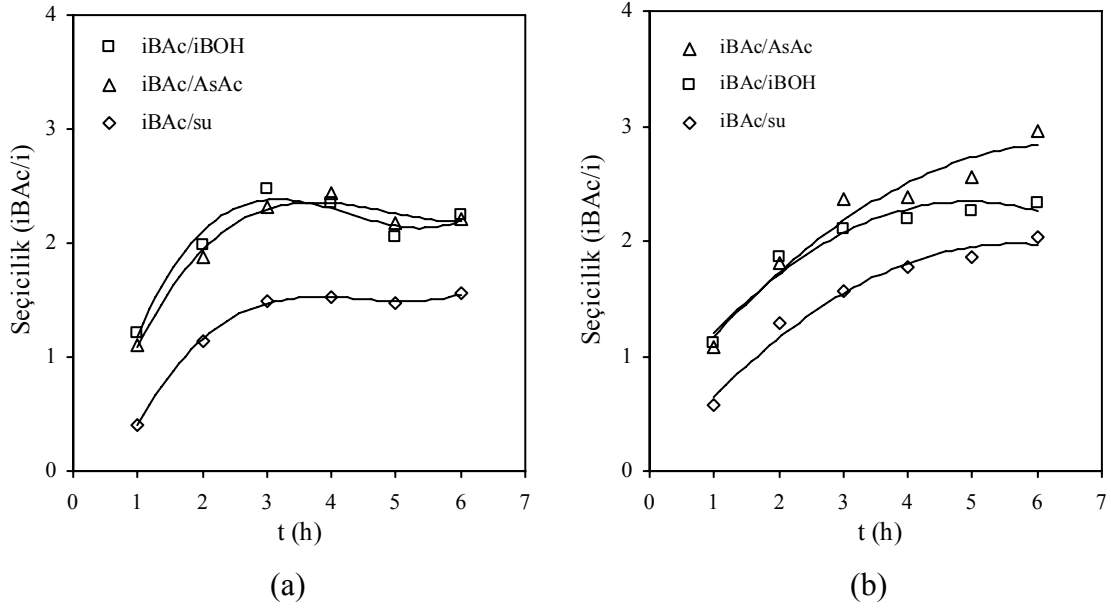


(b)



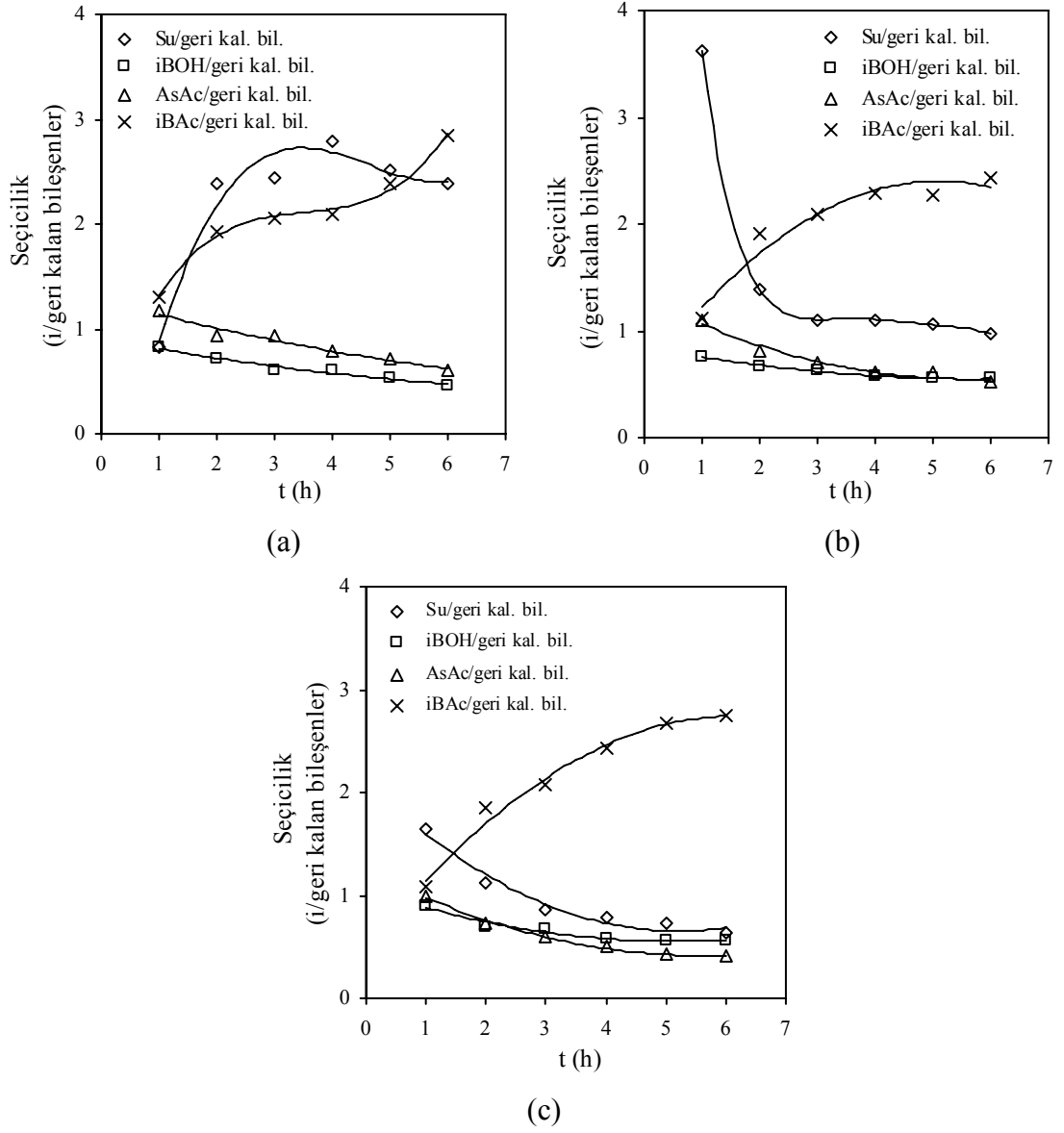
(c)

Şekil 5.10 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

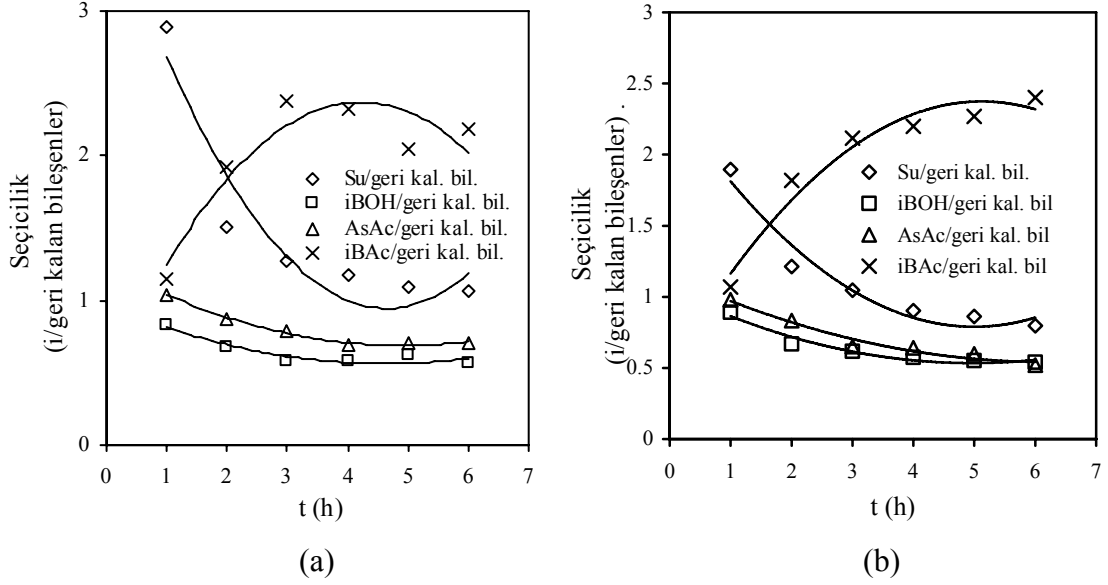


Şekil 5.11 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

Şekil 5.12 ve 5.13’de verilen her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine bakıldığında 50°C, M=1:1 hariç tüm M oranlarında iBac seçiciliğinin en yüksek olduğu görülmektedir. 50°C’de su seçiciliğinin en yüksek olmasının nedeni bu düşük dönüşüm oranında, suyun molekül boyutu ve akıların birleşmesinin suyun difüzyonunu arttırıcı etkisidir. 50°C’den yüksek sıcaklıklarda su seçiciliği iBac’tan sonra en yüksek ikinci seçiciliktir. Sıcaklık arttıkça su seçiciliği artan dönüşüme bağlı olarak düşmektedir. 70°C, M=1:1 hariç AsAc seçiciliği iBOH seçiciliğinden yüksektir. 70°C, M=1:1 oranında iBOH seçiciliğinin AsAc seçiciliğinden yüksek olmasının nedeni çalışılan sıcaklık aralığının bu en yüksek noktasında PDMS membranda sıcaklıkla artan serbest hacmi AsAc’den daha büyük molekül boyutlu iBOH moleküllerinin AsAc’den daha fazla doldurmasından dolayıdır.

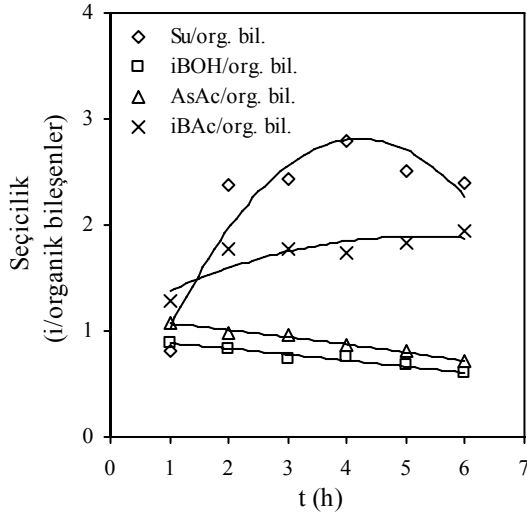


Şekil 5.12 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $M=1:1$), a) $T=50^{\circ}\text{C}$, b) $T=60^{\circ}\text{C}$, c) $T=70^{\circ}\text{C}$.

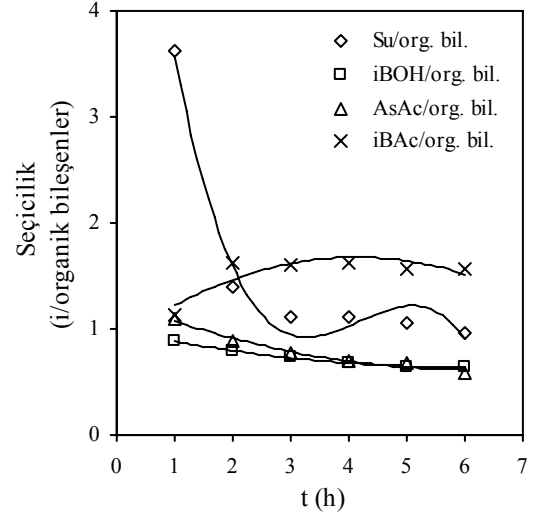


Şekil 5.13 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

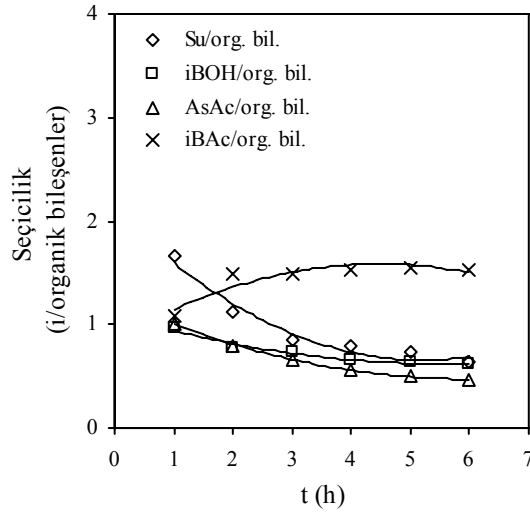
Şekil 5.14 ve 5.15’de verilen her bir bileşenin organik bileşenler toplamına karşı seçiciliklerine bakıldığında burada da 50°C, M=1:1 hariç tüm M oranlarında iBAC seçiciliğinin en yüksek olduğu görülmektedir. İBOH seçicilikleri de AsAc ile arasındaki boyut farkının etkisiyle 70°C’de her iki M oranında da AsAc seçiciliğinin üzerine çıkmıştır.



(a)

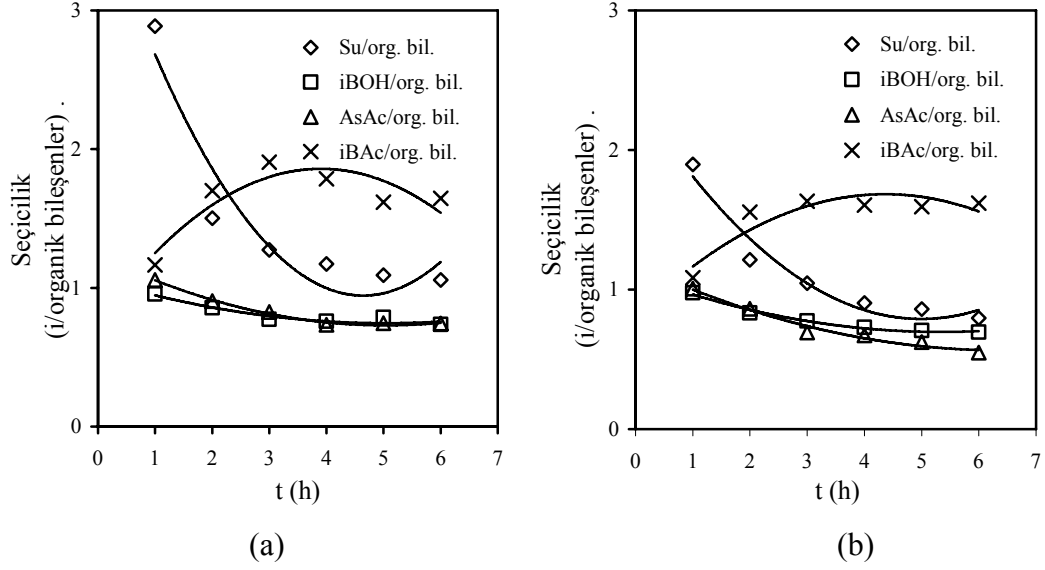


(b)



(c)

Şekil 5.14 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

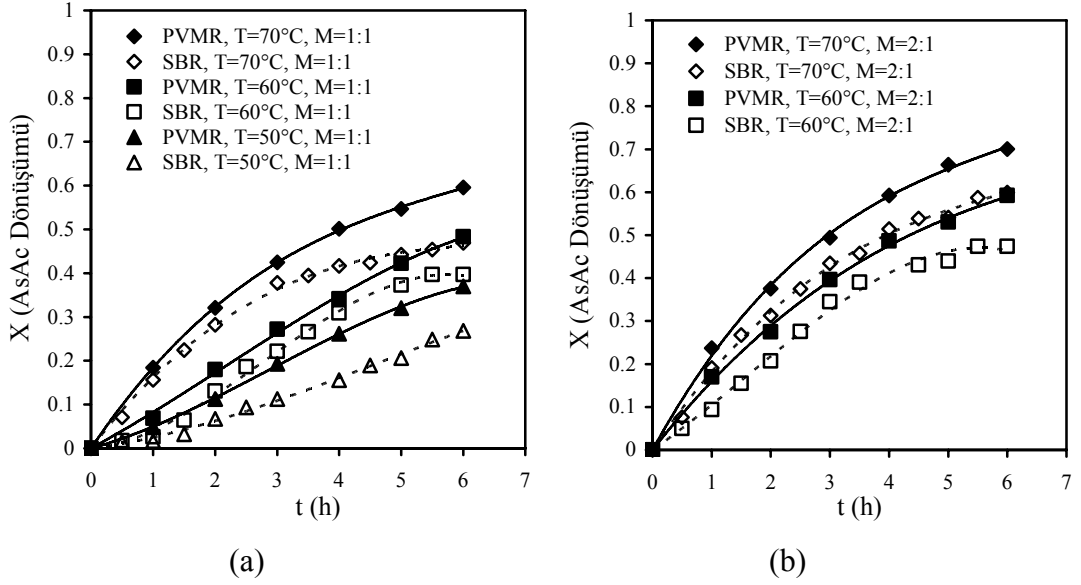


Şekil 5.15 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

5.2.3 Amberlyst 35 katalizörü ile yapılan deneyler

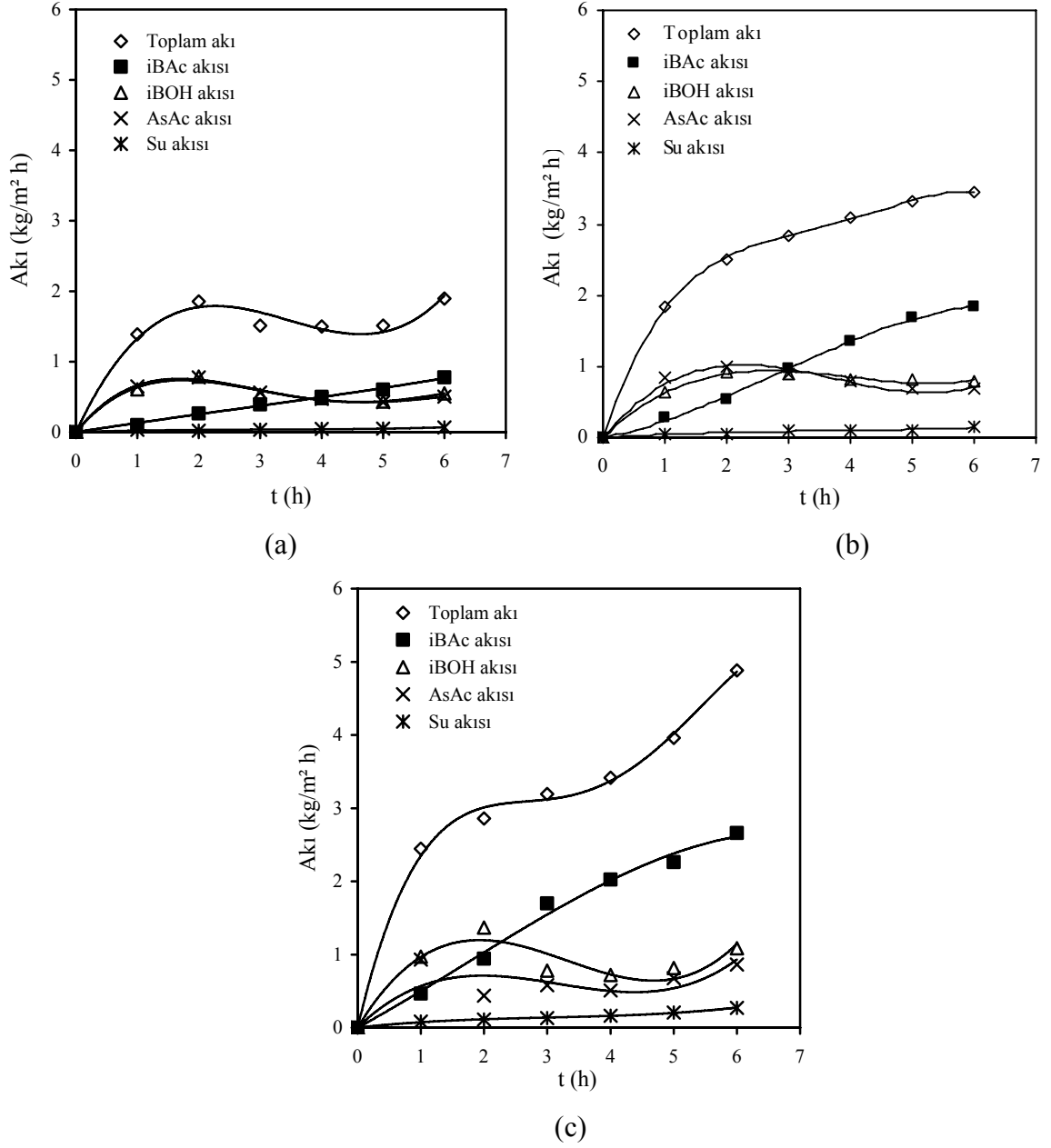
Amberlyst 35 katalizörü ile eşitmolar koşulda (M=1:1) ve C=16.67 g/L katalizör derişiminde, T=50, 60 ve 70°C sıcaklıklarda ve M=2:1 başlangıç alkol/karboksilik asit reaktan mol oranı koşulunda ve gene C=16.67 g/L katalizör derişiminde T=60 ve 70°C sıcaklıklarında PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.16’da, membransız reaktör ve membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir.

Sıcaklığın artmasıyla sıcaklığın hem esterleşme reaksiyonu kinetiği üzerinde, hem de membran morfolojisi üzerindeki etkisi sayesinde dönüşüm artmıştır. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlanmıştır. Sıcaklığın artışıyla artan segmental hareketliliğe bağlı olarak membrandan iBAC taşınımı da artmıştır. Amberlyst 35 varlığındaki deneylerde de, oluşan izobutil asetatın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırması sonucu PVMR’ de elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksek gerçekleşmiştir.

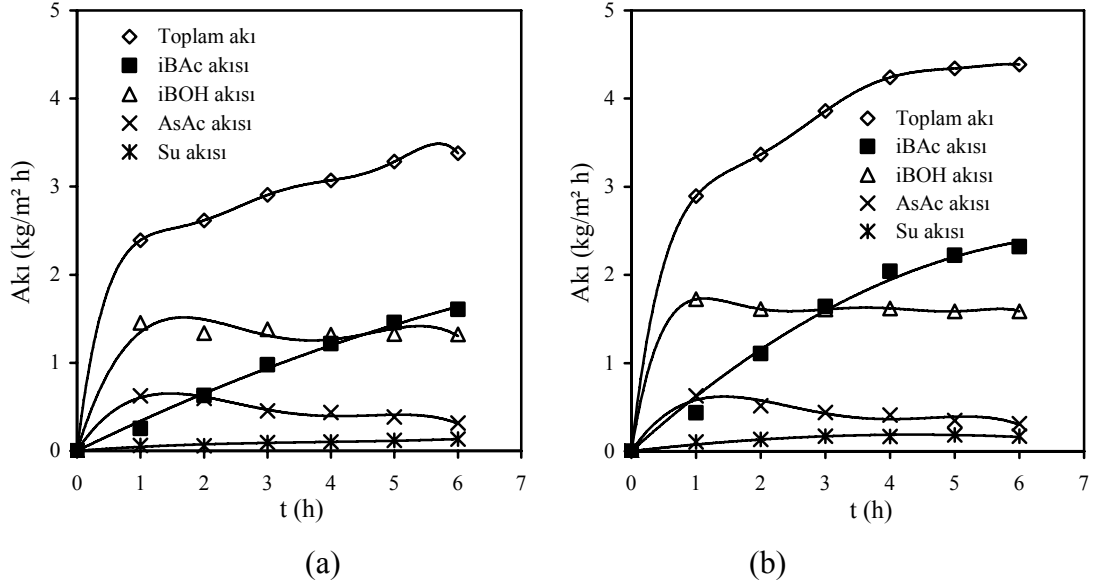


Şekil 5.16 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.

Şekil 5.17 ve 5.18’de Amberlyst 35 katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde değişik sıcaklıklarda (T=50, 60 ve 70°C), M=1:1 ve 2:1 oranlarında yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Beklendiği gibi sıcaklığın artışıyla birlikte membranın gevşemesinden kaynaklanan bir akı artışı görülmüştür. Her iki M oranında da kısmi akı sıralaması genel olarak $J_{iBAC} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$ şeklindedir. Bu sonuç bileşenlerin polariteleriyle uyumludur. Sıcaklık arttıkça kısmi akılarda da artış meydana gelmiştir. M=2:1 oranında ise iBOH’un kısmi akısının yüksek olmasının sebebi besleme bileşiminin durumundan kaynaklanmaktadır.



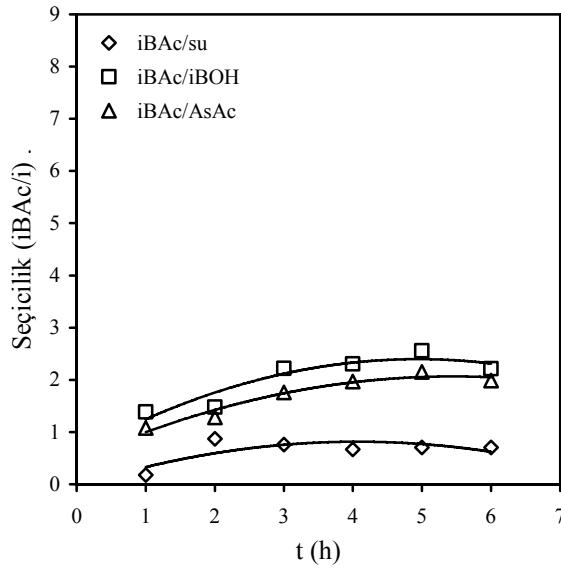
Şekil 5.17 Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67 \text{ g/L}$, $M=1:1$), a) $T=50^\circ\text{C}$, b) $T=60^\circ\text{C}$, c) $T=70^\circ\text{C}$.



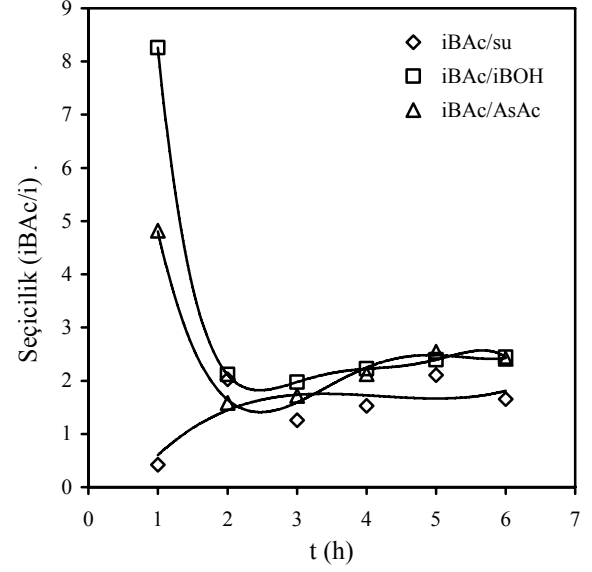
Şekil 5.18 Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $M=2:1$), a) $T=60^{\circ}\text{C}$, b) $T=70^{\circ}\text{C}$.

Şekil 5.19-24’de 50, 60 ve 70°C için $M=1:1$ ve $M=2:1$ oranlarında izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir.

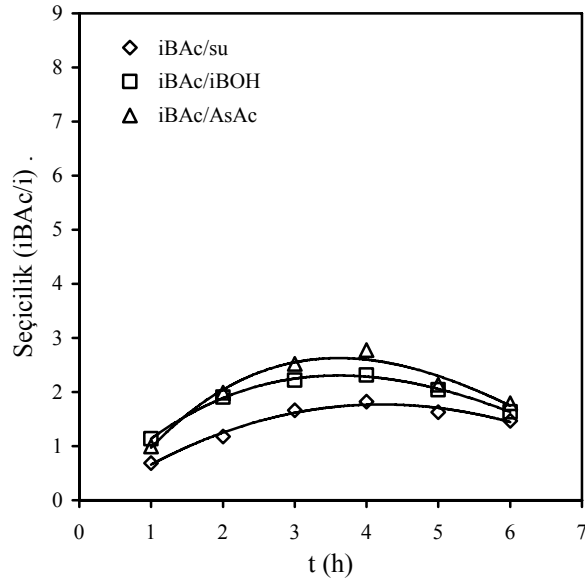
Şekil 5.19 ve 20’de verilen iBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerinde iBac’ın suya karşı seçicilikleri her iki M oranında çalışılan tüm sıcaklıklarda en düşük çıkmıştır. İBac’a karşı su diğer bileşenlere göre daha fazla membrandan geçmiştir. İBac’a karşı AsAc seçiciliği her iki M oranında da sıcaklıkla değişim göstererek iBac’a karşı iBOH seçiciliğinin üstüne çıkmıştır. PDMS membran iBac’a karşı AsAc’i iBOH’den daha az geçirmeye başlamıştır. Su ise küçük boyut avantajının ve akıların birleşmesi etkisinin suyun difüzivitesini pozitif olarak etkilemesi sonucu iBac’a karşı membrandan en çok geçen bileşen olmuştur. $M=1:1$, $T=70^{\circ}\text{C}$ ’de reaksiyonun son iki saatinde seçicilik değerlerinde düşüş görülmüştür. Akı grafiklerine bakıldığında söz konusu reaksiyon saatlerinde akıda artış görülmektedir. Pervaporasyon proseslerinde akıdaki artış genellikle seçicilikte düşüşle sonuçlanmaktadır. Bunun nedeni, membran seçici bileşenin (burada iBac’ın) membranın segmental hareketleri üzerinde plastikleştirici etkisi olması ve bu etki sayesinde difüzyonun daha etkin olarak gerçekleşmesidir. Bu sayede membran seçici bileşen dışındaki diğer bileşenler de membrandan geçerek seçiciliğin düşmesine neden olur.



(a)

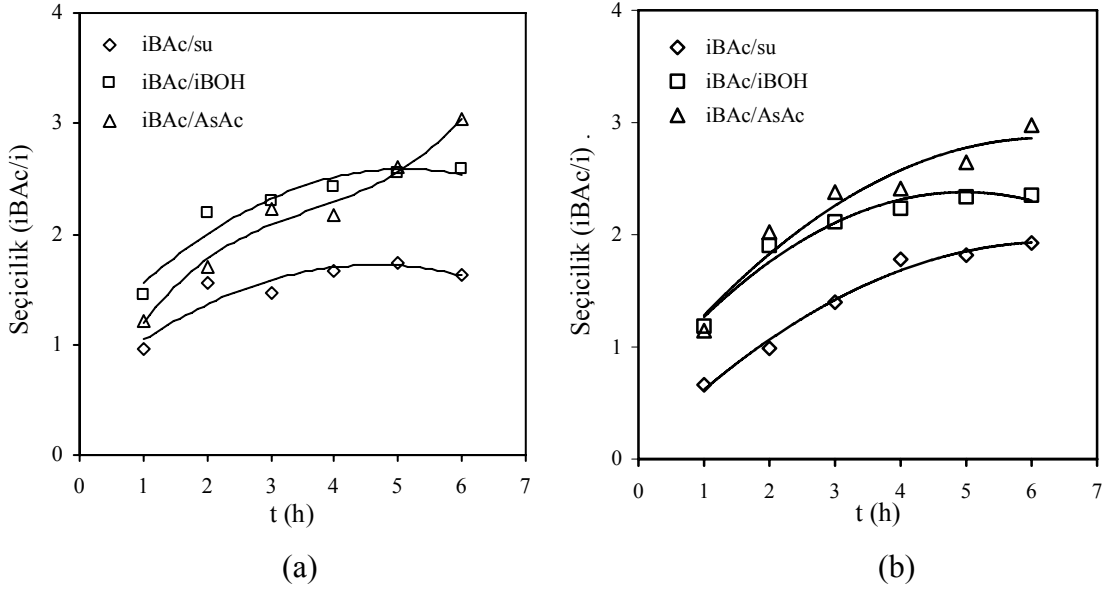


(b)



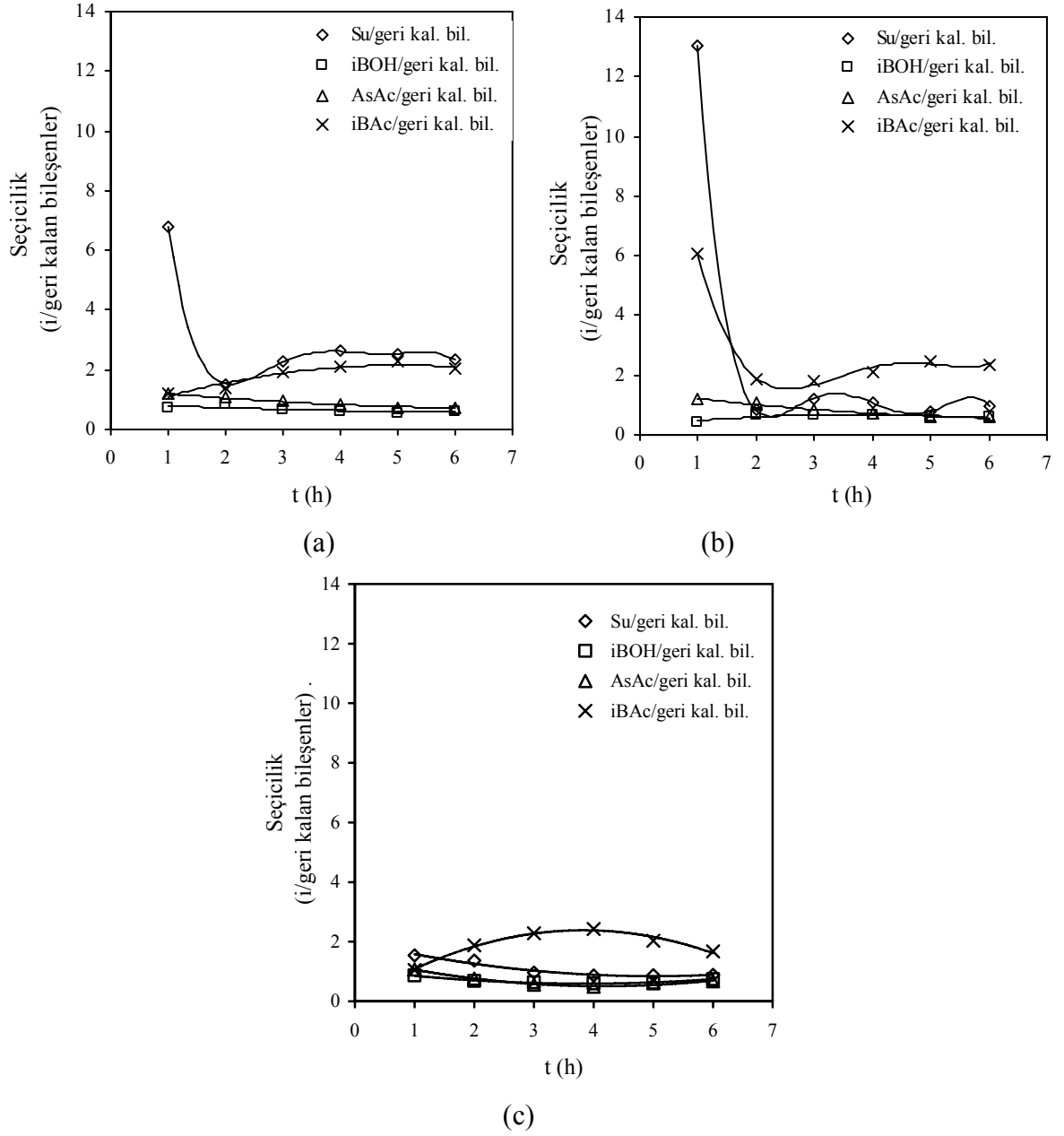
(c)

Şekil 5.19 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

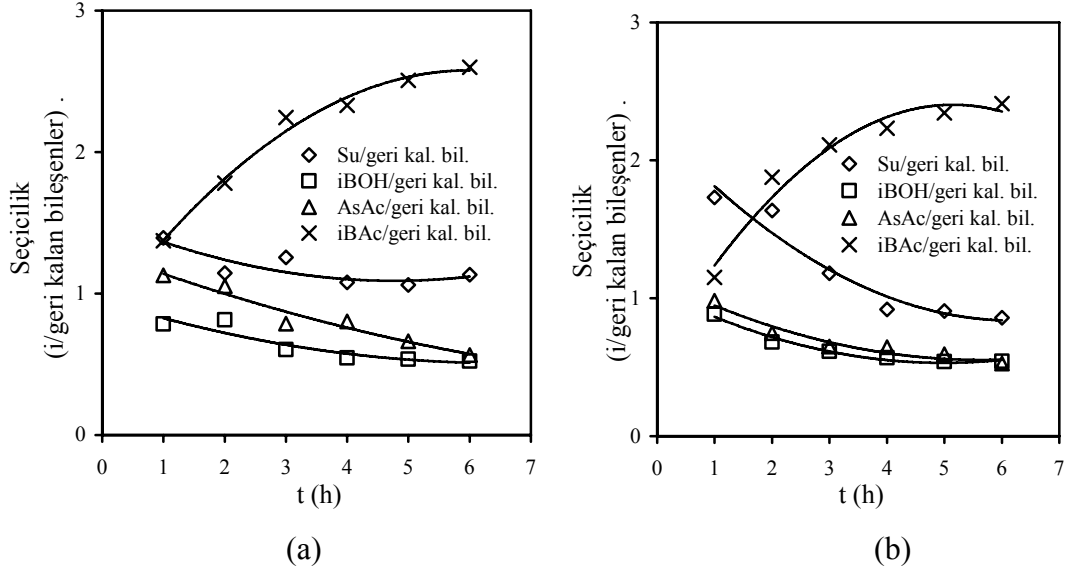


Şekil 5.20 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine (Şekil 5.21 ve 22) bakıldığında izobutil asetat seçiciliklerinin 50°C hariç daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde, kendisi de organik bir bileşik olan izobutil asetatın toplam organiklere olan seçicilikleri (Şekil 5.23 ve 24) de diğer bileşenlerin toplam organiklere olan seçiciliklerine göre 50°C hariç biraz daha yüksektir. Bu iki durum da, organofilik PDMS membranın organik ve organik olmayan bileşenler arasında en fazla izobutil asetatı seçici olarak geçirdiğini göstermektedir.

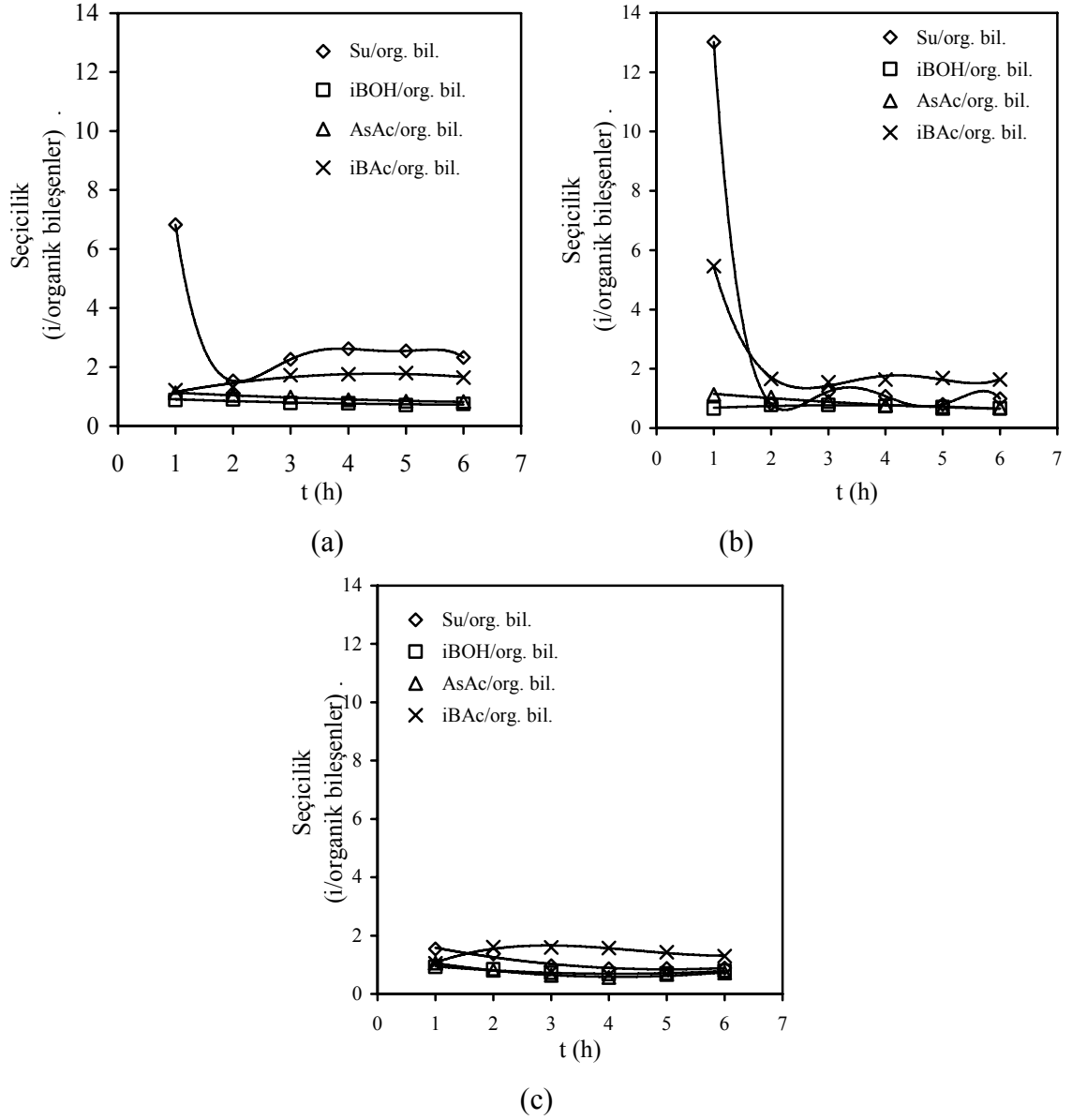


Şekil 5.21 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

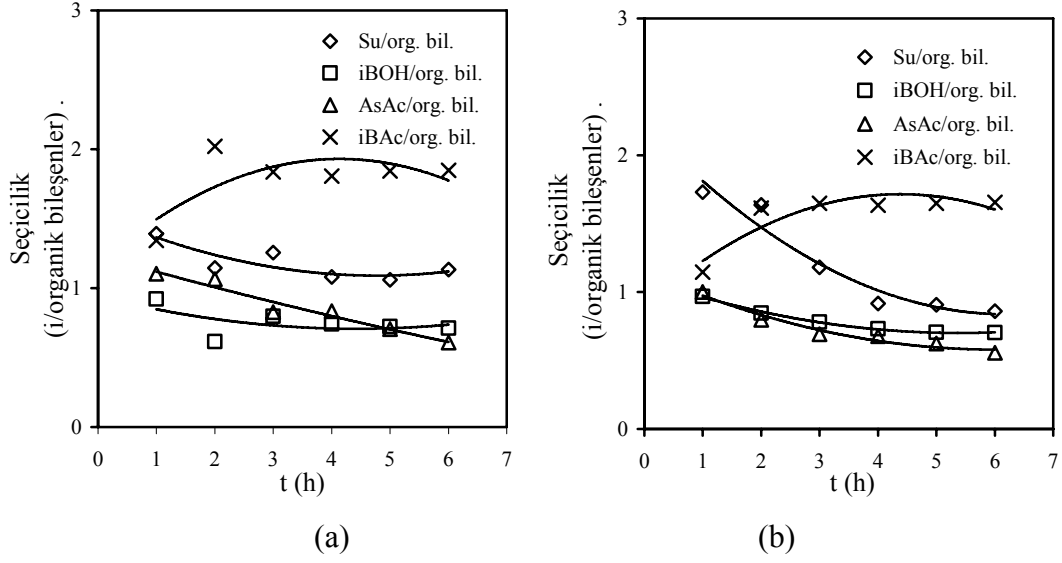


Şekil 5.22 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $M=2:1$), a) $T=60^{\circ}\text{C}$, b) $T=70^{\circ}\text{C}$.

Her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve toplam organik bileşiklere karşı seçiciliklerinde her iki M oranında da sıcaklığın artışıyla iBOH seçiciliğinin AsAc seçiciliğinin üstüne çıktığını görüyoruz. Dönüşüm arttıkça bileşenlerin polariteleriyle deneysel sonuçların uyumunun arttığını gösteren bu sonuç polimerik membrandaki serbest hacim artışı ve moleküllerin boyut farklılık kaynaklanmaktadır.



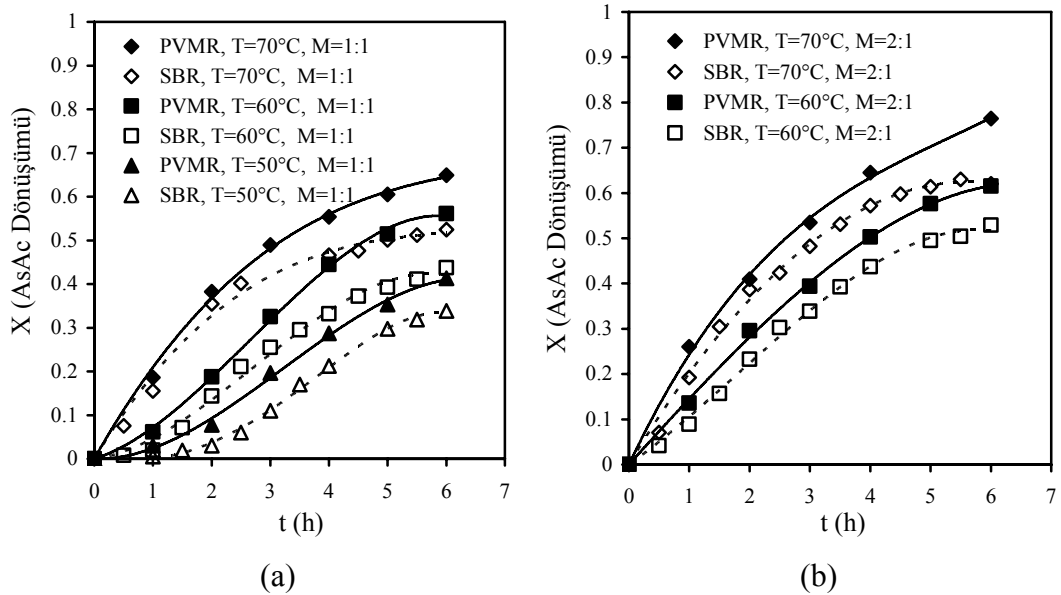
Şekil 5.23 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.



Şekil 5.24 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

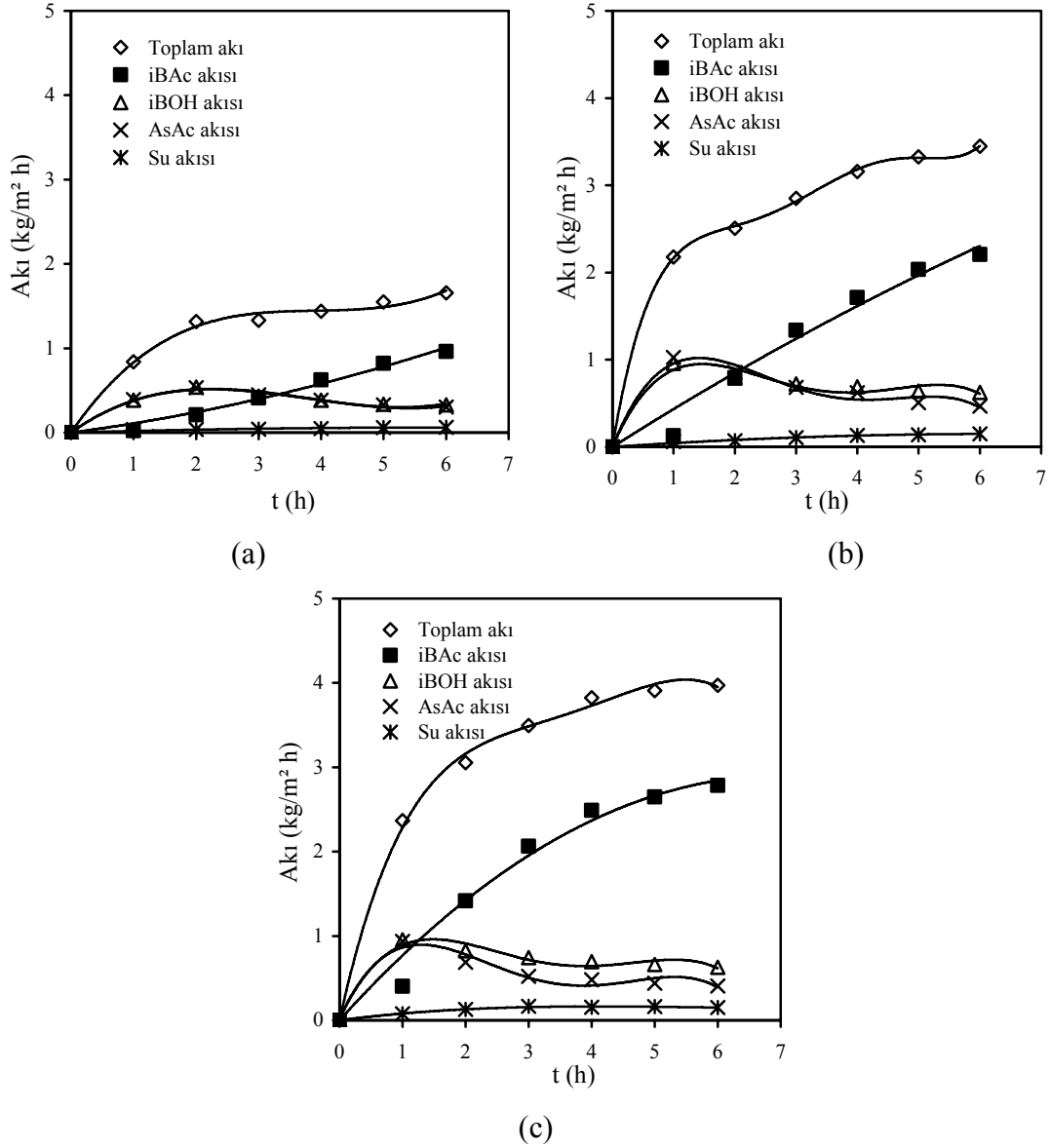
5.2.4 Amberlite IR-120 katalizörü ile yapılan deneyler

Amberlite IR-120 katalizörü ile eşitmolar koşulda (M=1:1) ve C=16.67 g/L katalizör derişiminde T=50, 60 ve 70°C için ve M=2:1 mol oranı için C=16.67 g/L katalizör derişiminde T=60 ve 70°C sıcaklıklarında PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır.



Şekil 5.25 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.

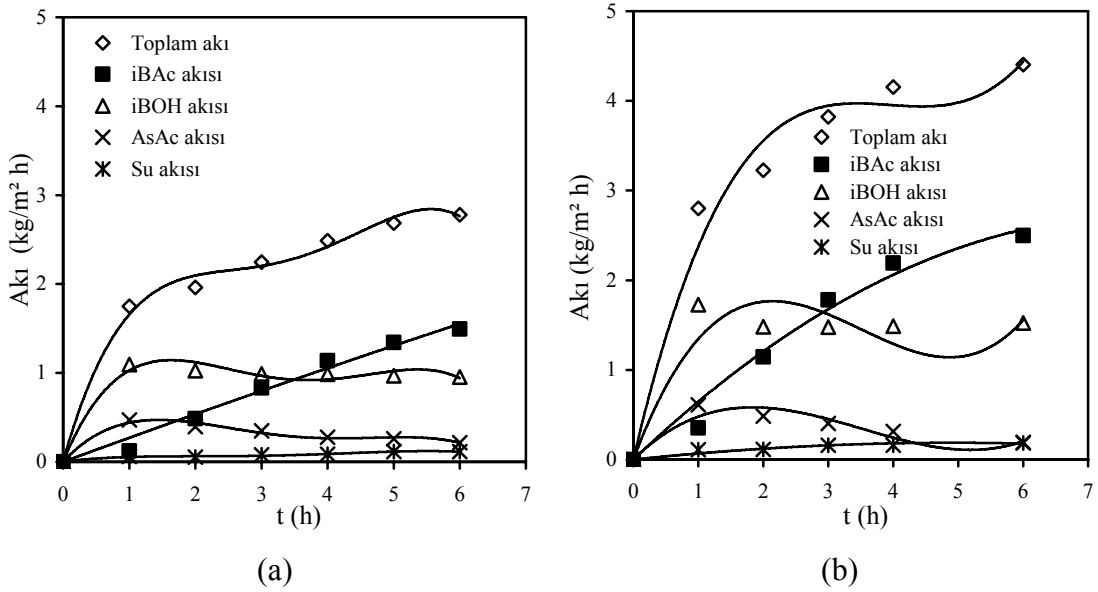
Şekil 5.25’de, kesikli PVMR ve SBR’ de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Sıcaklığın artışıyla dönüşümler her iki M oranı için de artmıştır. PVMR’de elde edilen dönüşümler PVMR’deki seçici ürün uzaklaştırımı sayesinde SBR’den yüksektir.



Şekil 5.26 Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

Şekil 5.26 ve 5.27’de sırasıyla M=1:1 ve M=2:1 oranlarında Amberlite IR-120 katalizörü varlığında PVMR’da elde edilen toplam ve kısmi akıların zamanla değişimi verilmiştir. Sıcaklığın artışı ile toplam ve kısmi akılar artmış; kısmi akılardaki artış membran seçici bileşen iBAc için daha fazla gerçekleşmiştir. Gene sıcaklığın artışıyla

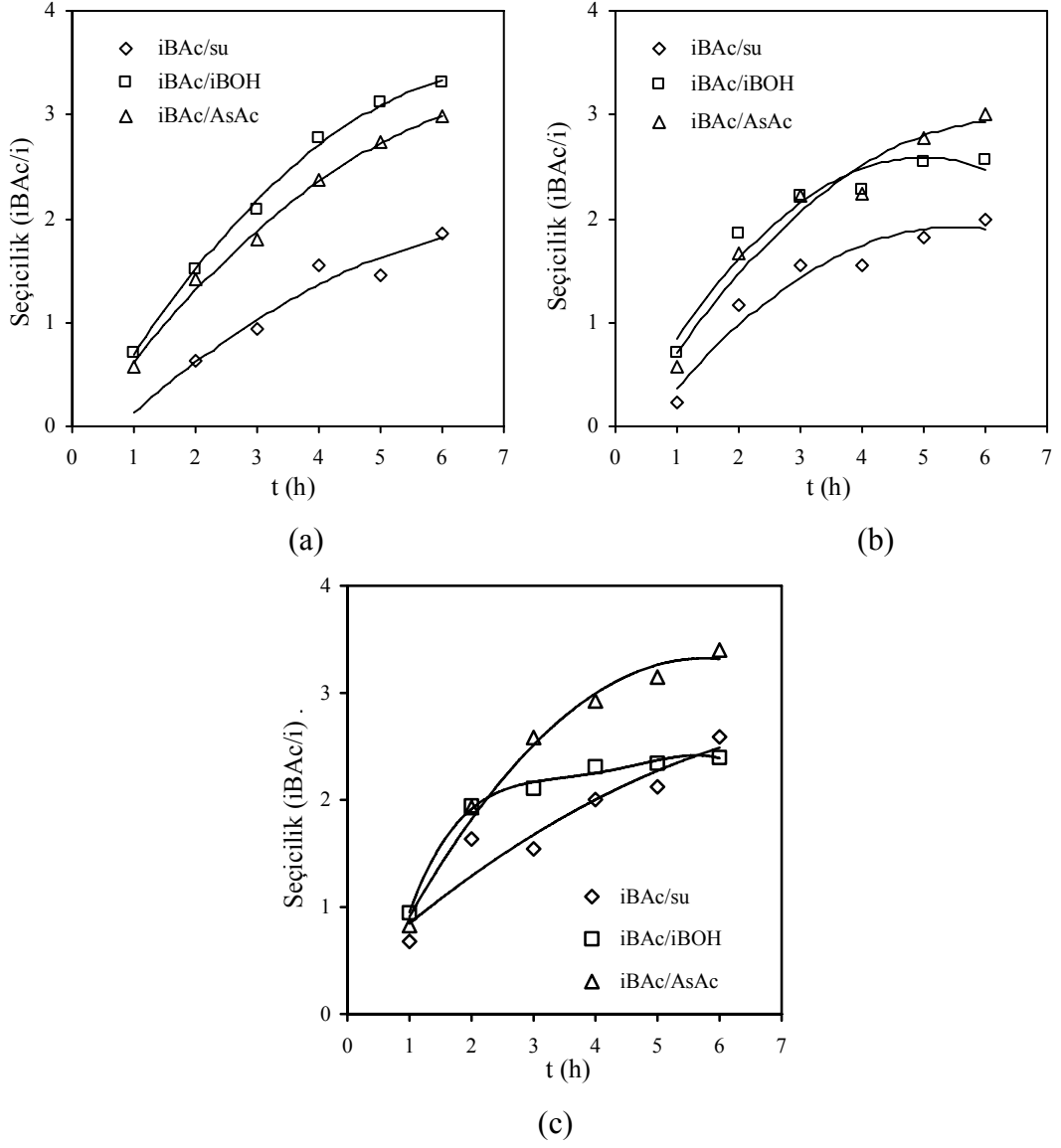
iBOH akısındaki artış her iki M oranı için de AsAc akısındakinden daha fazla olmuştur. Her iki M oranı için de deneylerde elde edilen kısmi akı sıralaması $J_{iBAC} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$ şeklindedir. Bu sonuçlar bileşenlerin polariteleriyle uyumludur. M=2:1 oranındaki iBOH kısmi akısının yüksek olmasının nedeni beslemenin bu M oranındaki kompozisyonundan ileri gelmektedir.



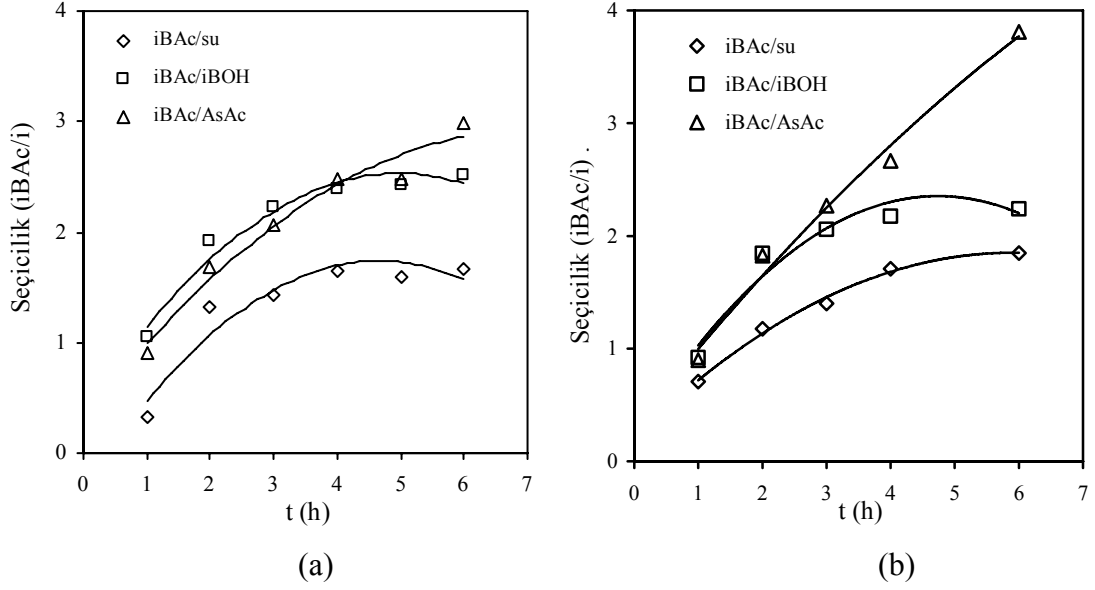
Şekil 5.27 Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

Şekil 5.28-33’de 50, 60 ve 70°C için izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere karşı; her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere karşı ve toplam geri kalan diğer organik bileşenlere karşı seçicilikleri görülmektedir.

Şekil 5.28 ve 29’da Amberlite IR-120 katalizörü varlığında yapılan PVMR deneylerinde izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere karşı seçicilik grafikleri verilmiştir. Her iki M oranında tüm sıcaklıklarda iBAC’ a karşı su seçiciliği en düşük; AsAc seçiciliği ise sıcaklık arttıkça en yüksek çıkmıştır. Bu durum Amberlyst 15 ve 35 katalizörlerinde olduğu gibi PDMS membranın iBAC’ a karşı en çok suyu, sıcaklık arttıkça da en az AsAc’ı geçirmeye başladığını göstermektedir. Ayrıca, genel olarak reaksiyon süresi ilerledikçe tüm iBAC/i seçiciliklerinde artma gözlenmiştir. Bu durum dönüşüm arttıkça (iBAC akısı arttıkça) membranın diğer bileşenleri iBAC’a karşı daha az geçirdiğini göstermektedir.

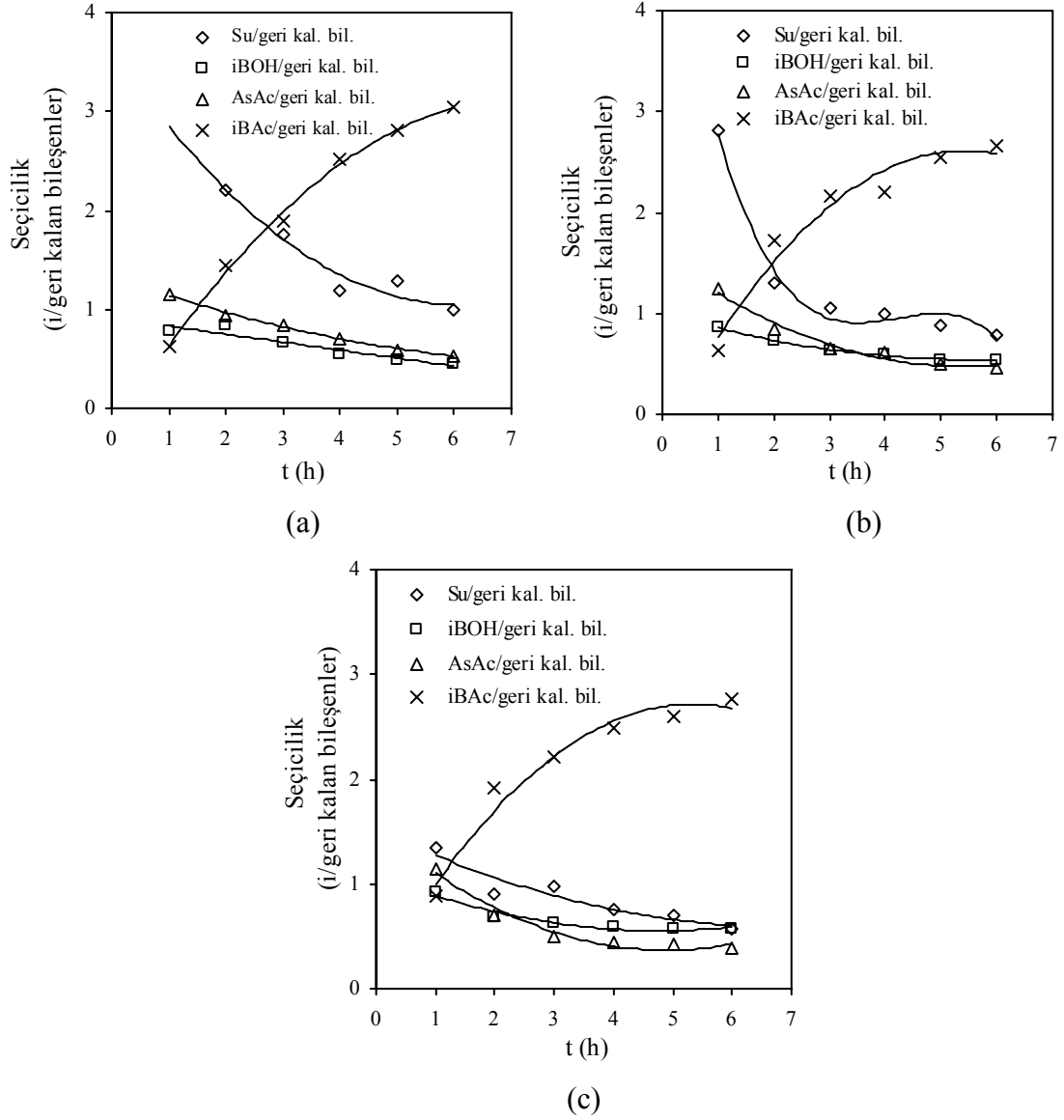


Şekil 5.28 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

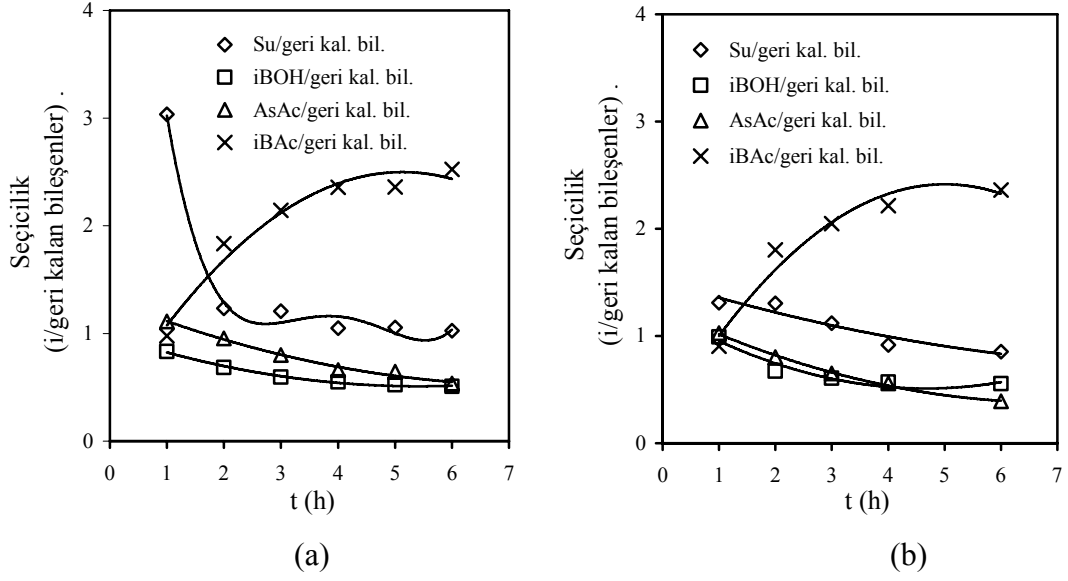


Şekil 5.29 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

Şekil 5.30-34 arasında M=1:1 ve 2:1 oranlarında Amberlite IR-120 katalizörü varlığında PVMR’de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen her bir bileşenin geri kalan bileşenler ve organik bileşenler toplamına karşı seçicilikleri verilmiştir. Genel olarak her iki M oranı için de tüm sıcaklıklarda geri kalan bileşenler ve organik bileşenler arasında iBac seçiciliği en yüksek çıkmıştır. PDMS membran iBac’e karşı seçicidir. 50°C’de (daha düşük dönüşümlerde) su seçiciliği reaksiyonun erken saatlerinde yüksek çıkmıştır. Bu durumun nedeni, ilgili sürelerdeki besleme bileşimine bağlı olarak suyun küçük boyutunun daha etkin hale gelmesi ve akıların birleşmesinin suyun difüzyonunu artırıcı etkisidir.

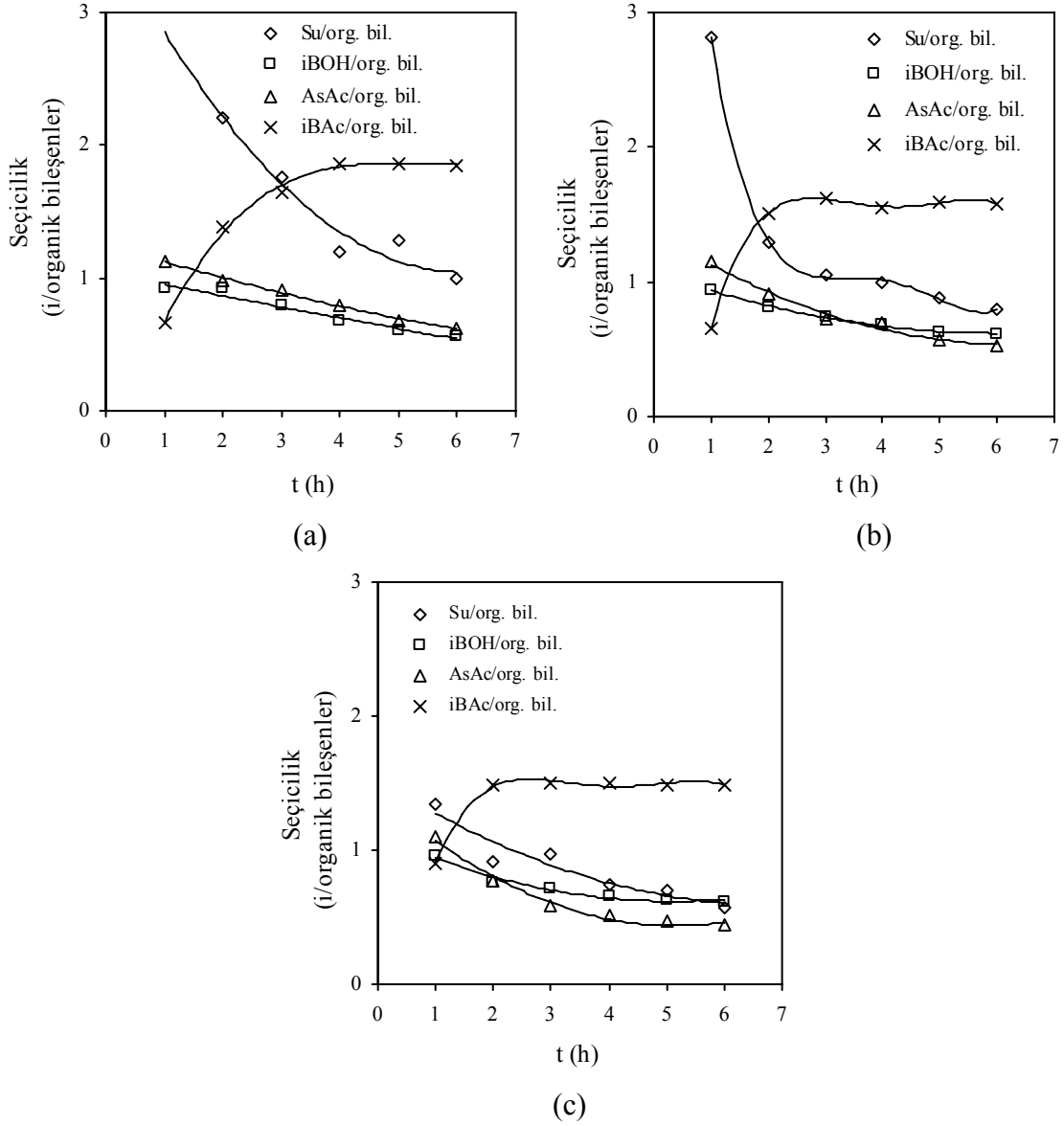


Şekil 5.30 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

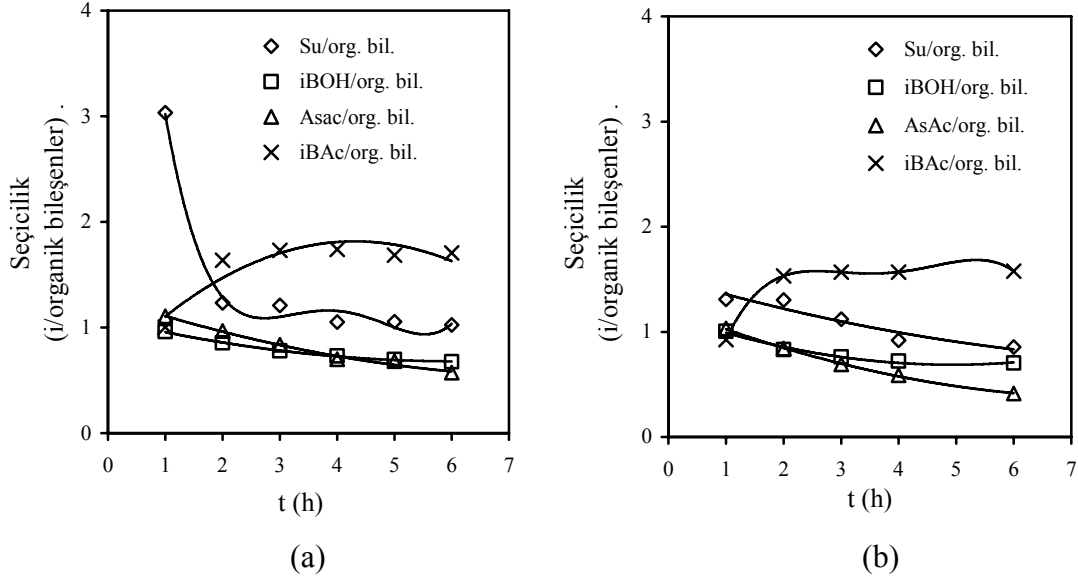


Şekil 5.31 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

Sıcaklık arttıkça her iki M koşulu için de seçicilik değerlerinde düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni sıcaklık artışına bağlı olarak polimerin zincir hareketliliğindeki artışa paralel olarak serbest hacmin artmasıyla membran geçirgenliğinin (akının) artması ve dolayısıyla seçiciliğin düşmesidir.



Şekil 5.32 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.



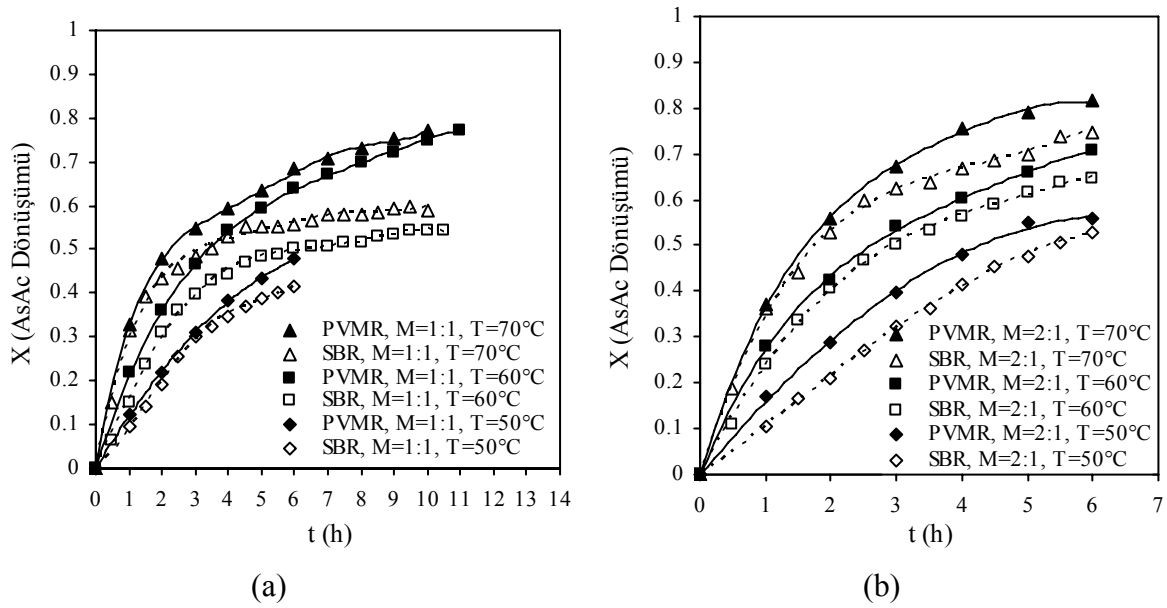
Şekil 5.33 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

5.2.5 Dowex 50W-X8 katalizörü ile yapılan deneyler

Dowex 50W-X8 katalizörü ile eşitmolar (M=1:1) ve M=2:1 koşullarında, C=16.67 g/L katalizör derişiminde değişik sıcaklıklarda (T=50, 60 ve 70°C), pervaporasyon membran reaktör ve basit kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.34’de, değişik sıcaklıklarda farklı M oranları için PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir [66], [69].

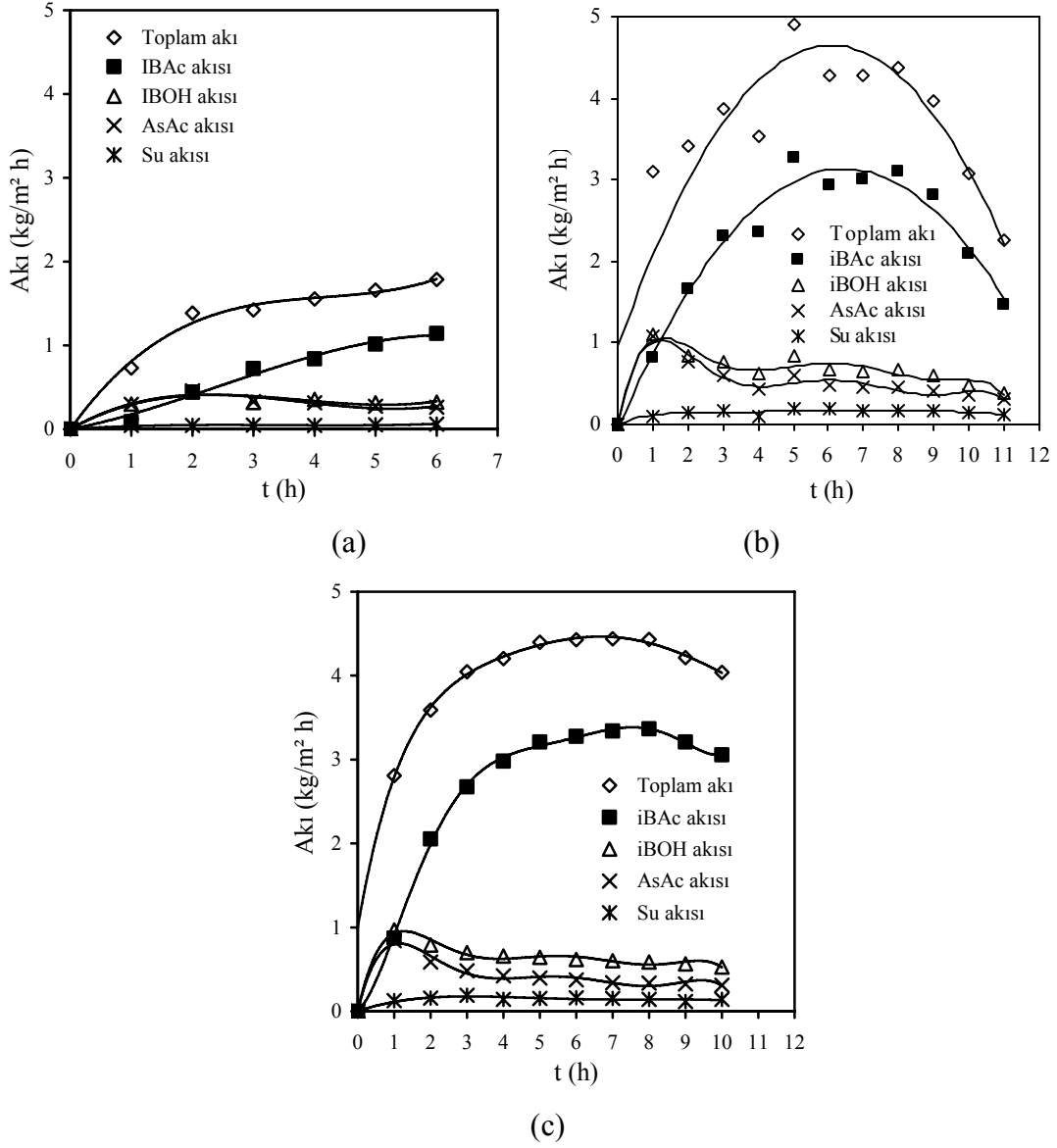
Sıcaklığın artmasıyla dönüşüm artmıştır. Bunun sebebi, sıcaklığın hem esterleşme reaksiyonu kinetiği üzerinde, hem de membran morfolojisi üzerinde çifte bir etkiye sahip olmasıdır. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlanmıştır. Sıcaklığın artışıyla artan segmental hareketliliğe bağlı olarak membrandan iBAc taşınımı da artmıştır. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler SBR’e göre daha yüksektir. M=1:1 oranında yapılan PVMR deneylerinde 11 saatlik deney süresinin sonunda yaklaşık %80’lik dönüşüm oranıyla SBR’e göre %23-25’lik bir üstünlük sağlanmıştır. Bu, oluşan izobutil asetatın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir. T=60 ve 70°C, M=1:1 oranında daha uzun reaksiyon sürelerinde deneylerin gidişatını gözlemleyebilmek amacıyla 11 saate kadar PVMR ve SBR deneyleri devam ettirilmiştir. SBR deneylerinde uzun reaksiyon sürelerinde dönüşüm çok küçük miktarlarda artış gösterirken (reaksiyon dengeye yaklaşmaktadır)

PVMR deneylerinde ürünün sürekli olarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılması sayesinde, denge ürünler lehine kaymış dönüşüm artmaya devam etmiştir.

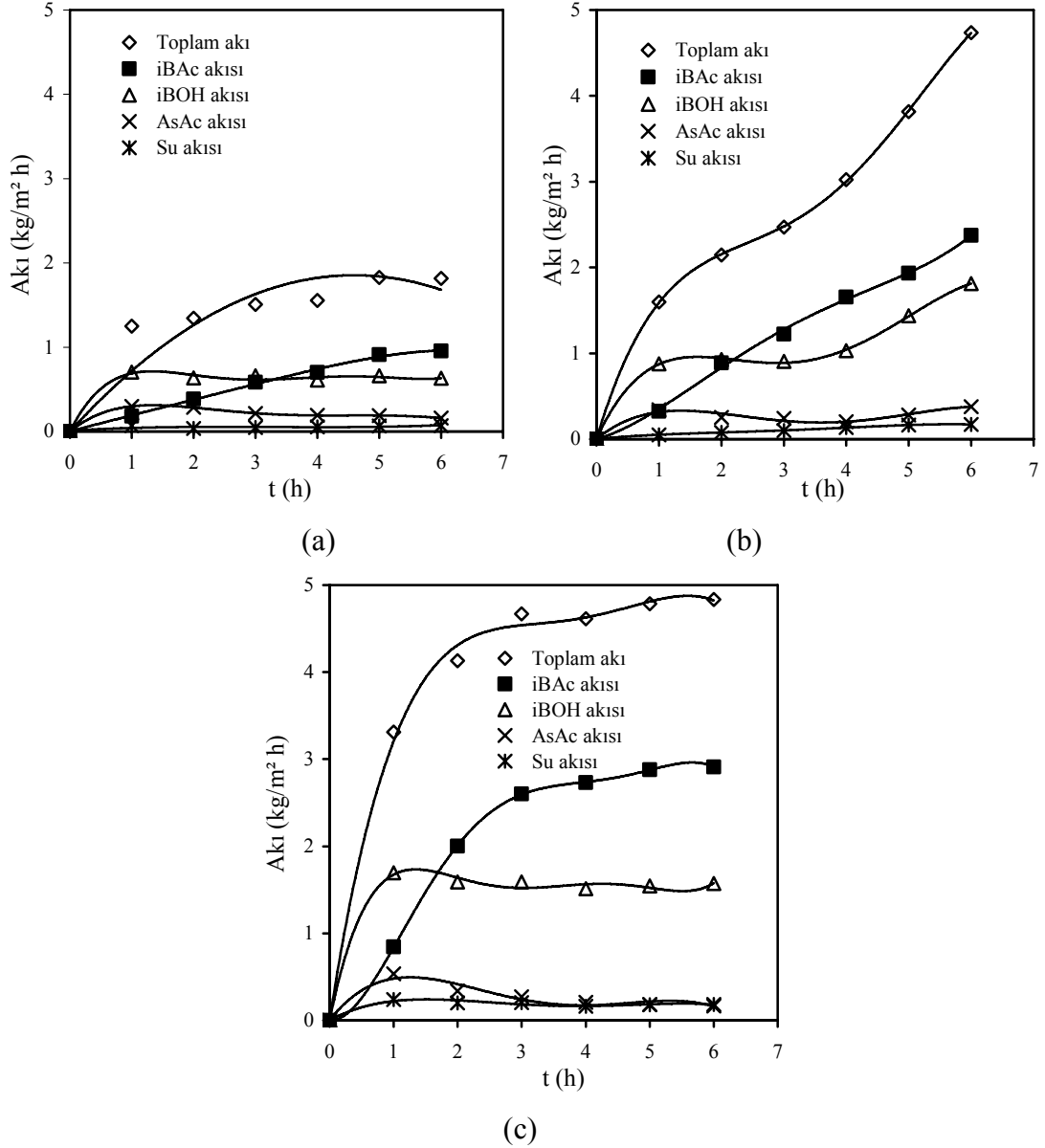


Şekil 5.34 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.

Şekil 5.35 ve 5.36’da, Dowex 50W-X8 katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde farklı sıcaklıklarda sırasıyla M=1:1 ve M=2:1 başlangıç reaktan mol oranları için yapılan PVMR deneylerinde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Her iki M koşulunda da sıcaklığın artışıyla birlikte membranın gevşemesinden kaynaklanan bir akı artışı görülmüştür. M=2:1 koşulunda sıcaklığın artışıyla birlikte kısmi akılarda aşırı reaktanın (izobutanol) organik bir bileşen olarak PDMS membrandan geçişi beslemedeki miktarının artmasından dolayı artmıştır. Ancak, iBac kısmi akısı iBac üretildikçe artarak en yüksek kısmi akı olmuştur. M=1:1 oranında kısmi akılar $J_{iBac} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$ şeklinde sıralanmıştır. Bu sonuç bileşenlerin polariteleriyle uyumludur. M=2:1 oranında ise beslemedeki izobutanol miktarına da bağlı olarak akı sıralaması gene M=1:1 oranındaki gibi gerçekleşmiştir. T=60 ve 70°C’deki 11 saate varan uzun PVMR deneylerinde elde edilen toplam akı ve membran seçici bileşen iBac akısı reaksiyonun belli bir aşamasından sonra bir dönüm noktasına ulaşarak azalma eğilimi göstermiştir. Bunun nedeni, reaksiyon karışımından iBac uzaklaştırılma hızının üretim hızından daha hızlı gerçekleşmesidir. Böylece reaksiyon ortamındaki iBac miktarı azaldıkça akılar da azalmıştır [49], [53].

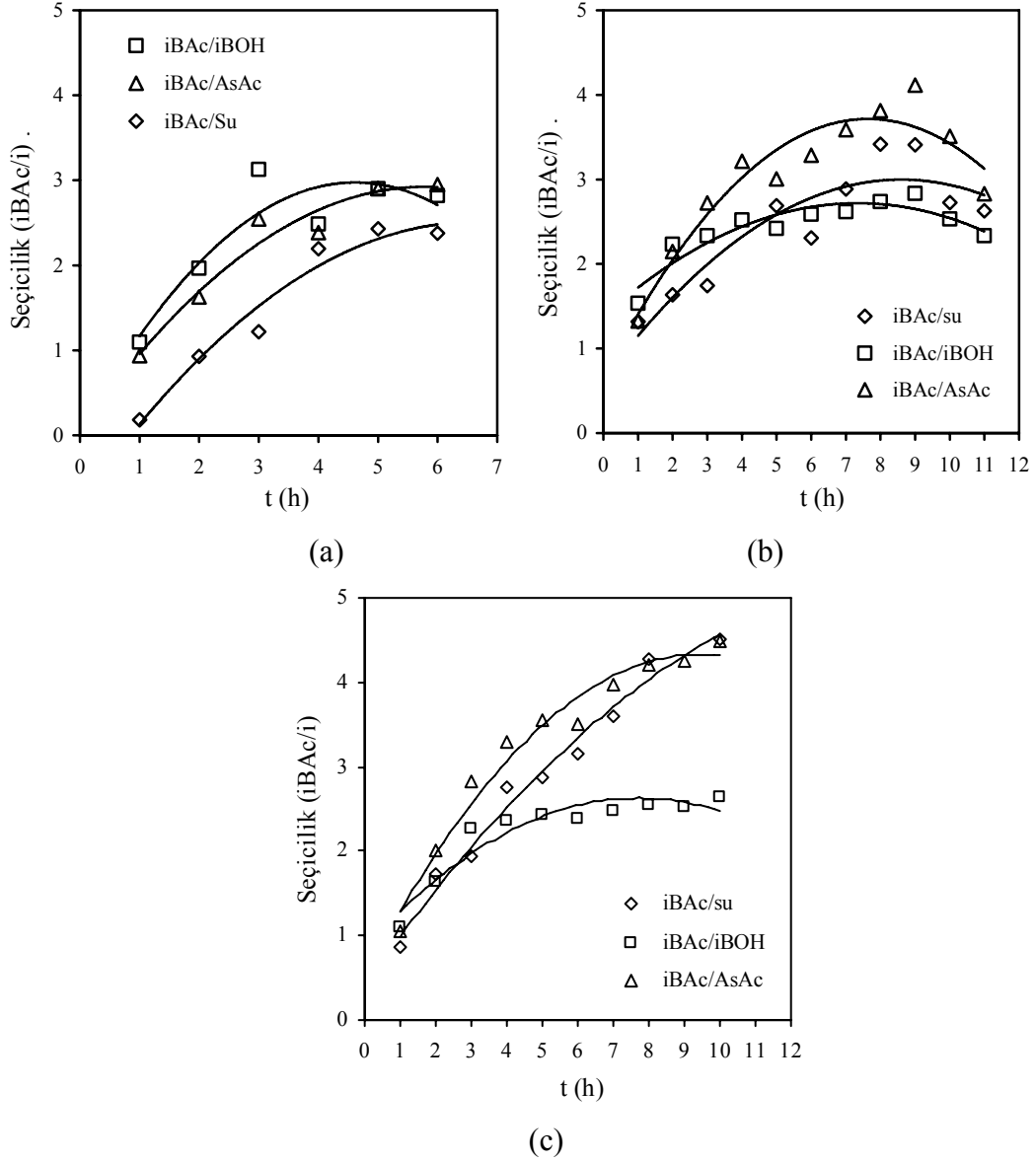


Şekil 5.35 Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67\text{ g/L}$, $M=1:1$), a) $T=50^{\circ}\text{C}$, b) $T=60^{\circ}\text{C}$, c) $T=70^{\circ}\text{C}$.



Şekil 5.36 Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67\text{ g/L}$, $M=2:1$), a) $T=50^{\circ}\text{C}$, b) $T=60^{\circ}\text{C}$, c) $T=70^{\circ}\text{C}$.

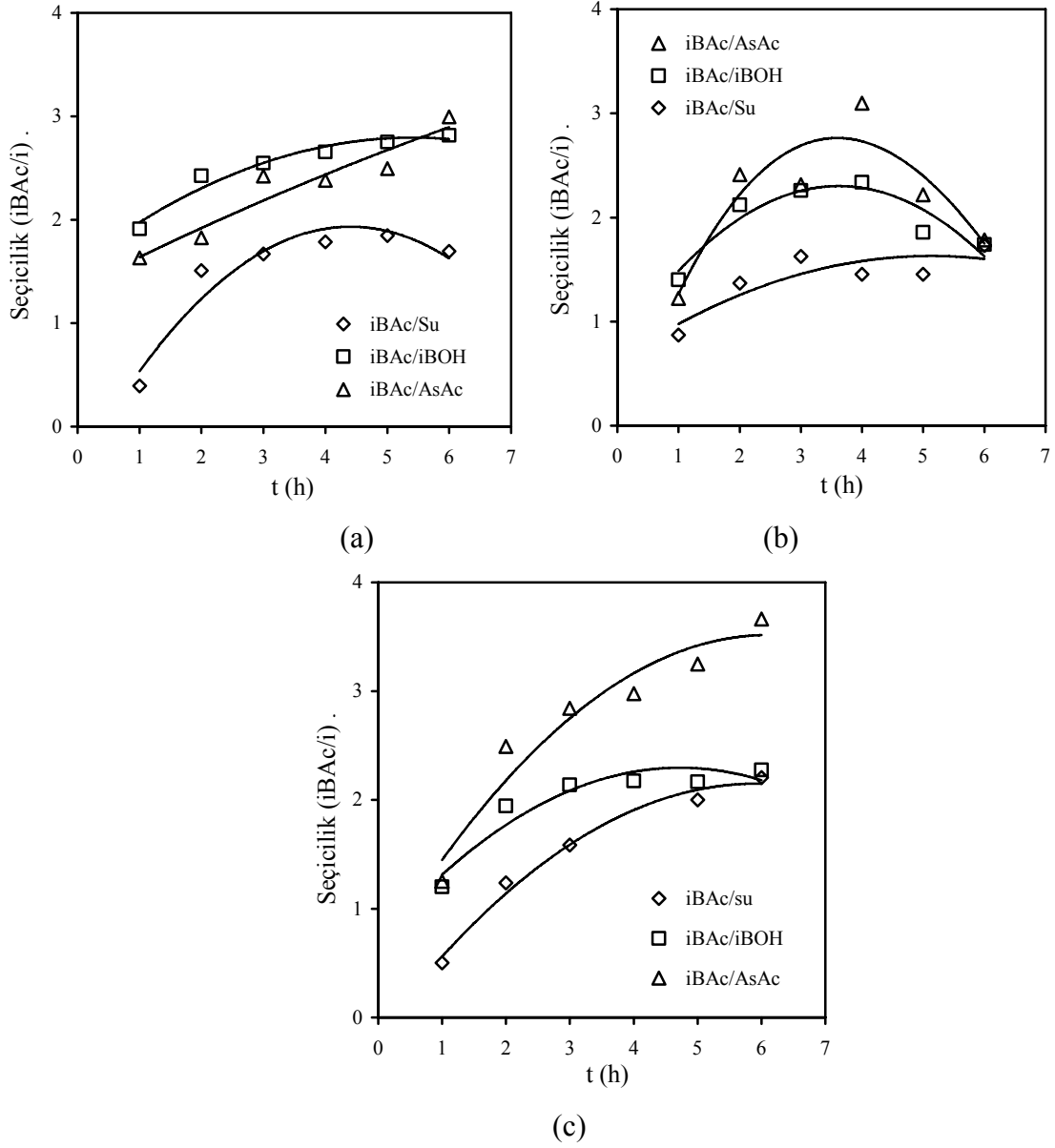
Şekil 5.37-38’de farklı sıcaklıklarda (50 , 60 ve 70°C), $M=1:1$ ve $M=2:1$ koşulunda izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere karşı seçicilikleri görülmektedir. iBAc’ın AsAc’e karşı seçiciliğinin, 60 ve 70°C için, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBAc’ın suya karşı seçiciliğinin ise $M=2:1$ için tüm sıcaklıklarda; $M=1:1$ için ise özellikle 50°C ’de diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu M oranları ve sıcaklıklar için PDMS membranın ayırmada izobutil asetata karşı en az asetik asiti; görece de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir.



Şekil 5.37 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

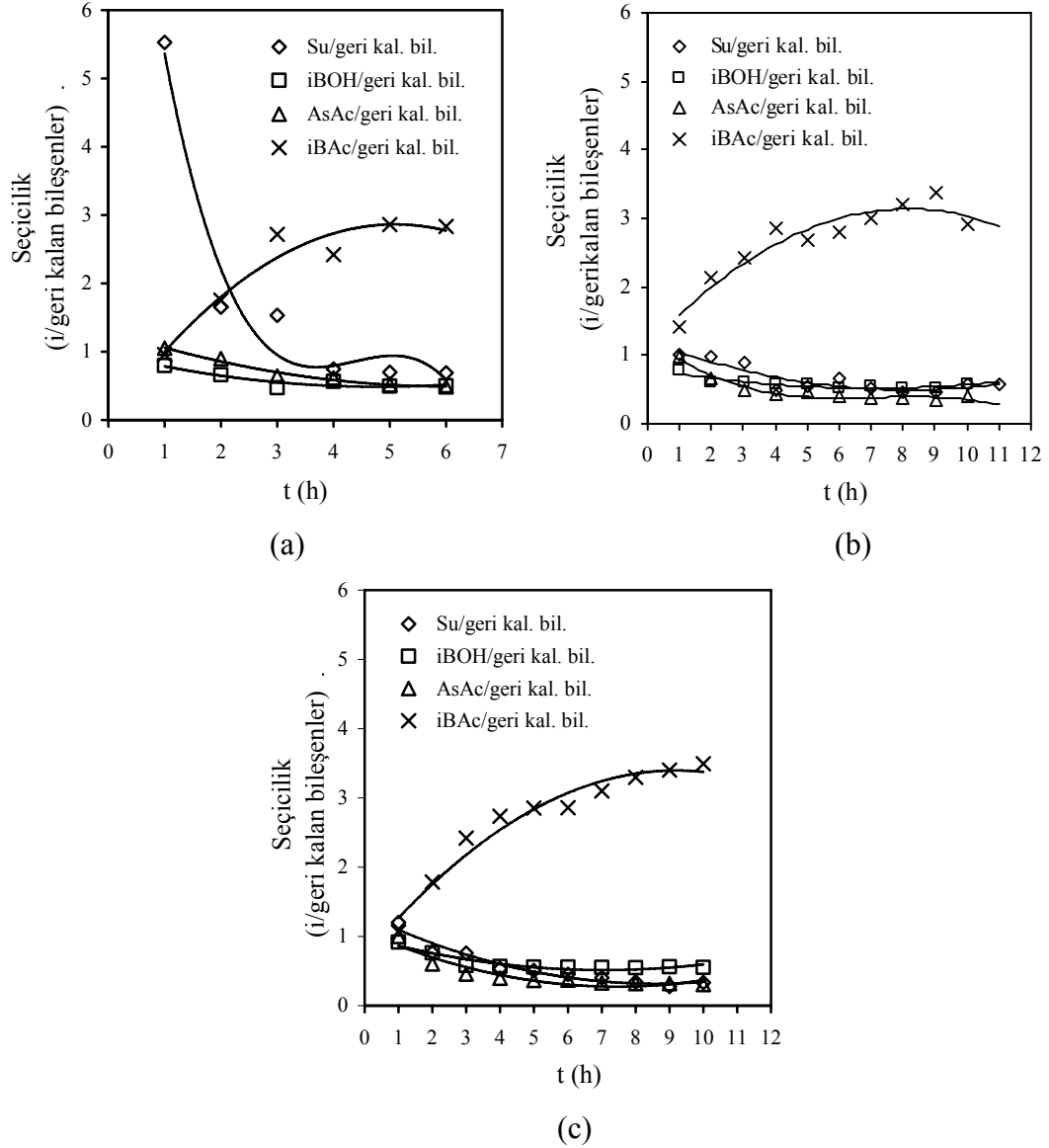
M=1:1 oranında sıcaklığın artışıyla dönüşüm arttıkça iBac/su seçiciliği diğerlerine kıyasla daha çok artmaya başlamıştır. Bu durum dönüşüm arttıkça PDMS membranın görelî de olsa iBac’e karşı suyu diğer bileşenlerden daha az geçirmeye başladığını göstermektedir. Membran seçici bileşenin (iBac) dönüşüm arttıkça daha çok üretilmiş olması ve hidrofor membranın suya karşı iticiliği sayesinde suyun geçişini azaltmıştır. M=2:1 oranında besleme bileşimine bağlı olarak reaksiyonla üretilen iBac miktarının da az olmasıyla suyun küçük boyut avantajı etkin rol oynamaya başlamış ve akıların birleşmesi etkisinin katkısıyla da su iBac’e karşı membrandan en çok geçen bileşen

olmuştur.



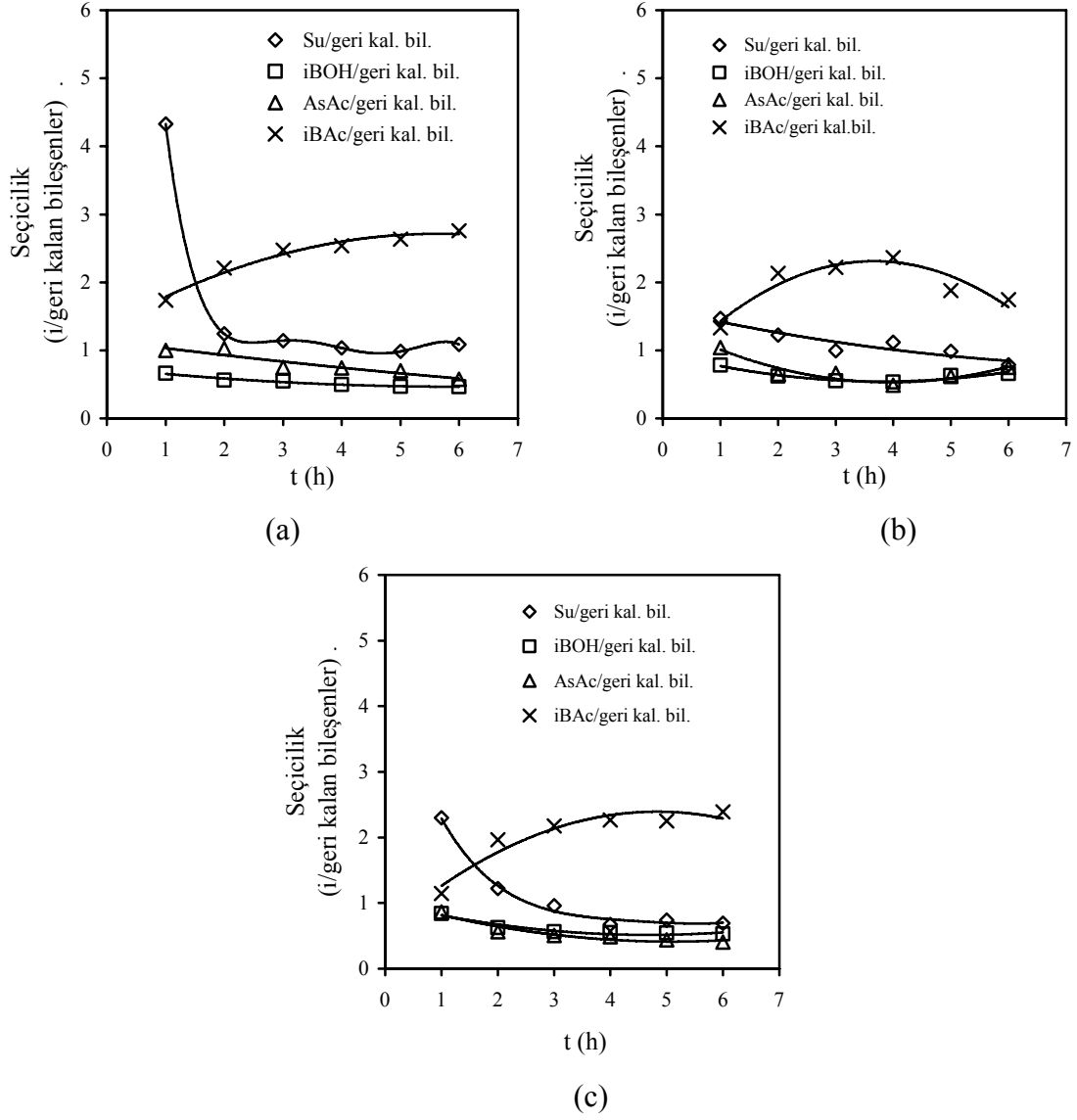
Şekil 5.38 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) $T=50^{\circ}\text{C}$, b) $T=60^{\circ}\text{C}$, c) $T=70^{\circ}\text{C}$.

Şekil 5.39-42 arasında farklı sıcaklıklarda (50, 60 ve 70°C) M=1:1 ve 2:1 koşullarında her bir bileşenin geri kalan bileşenlerle organik bileşenler toplamına karşı seçicilikleri görülmektedir.

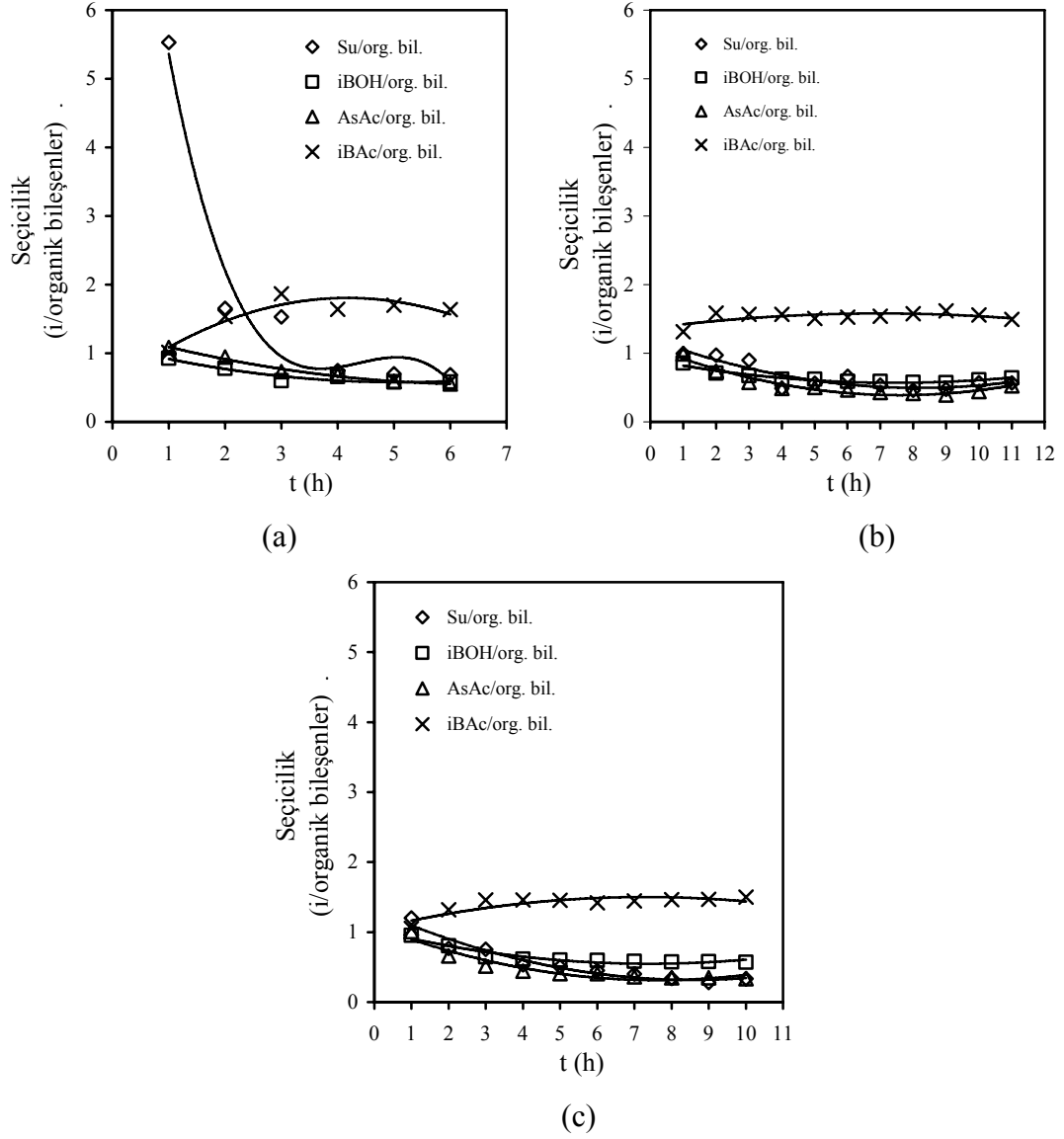


Şekil 5.39 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

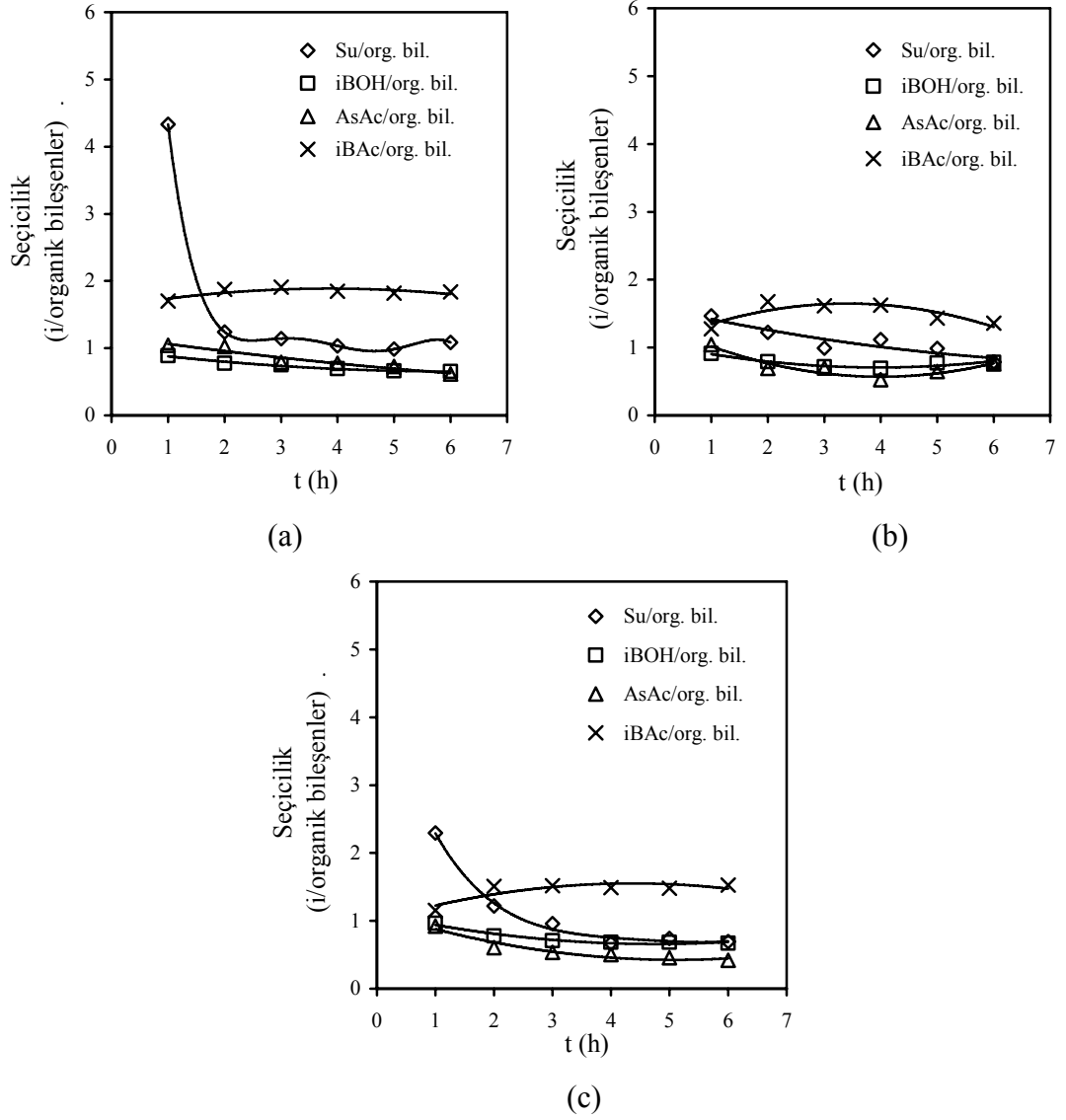
Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine (Şekil 5.39 ve 40) bakıldığında izobutil asetat seçiciliklerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde, kendisi de organik bir bileşik olan izobutil asetatın geri kalan diğer toplam organiklere olan seçicilikleri (Şekil 5.41 ve 42) de diğer bileşenlerin toplam organiklere olan seçiciliklerine göre biraz daha yüksektir. Bu iki durum da, organofilik PDMS membranın bu organik bileşenler arasında en fazla izobutil asetatı seçici olarak geçirdiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 5.40 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=2:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.



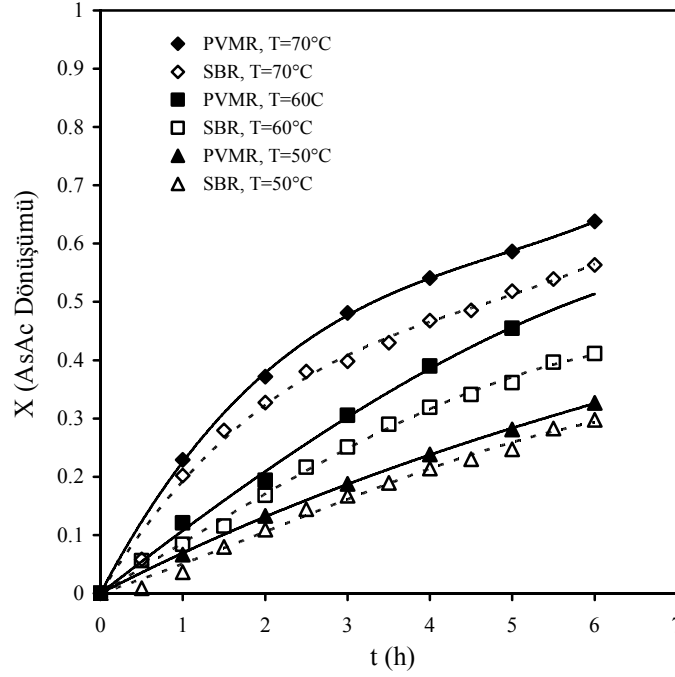
Şekil 5.41 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMRde gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) $T=50^\circ\text{C}$, b) $T=60^\circ\text{C}$, c) $T=70^\circ\text{C}$.



Şekil 5.42 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $M=2:1$), a) $T=50^\circ\text{C}$, b) $T=60^\circ\text{C}$, c) $T=70^\circ\text{C}$.

5.2.6 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile yapılan deneyler

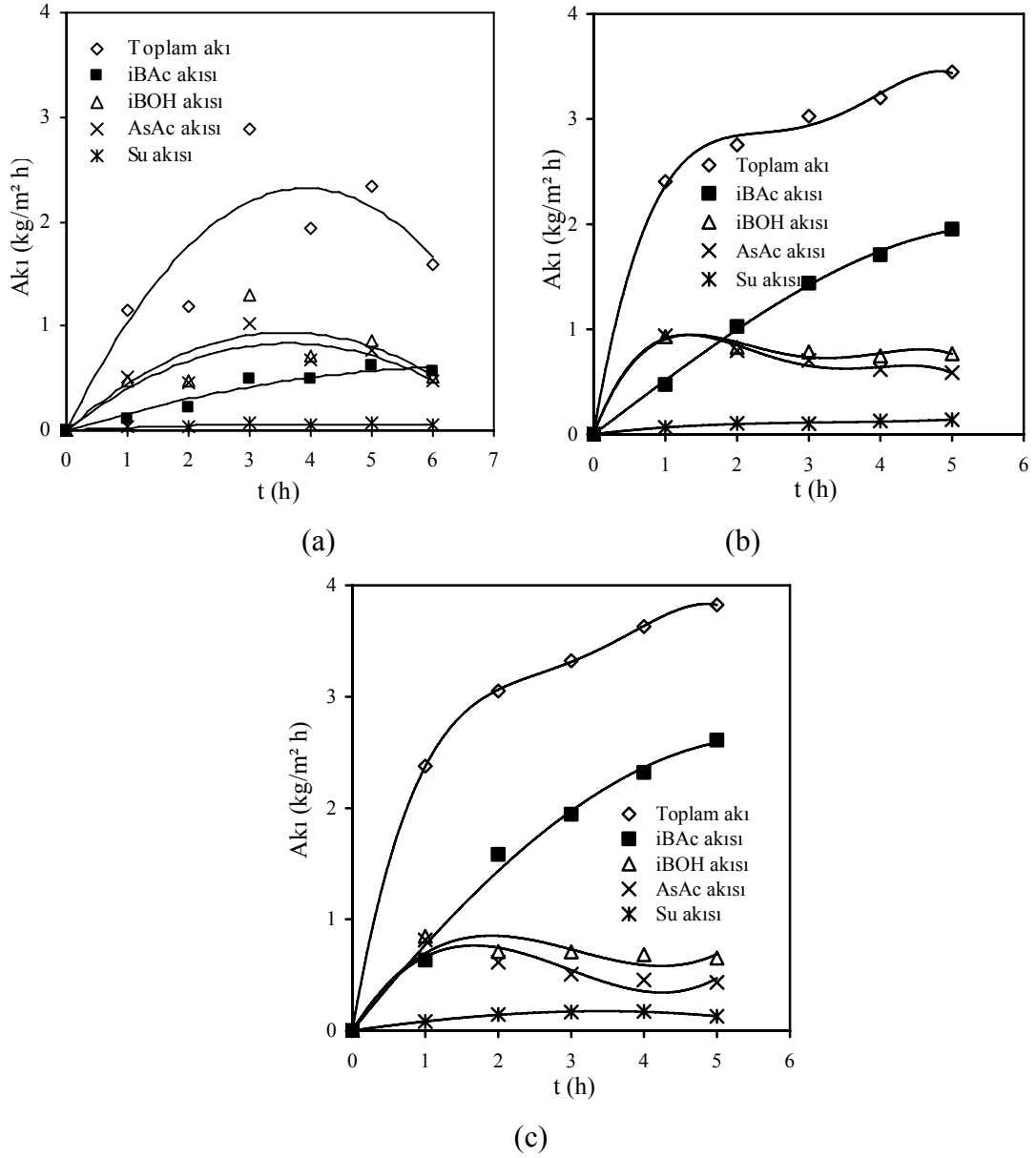
$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile eşitmolar ($M=1:1$) koşulda ve $C=16.67$ g/L katalizör derişiminde değişik sıcaklıklarda ($T=50, 60$ ve 70°C), PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.43’de, farklı sıcaklıklar için membransız reaktör ve membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.43 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması ($C=16.67$ g/L, $M=1:1$).

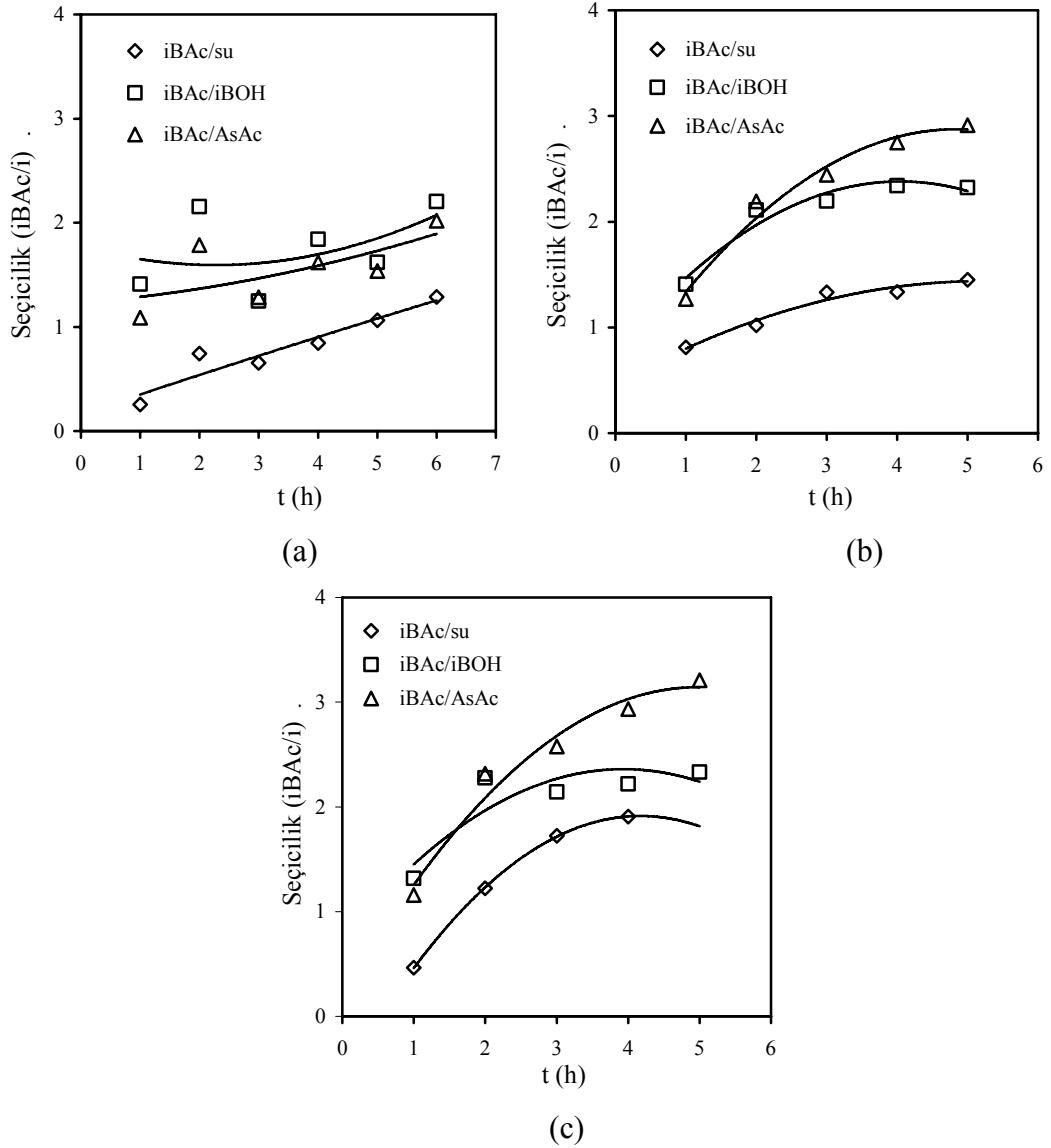
Sıcaklık arttıkça beklendiği üzere hem SBR hem de PVMR dönüşümleri artmıştır. PVMR dönüşümleri SBR’dekilere göre daha üstündür. PVMR ürünü seçici olarak besleme ortamından uzaklaştırmış ve dengeyi ürünler lehine kaydırmayı başarmıştır.

Şekil 5.44’de farklı sıcaklıklarda $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü varlığında yapılan PVMR deneylerinde elde edilen toplam ve kısmi akı değerleri verilmiştir. Sıcaklık arttıkça iBac üretiminin arttığı iBac’ın kısmi akı değerlerinden de anlaşılmaktadır. En düşük çalışma sıcaklığı olan $50^\circ C$ ’ de dönüşüm oldukça düşük, akı değerleri de membran seçici bileşenin (iBac) yeterince üretilmemesinden dolayı düzensizdir. Pervaporasyonda itici güç kimyasal potansiyel farkı iken bileşenlerin membrandan taşınmasında polimer-bileşen etkileşimlerinin belirlediği membran seçiciliği belirleyici unsurdur. PDMS membran, gerçekleştirilen esterleşme çalışmasındaki sistemde bulunan dört bileşenden en çok iBac ile etkileşime girmekte ve beslemedeki iBac miktarı taşınmada belirleyici unsur olmaktadır. Dönüşümün düşük olduğu durumlarda beslemede taşınımı belirleyen bileşen olan iBac kâfi derecede bulunmadığından membrandan bileşenlerin akışı da kararsız hale gelmektedir.



Şekil 5.44 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

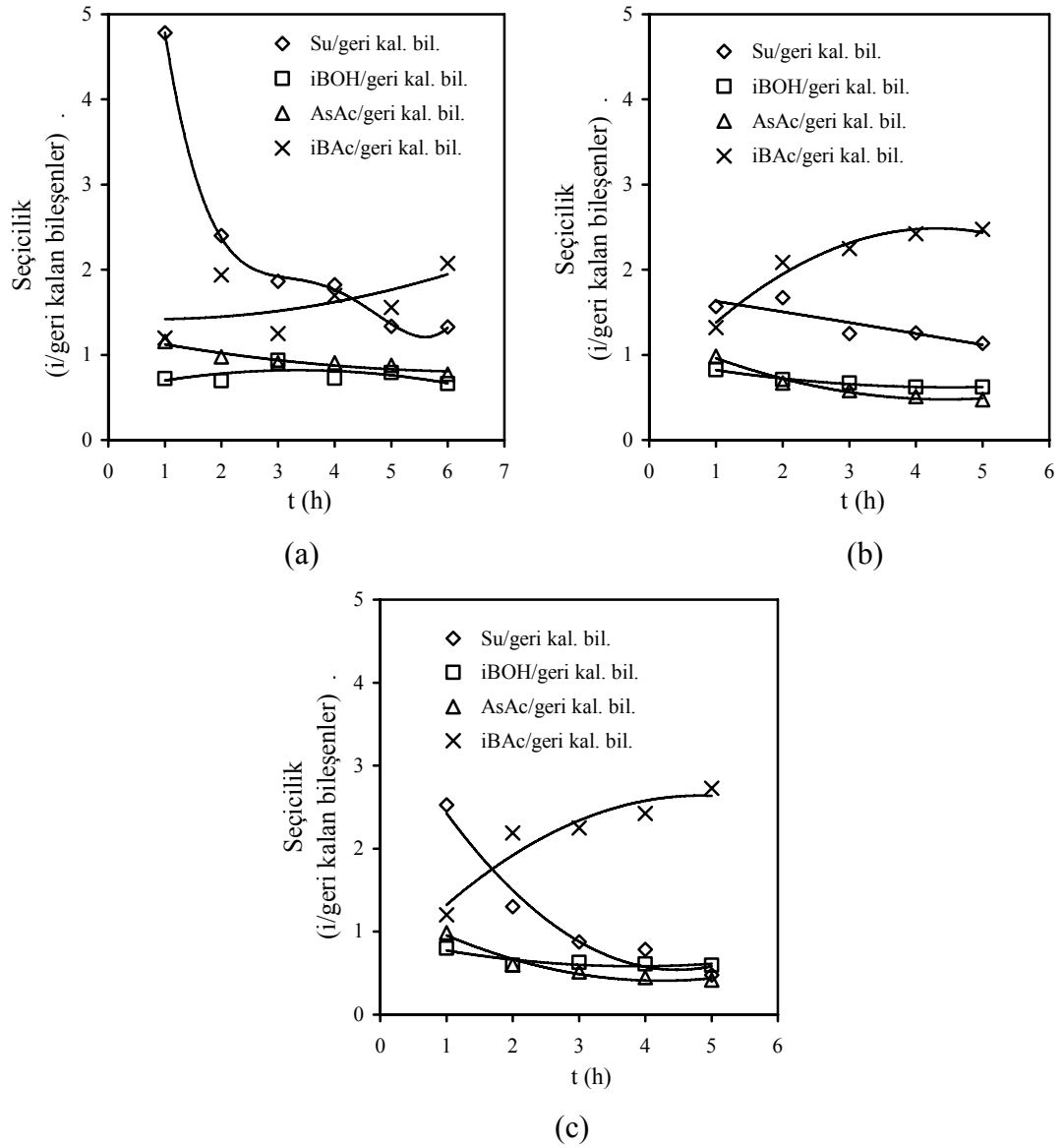
Şekil 5.45’te farklı sıcaklıklarda M=1:1 oranında iBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçicilikleri verilmiştir. Düşük dönüşümün olduğu 50°C’de özellikle iBac’e karşı organik bileşenlerin seçicilikleri düzensizdir. Membran-bileşen etkileşimleri seçici taşınımında rol oynamaktadır. Sıcaklık arttıkça iBac’e karşı seçicilikler artmış başka bir deyişle membran iBac’e karşı diğer bileşenleri daha az geçirir olmuştur. Çünkü ortamda birincil olarak seçtiği bileşen olan iBac bol miktarda bulunmaya başlamıştır.



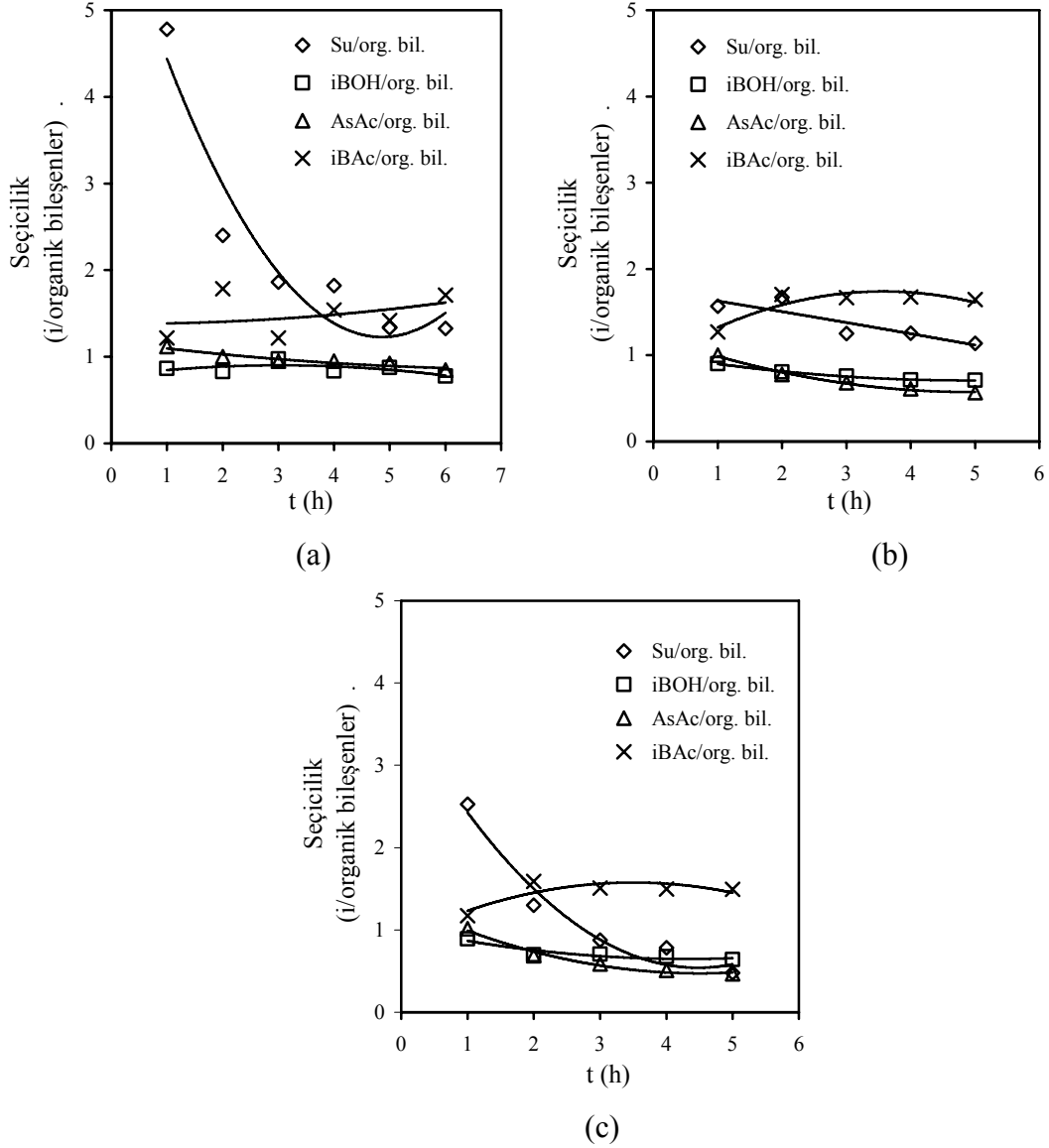
Şekil 5.45 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67 \text{ g/L}$, $M=1:1$), a) $T=50^{\circ}\text{C}$, b) $T=60^{\circ}\text{C}$, c) $T=70^{\circ}$.

Şekil 5.46 ve 47’ de farklı sıcaklıklarda her bir bileşenin geri kalan bileşenler ve organik bileşenler toplamına karşı seçicilikleri verilmektedir. iBac seçicilikleri her iki seçicilikte de genel olarak en yüksekken sıcaklığın en düşük olduğu 50°C ’deki deneylerde özellikle ilk reaksiyon sürelerinde su seçiciliğinin altında kalmıştır. Suyun küçük boyut avantajı ortamda yeteri kadar iBac’ın olmadığı düşük dönüşümlerde seçicilikte rol oynamıştır. Ayrıca sıcaklık arttıkça iBOH seçiciliğinin AsAc seçiciliğini geçtiğini görmekteyiz. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça genişleyen membran yapısının AsAc’den daha büyük molekül boyutlu iBOH ile şişerek AsAc’e daha az yer

kalmasıdır.



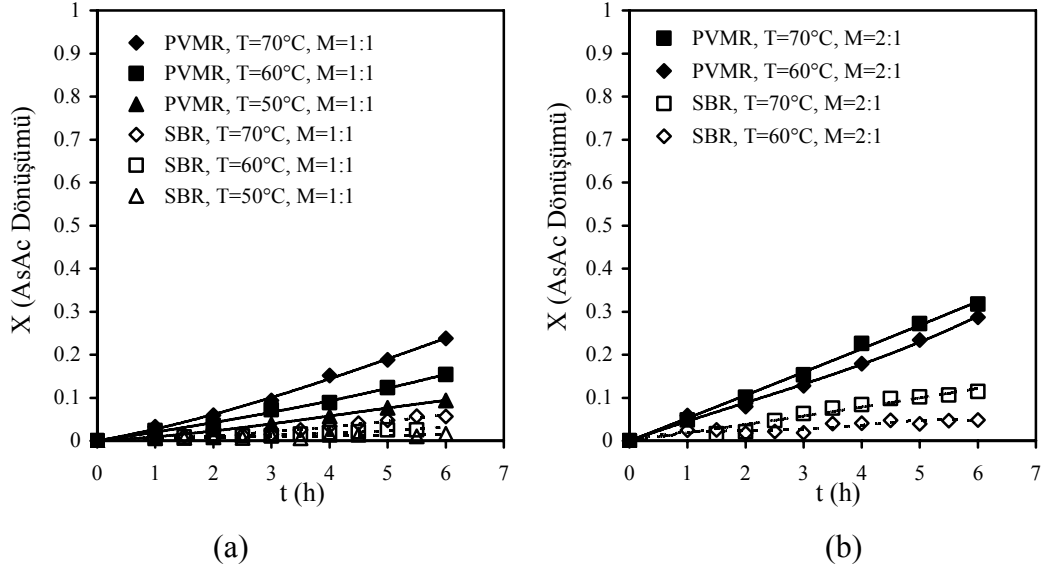
Şekil 5.46 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $M=1:1$), a) $T=50^\circ C$, b) $T=60^\circ C$, c) $T=70^\circ C$.



Şekil 5.47 Zr(SO₄)₂·4H₂O katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

5.2.7 Katalizörsüz yapılan deneyler

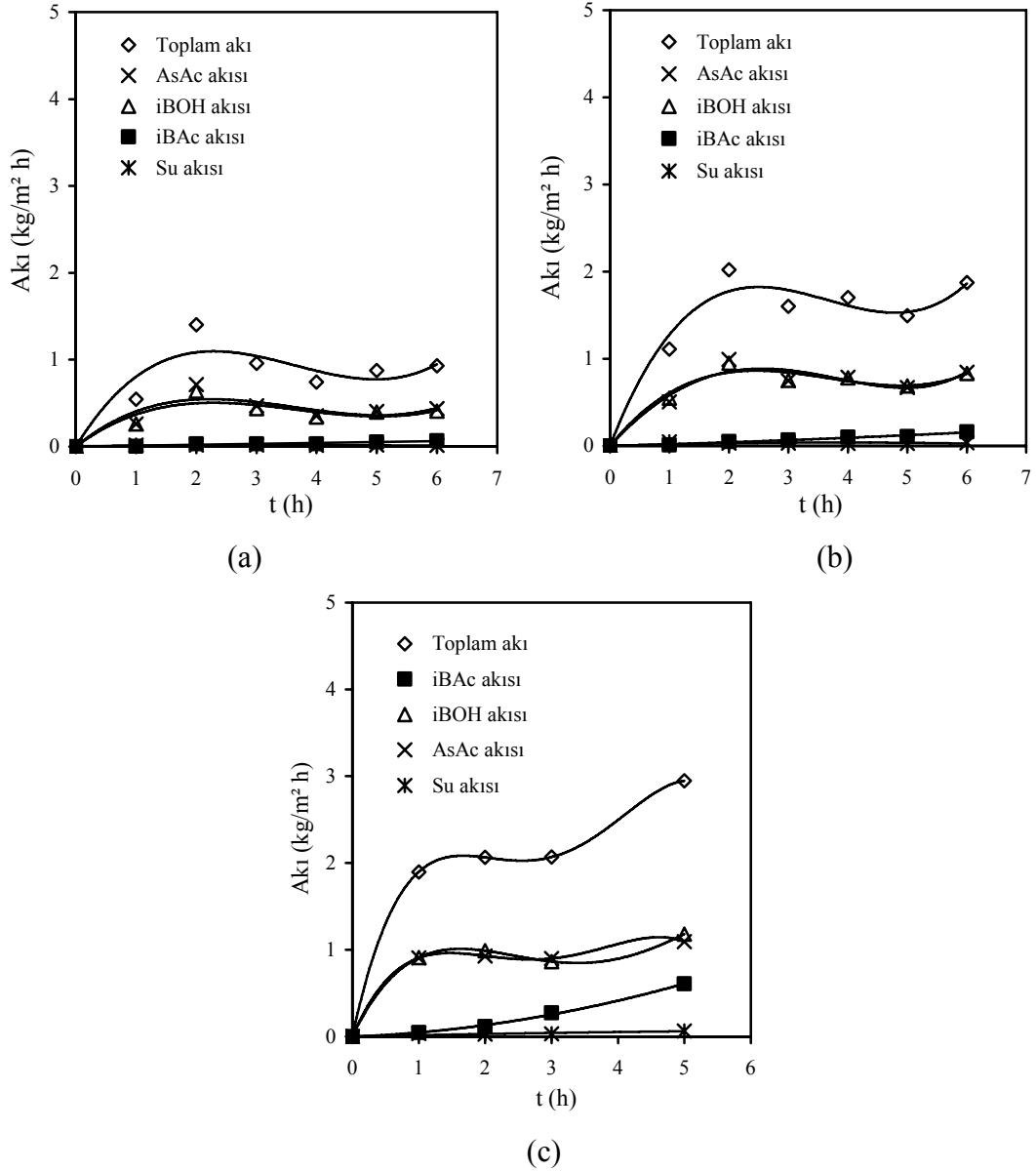
Katalizörsüz olarak eşitmolar (M=1:1) ve M=2:1 mol oranı koşullarında ve değişik sıcaklıklarda (T=50, 60 ve 70°C), pervaporasyon membran reaktör ve basit kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.48’de, farklı sıcaklıklar için PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.48 Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması a) M=1:1, b) M=2:1.

Katalizörsüz yapılan deneylerde de sıcaklığın artışıyla hem PVMR hem de SBR deneylerindeki dönüşümlerde artış görülmekte ve PVMR deneyleri SBR deneylerinden daha üstün dönüşümler sağlamaktadır. Ancak dönüşüm grafiklerinden de görüldüğü gibi katalizör kullanımının sağladığı yüksek reaksiyon hızı bulunmadığından katalizörsüz deneylerde dönüşümler oldukça düşüktür. Katalizörsüz olarak deneylerin yapılması hem katalizör kullanımının getirdiği farkı görmek, hem de saf (katalizör içermeyen) besleme karışımında pervaporasyon davranışını incelemek açısından önem arz etmektedir.

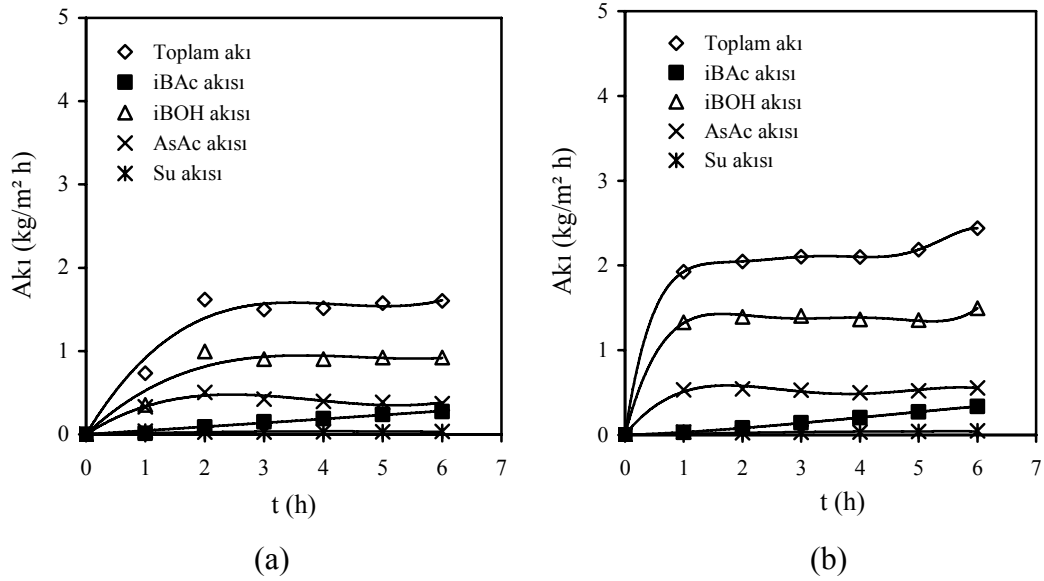
Şekil 5.49 ve 50’de farklı sıcaklıklar için katalizörsüz ortamda sırasıyla M=1:1 ve M=2:1 başlangıç reaktan mol oranlarında yapılan PVMR deneylerinden elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir.



Şekil 5.49 Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1), a) $T=50^\circ\text{C}$, b) $T=60^\circ\text{C}$, c) $T=70^\circ\text{C}$.

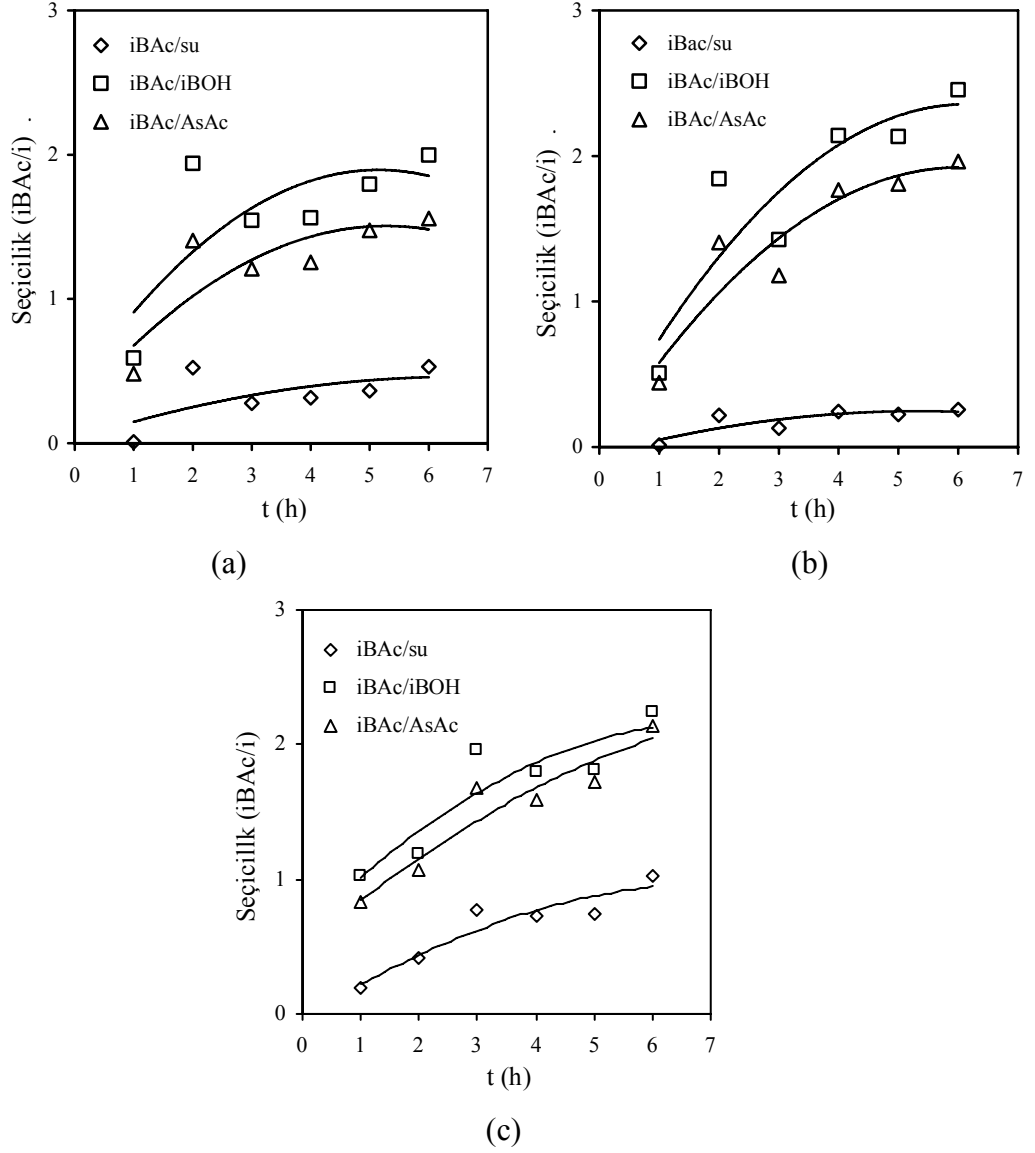
Dönüşümün oldukça düşük olduğu katalizörsüz deneylerde akı değerleri de bu duruma bağlı olarak düzensizlik göstermektedir. Dönüşüm ne kadar düşükse (daha düşük sıcaklıklar ve M oranlarındaki) düzensizlik de o kadar artmıştır. Söz konusu çalışma koşulunda pervaporasyon prosesinin kararlı hale ulaşmadığının göstergesi olan bu sonucun nedeni düşük dönüşümlerdeki reaksiyon karşımı bileşimine bağlı olarak membran-bileşen etkileşimleridir. Dönüşümün düşük olduğu durumlarda beslemede

taşıyımı belirleyen bileşen olan iBac kâfi derecede bulunmadığından, membrandan bileşenlerin akışı da kararsız hale gelmektedir.



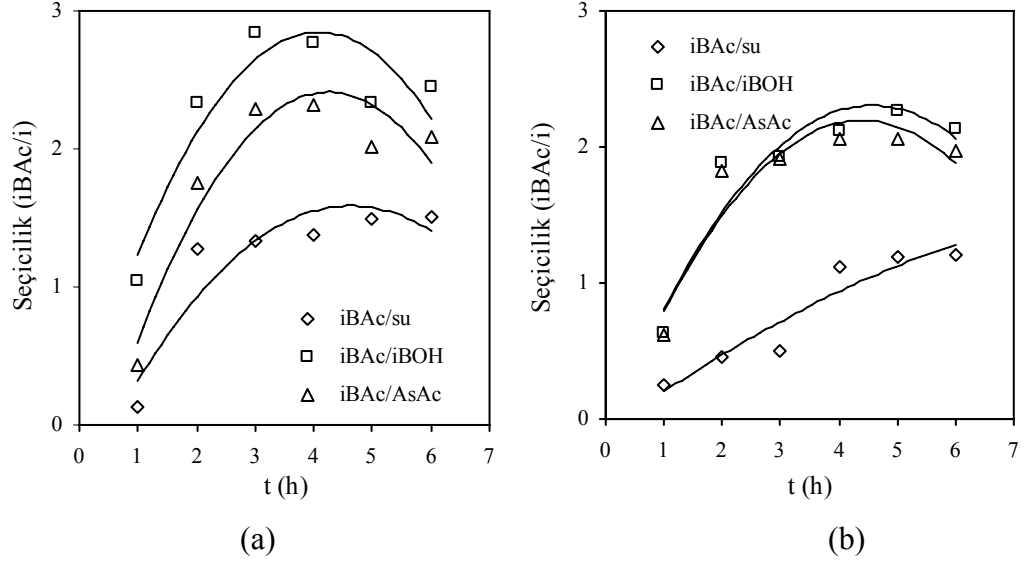
Şekil 5.50 Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=2:1), a) $T=60^{\circ}\text{C}$, b) $T=70^{\circ}\text{C}$.

İlave olarak, M=2:1 oranında besleme karışımındaki iBOH fazlalığına bağlı olarak bu oranda gerçekleştirilen deneylerde iBOH kısmi akısı en yüksekken; M=1:1 oranında AsAc ile iBOH kısmi akıları birbirine çok yakın seyretmekte, düşük sıcaklıklarda AsAc kısmi akısı çok az bir farkla üste çıkmaktadır. İzobutil asetat üretiminin az olduğu düşük dönüşümlerde membran yapısı, membran seçici bileşen olan iBac’ın az bulunması nedeniyle genişleyememiş; AsAc’in iBOH’den daha küçük olan molekül boyutu, membrandan AsAc’in kolay difüzyonu için avantaj sağlamıştır.



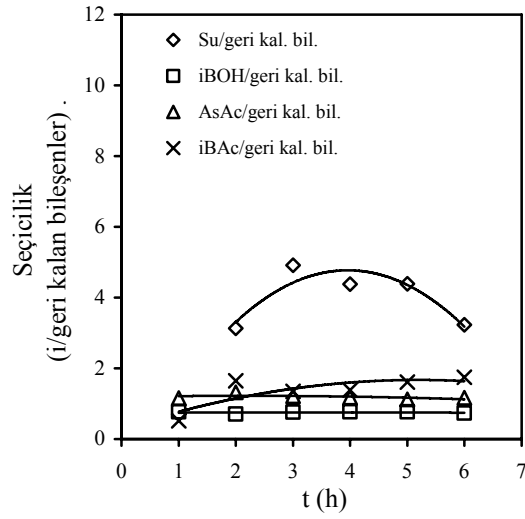
Şekil 5.51 Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

Şekil 5.51 ve 52’de farklı sıcaklıklarda (50, 60 ve 70°C), sırasıyla M=1:1 ve M=2:1 oranları izobutil asetatın bireysel olarak tek tek diğer bileşenlere karşı seçicilik grafikleri görülmektedir. Grafiklerden görüleceği gibi her iki M oranı için de iBac’a karşı su seçiciliği en düşük; iBOH seçiciliği ise en yüksek çıkmıştır. Bu durum PDMS membrandan iBac’a karşı suyun daha fazla geçtiğini, iBOH’ün ise daha az geçtiğini göstermektedir.

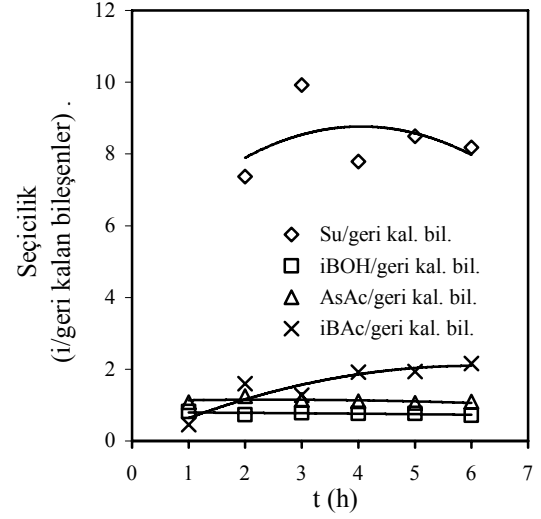


Şekil 5.52 Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

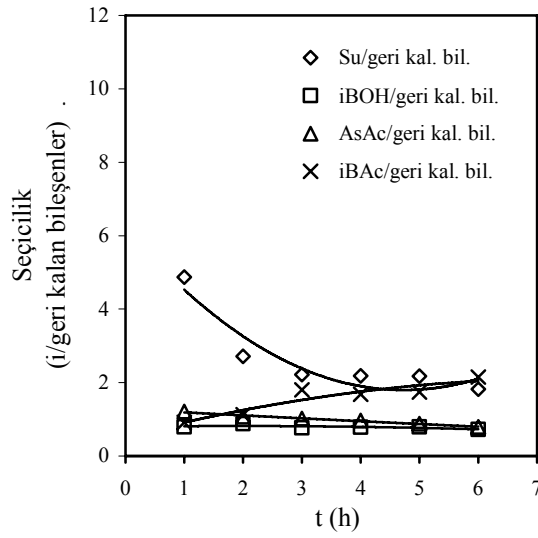
Şekil 5.53-57 arasında farklı sıcaklıklarda (50, 60 ve 70°C) M=1:1 ve 2:1 koşullarında her bir bileşenin geri kalan bileşenler toplamına ve organik bileşenler toplamına karşı seçicilikleri verilmiştir.



(a)

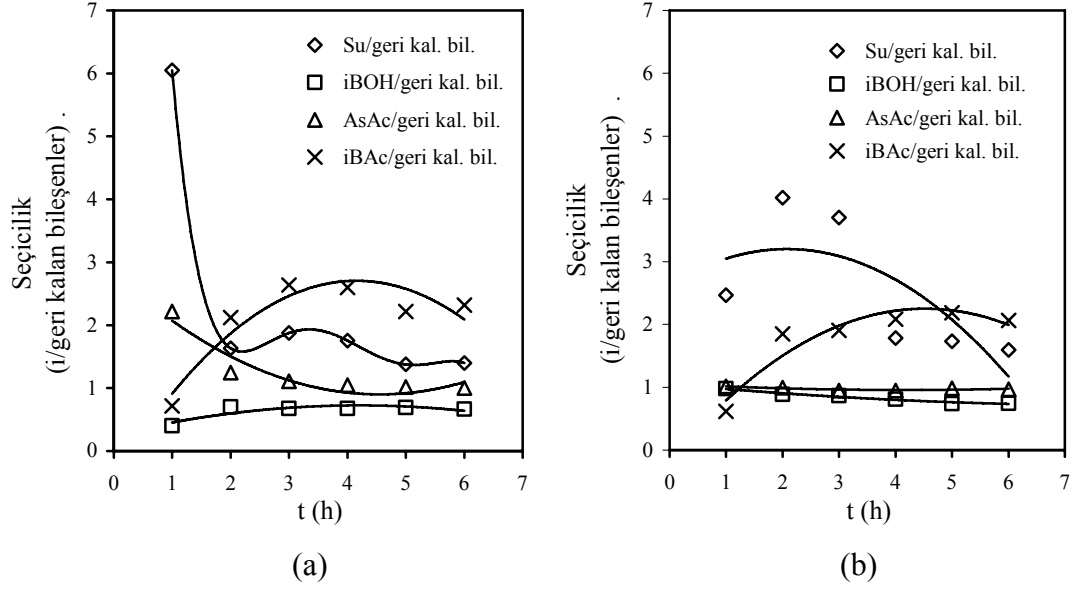


(b)



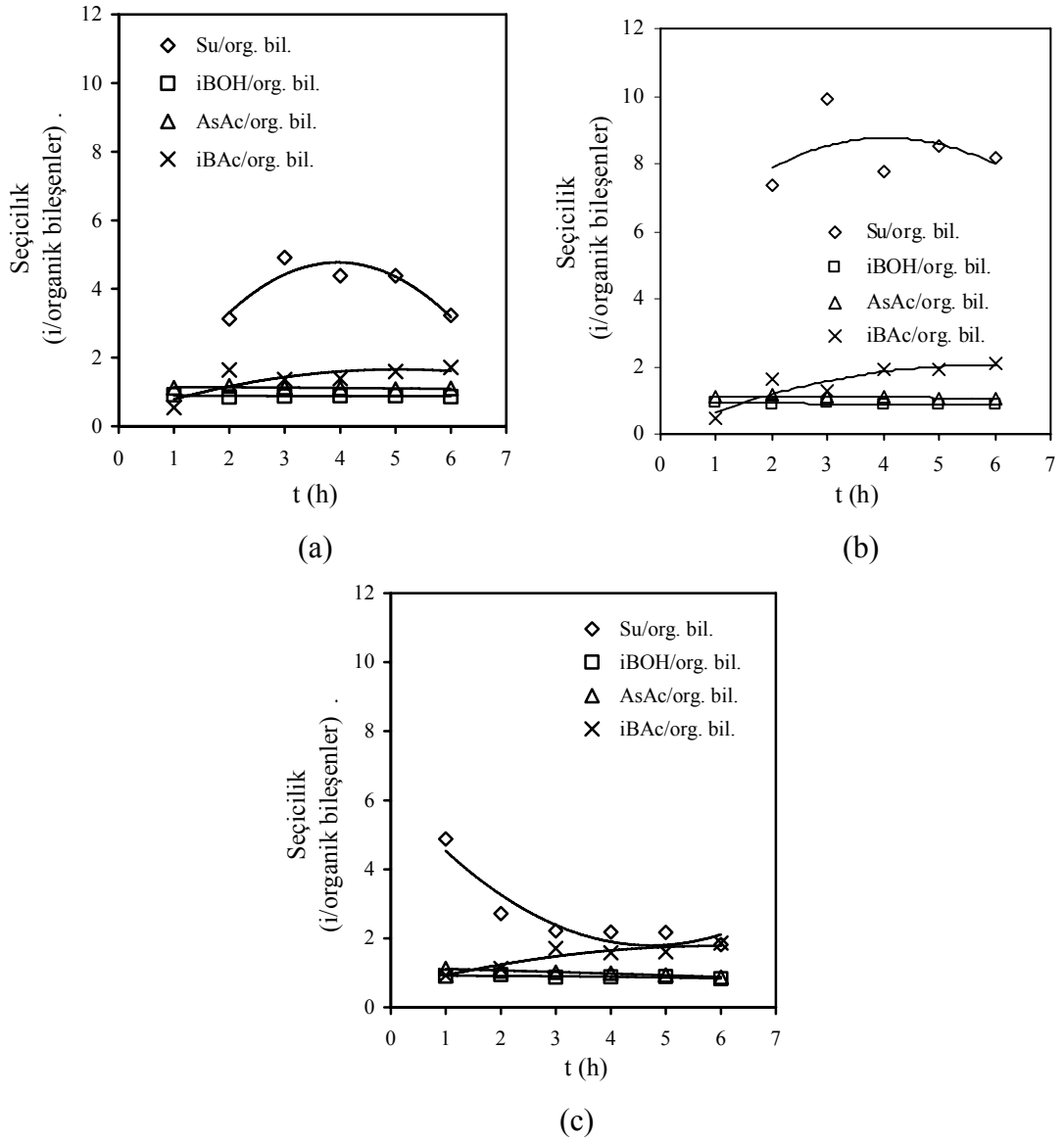
(c)

Şekil 5.53 Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.



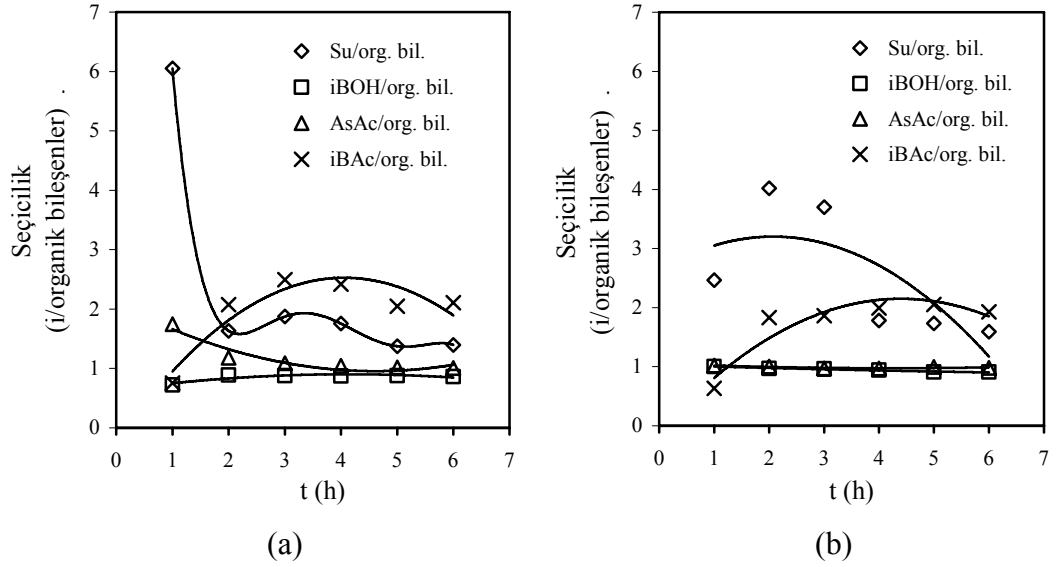
Şekil 5.54 Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

Su seçiciliği genelde her iki seçicilik türü için de en yüksek çıkmıştır. Bu durum suyun boyut avantajının yanı sıra katalizörsüz deneylerdeki düşük dönüşüm sonucunda membran seçici bileşen iBAc’ın ortamda az miktarda bulunabilmesi nedeniyle görülmüştür. Membran seçici bileşen iBAc membranın yapısına girerken plastikleştirici etkiyle beraberinde suyu da taşımış; su ise küçük boyutlu olması sayesinde görel olarak membranın serbest hacminden daha hızlı difüze olarak permeatta birikebilmiştir. Aynı boyut avantajı membranın iBAc’a olduğu kadar seçici davranmadığı AsAc ve iBOH arasında da, AsAc lehine yaşanmış; AsAc seçiciliği her iki M oranı için de seçiciliklerin hepsinde iBOH seçiciliğinin üstünde yer almıştır. PVMR’de membran seçici bileşenin taşınma yön verdiği katalizörsüz deneylerle açıkça ortaya konmuştur.



Şekil 5.55 Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1), a) T=50°C, b) T=60°C, c) T=70°C.

Su seçiciliğinde görülen değişkenliklerin nedeni suyun küçük boyutu nedeniyle suyun membrandan geçişindeki değişkenliklerin daha bariz olarak görülebilmesi yüzündendir. Suyun küçük boyut avantajı ortamda yeteri kadar iBAC’ın olmadığı düşük dönüşümlerde seçicilikte rol oynamıştır.

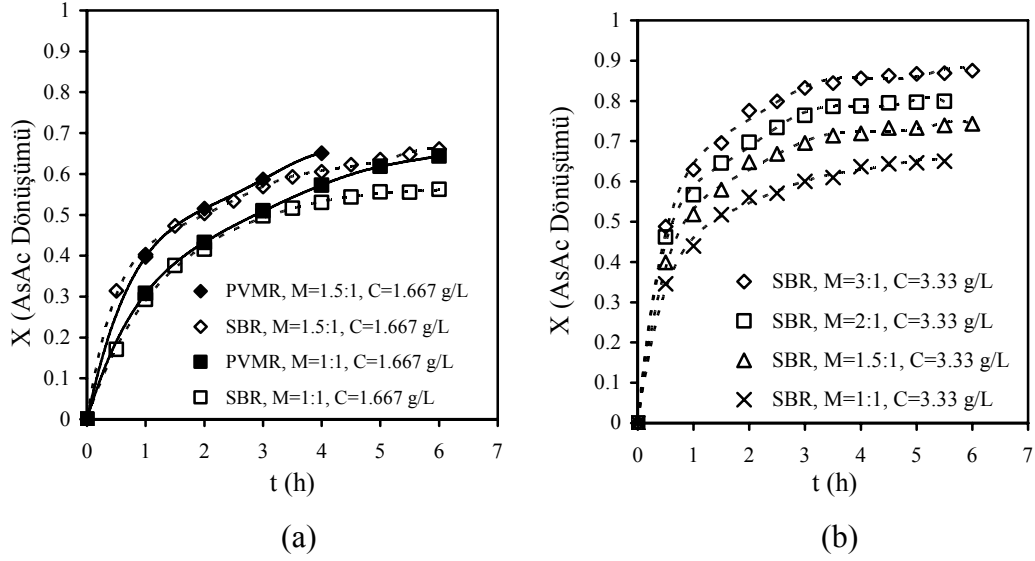


Şekil 5.56 Katalizörsüz olarak farklı sıcaklıklarda PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=2:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

5.3 PVMR ve SBR Sonuçlarında Başlangıç Alkol/Karboksilik Asit (M) Oranının Etkisi

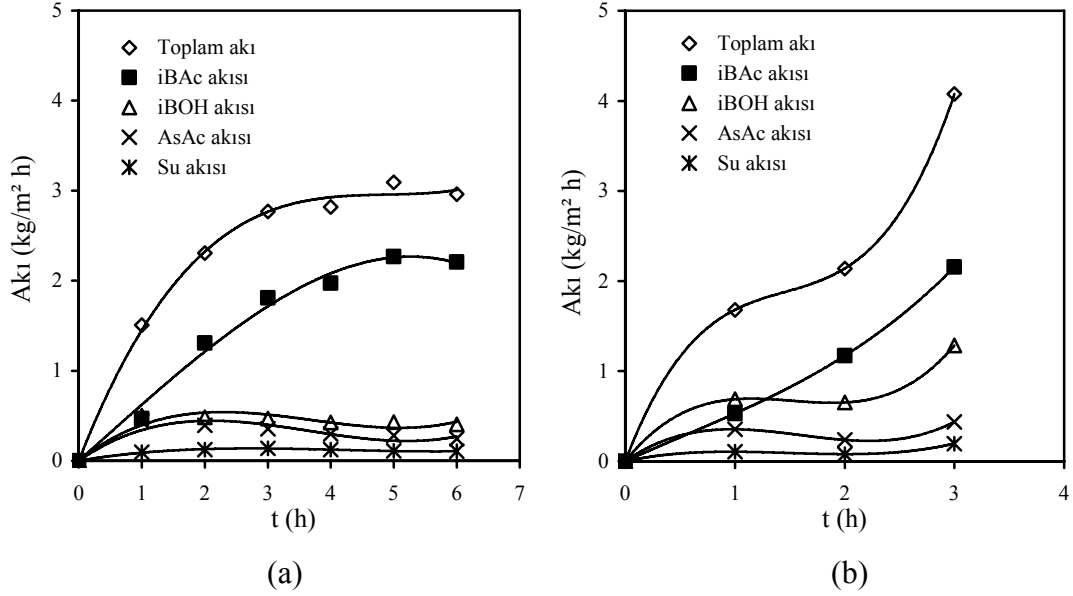
5.3.1 Sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneyler

Sülfürik asit katalizörü ile 60°C’de, C=1.667 g/L katalizör derişiminde, değişik başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (M=1:1 ve 1.5:1), pervaporasyon membran reaktör (PVMR) ve basit kesikli reaktör (SBR) deneyleri yapılmıştır. H₂SO₄ varlığındaki PVMR deneylerinde bu katalizörün sağladığı aşırı asidik ortamın PDMS membranın yapısal bütünlüğüne zarar vermesi sebebiyle PDMS membrana uygun olmamasından ötürü daha yüksek M oranı değerlerinde deneyler gerçekleştirilememiş, ancak SBR deneyleri yapılmış ve aşağıda (Şekil 5.57 (b)) sunulmuştur. Şekil 5.57’de, çeşitli başlangıç reaktan mol oranları için membran reaktör ve membransız reaktörde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 5.57 Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: ($T=60^{\circ}\text{C}$), a) PVMR ve SBR, $C=1.667$ g/L, b) SBR, $C=3.33$ g/L.

H_2SO_4 varlığındaki PVMR ve SBR deneylerinde M oranının artmasıyla dönüşüm artmış; PVMR’de elde edilen dönüşüm reaksiyon ilerledikçe SBR’den üstün çıkmıştır. Reaksiyon ortamında reaktanlardan bir tanesinin fazla miktarda bulunması hem reaksiyon dengesini ürünler lehine kaydırarak hem de diğer reaktanla temas olasılığını artırarak ürünlerin üretimi için seçiciliği arttırmak suretiyle dönüşümü arttırmaktadır. $M=1.5:1$ oranında PVMR deneyi ancak 3. saate kadar devam ettirilebilmiş; $M=2:1$ oranında ise bir çok başarısız denemenin ardından söz konusu koşullar altında PVMR deneyinin gerçekleştirilemeyeceği görülmüştür. Bu durumun nedeni sülfürik asitli ortam koşuluna ilave olarak beslemede M oranı arttıkça iBOH’un fazlalaşmasından ötürü membranin eşitmolar başlangıç koşullu deneylere göre daha fazla şişmesi nedeniyle fiziksel bozunuma daha elverişli bir hale gelmesinden dolayıdır. PDMS membranın iBOH aşırısının bulunduğu M oranlarında eşitmolar başlangıç mol oranlı deneylerden daha çok şiştiği (bileşenlerin membranın içine daha çok sorbe olduğu) saf madde sorpsiyon sonuçlarından da görülebilmektedir. Saf madde sorpsiyon sonuçlarında iBOH sorpsiyonunun AsAc sorpsiyonundan en az % 35 daha fazla gerçekleştiği görülmektedir. Pervaporasyon sistemlerinde itici gücü arttırmak amacıyla uygulanan sürekli vakum da, fiziksel yapısı bozunmaya başlayan membranın delinerek bariyer görevini daha fazla sürdürememesi sonucuna ulaşmasında katalizör görevi görmüştür.

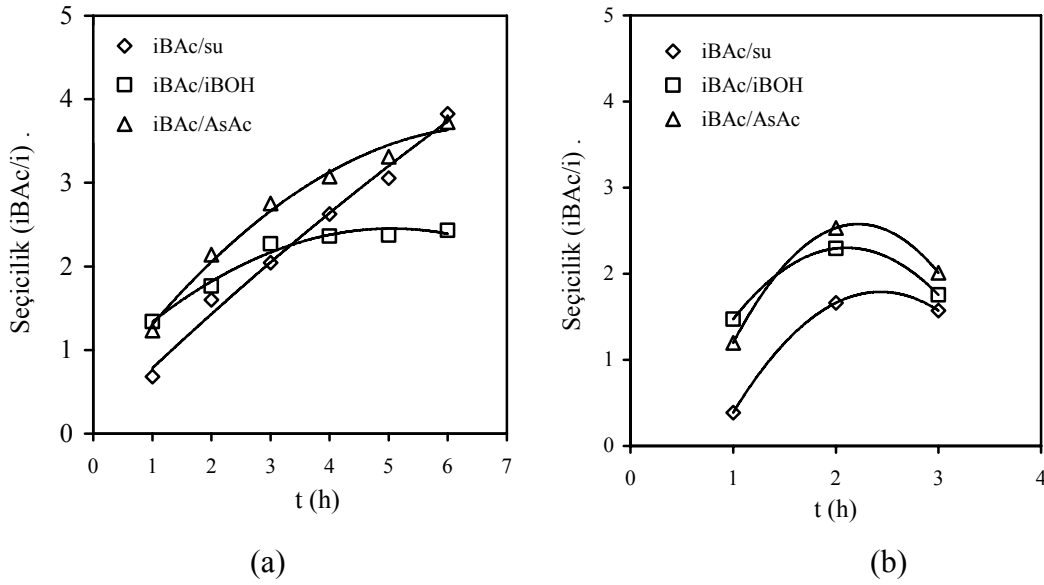


Şekil 5.58 Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, C=1,667 g/L), a) M=1:1, b) M=1.5:1.

Şekil 5.58’de, 60°C’de farklı M oranları için PVMR’de elde edilen toplam ve bileşenlerin kısmi akıları verilmiştir. Homojen katalizörle hızlı üretilen iBac’ın kısmi akısı çalışılan her iki M oranında da yüksek çıkmıştır. Kısmi akıların sıralaması şu şekildedir: $J_{iBac} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$. Apolara yakın bir polaritesi olan PDMS membrandaki bu sıralama bileşenlerin polariteleri ile uyumludur. M=1.5:1 oranında gözlenen 3. saat akısının (dolayısıyla kısmi akıların) ani artışı, yukarıda bahsedilen besleme ortamı koşullarından dolayı membran yapısının aşırı şişmesinden kaynaklanmıştır. Membranın aşırı şişmesinden kaynaklanan akı artışı, genelde PV proseslerinde elde edilmek istenen bileşen seçiciliğinde düşüşle sonuçlanmaktadır. Çünkü genişleyen membran yapısına diğer bileşenlerin difüzyonu da kolaylaşmış olacaktır.

Şekil 5.59-61 arasında M=1:1 ve 1.5:1 koşullarında sülfürik asit katalizörü varlığında PVMR’de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sırasıyla, iBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı ve son olarak her bir bileşenin organik bileşenler toplamına karşı seçicilikleri verilmiştir. İBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçicilik değerlerinde her iki M oranı için de iBac/AsAc seçiciliği genel olarak en yüksek seçicilik olarak görülmektedir. Bu durum,

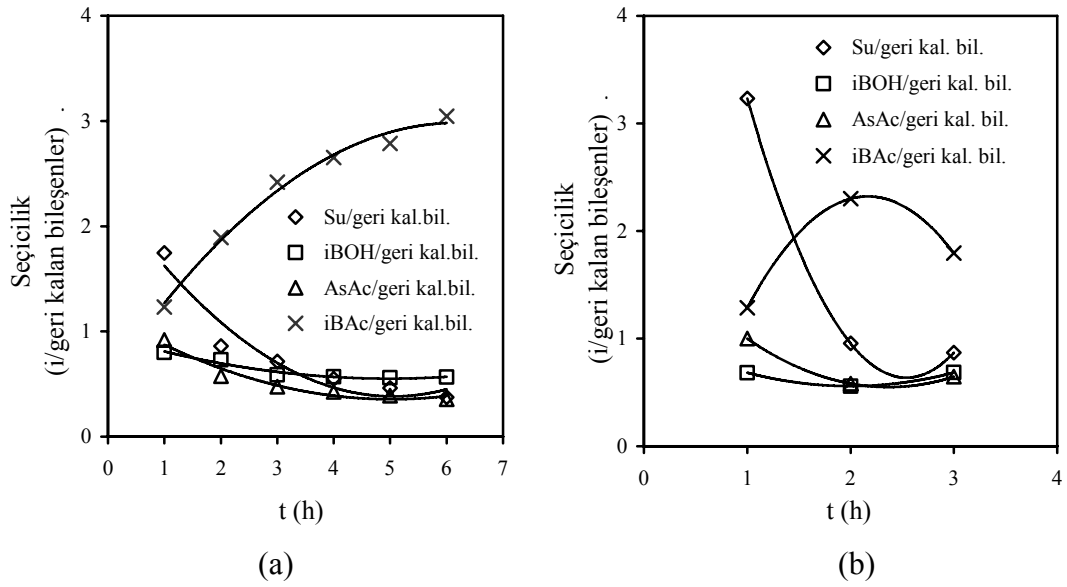
PDMS membranın iBac'a karşı AsAc'i en az geçirdiğini göstermektedir. İBac'a karşı su seçiciliği ise, M=1:1 oranında, reaksiyon süresi ilerledikçe (dönüşüm arttıkça) en düşükken yükselmiş; M=1.5:1 oranında ise hep en düşük kalmıştır. PDMS membran M=1:1 oranında dönüşüm arttıkça suyu daha az geçirmeye başlamış; M=1.5:1 oranında ise iBac' a karşı suyu hep en fazla geçirmiştir.



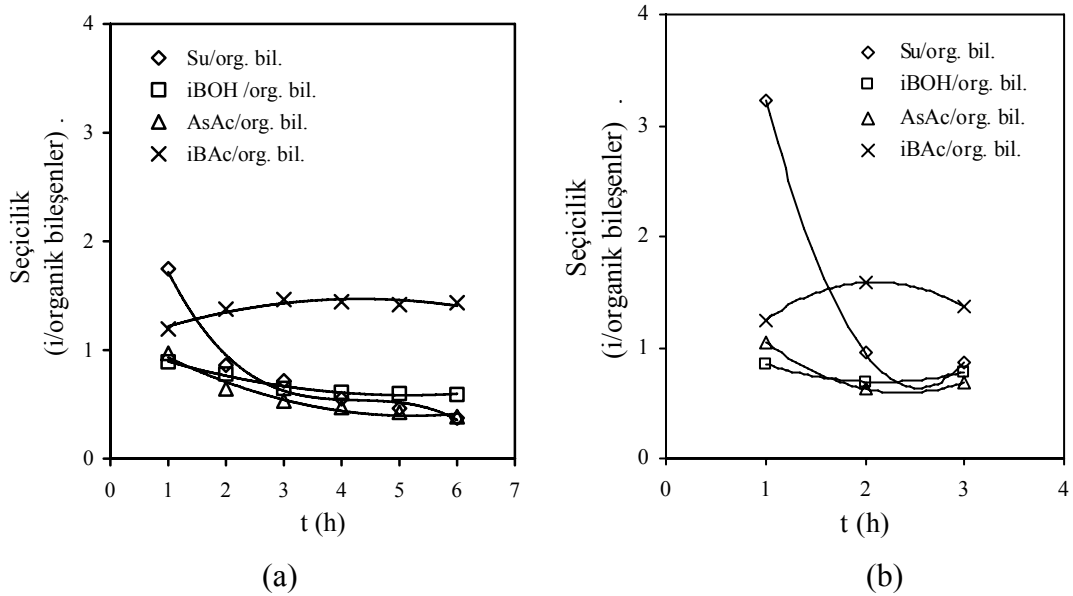
Şekil 5.59 Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, C=1.667 g/L), a) M=1:1, b) M=1.5:1.

Her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı ve son olarak her bir bileşenin organik bileşenler toplamına karşı seçiciliklerine baktığımızda her iki M oranı için de ilk reaksiyon saati datası hariç iBac seçiciliğinin en yüksek, AsAc seçiciliğinin ise en düşük olduğu görülmektedir. PDMS membran iBac'ı seçici olarak geçirmektedir. Dönüşümün daha düşük olduğu ilk datada suyun küçük boyut avantajı sayesinde de su seçiciliği yüksek çıkmıştır. Dönüşüm ve dolayısıyla üretilen iBac miktarının artmasıyla membrandan geçen iBac miktarı arttıkça su kendine membrandan geçecek alan bulamamış ve sonuç olarak su seçiciliği düşmüştür. AsAc ve iBOH arasındaki seçicilik farkı ise gene bu moleküllerin boyut farklılığından etkilenmiş; büyük molekül boyutlu iBOH, membranın serbest hacmini AsAc'den daha fazla

doldurarak membrandan daha çok oranda geçmiş, iBOH seçiciliği AsAc seçiciliğinden daha yüksek çıkmıştır.



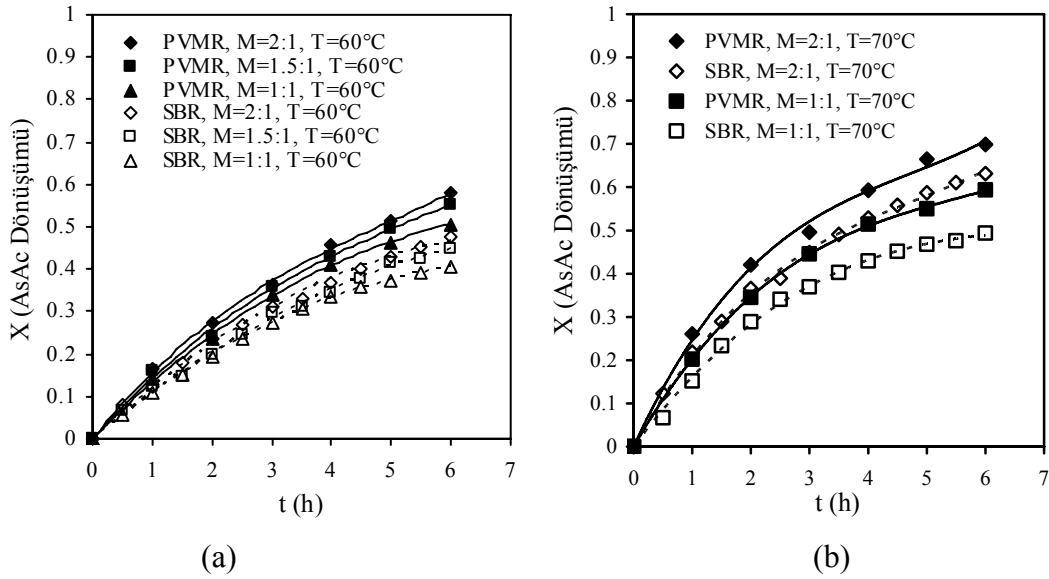
Şekil 5.60 Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, C=1.667 g/L), a) M=1:1, b) M=1.5:1.



Şekil 5.61 Sülfürik asit katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, C=1.667 g/L), a) M=1:1, b) M=1.5:1.

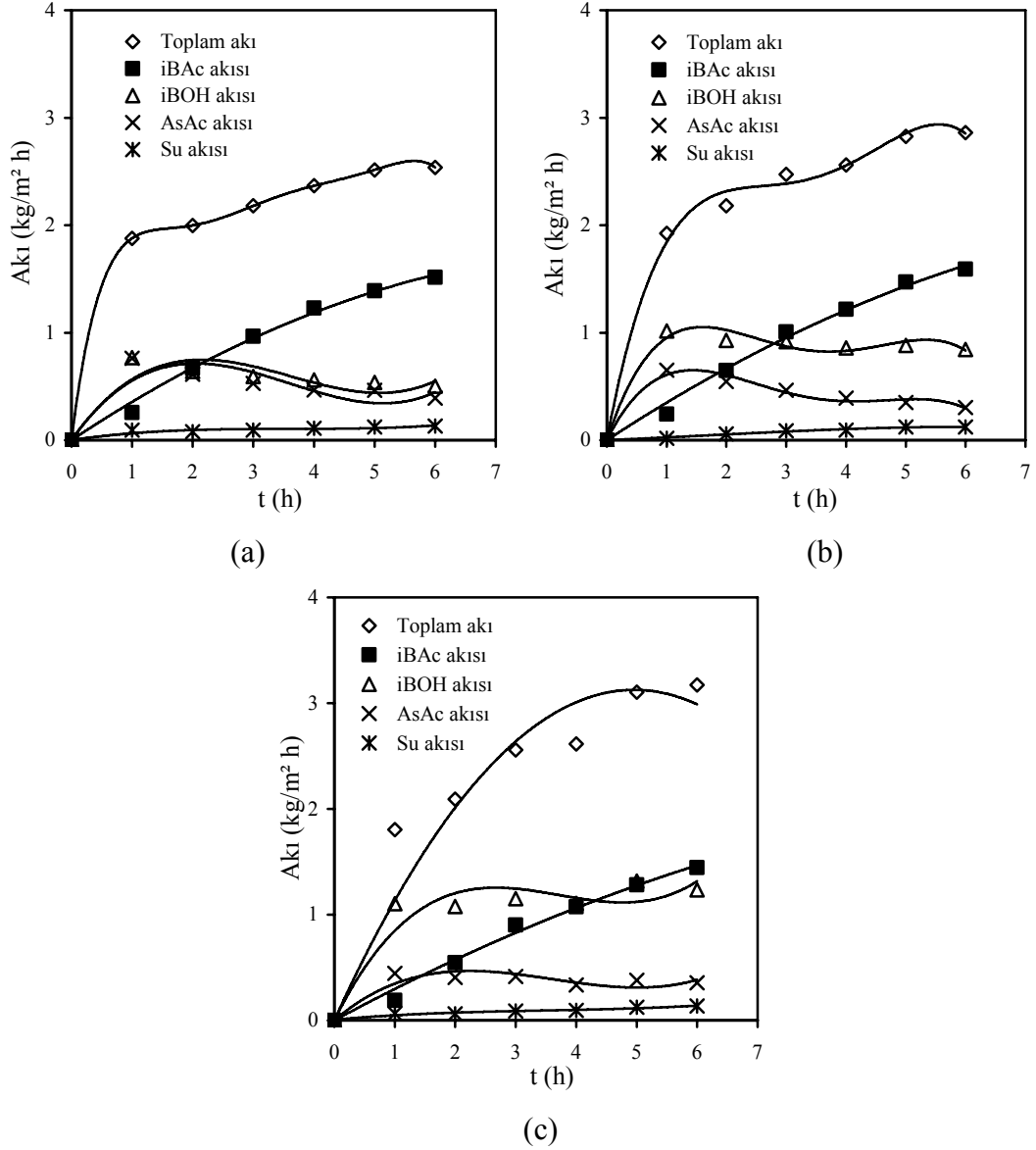
5.3.2 Amberlyst 15 katalizörü ile yapılan deneyler

Amberlyst 15 katalizörü ile 60 ve 70°C’de, $C=16.67$ g/L katalizör derişiminde, değişik başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (60 °C için $M=1:1$, $1.5:1$ ve $2:1$; 70 °C için $M=1:1$ ve $2:1$), PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.62’de, yapılan deneylerde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görölmektedir.



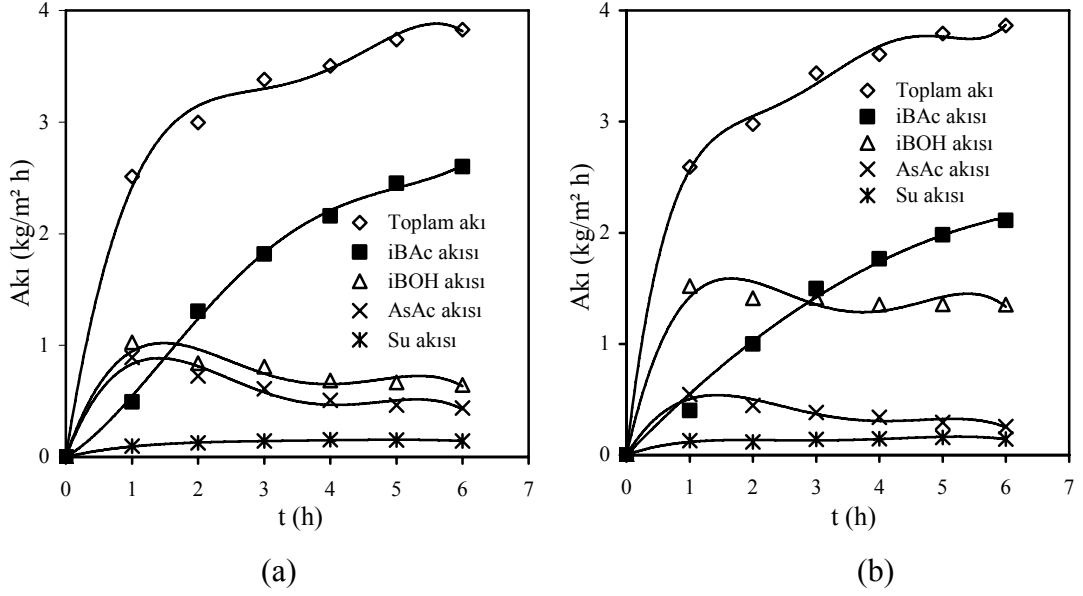
Şekil 5.62 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: ($C=16.67$ g/L), a) $T=60^{\circ}\text{C}$, b) $T=70^{\circ}\text{C}$.

M oranı arttıkça hem PVMR hem de SBR için dönüşümler artmıştır. PVMR’de elde edilen dönüşümler membrandan iBac ürünün seçici olarak uzaklaştırılması sayesinde SBR’de elde edilen dönüşümlerden daha yüksek çıkmıştır. PVMR performansı üzerinde M oranının etkisi sıcaklığın ardından ikinci sıradadır. Bu durum farklı M oranı ve sıcaklıklardaki dönüşüm grafiklerinden de görölmektedir. Daha yüksek sıcaklıkta (Şekil 5.62 (b)) farklı M oranlarında yapılan deneylerde elde edilen dönüşümler daha düşük sıcaklıkta yapılan deneylerdekine kıyasla (Şekil 5.62 (a)) daha yüksek oranda artış göstermiştir.



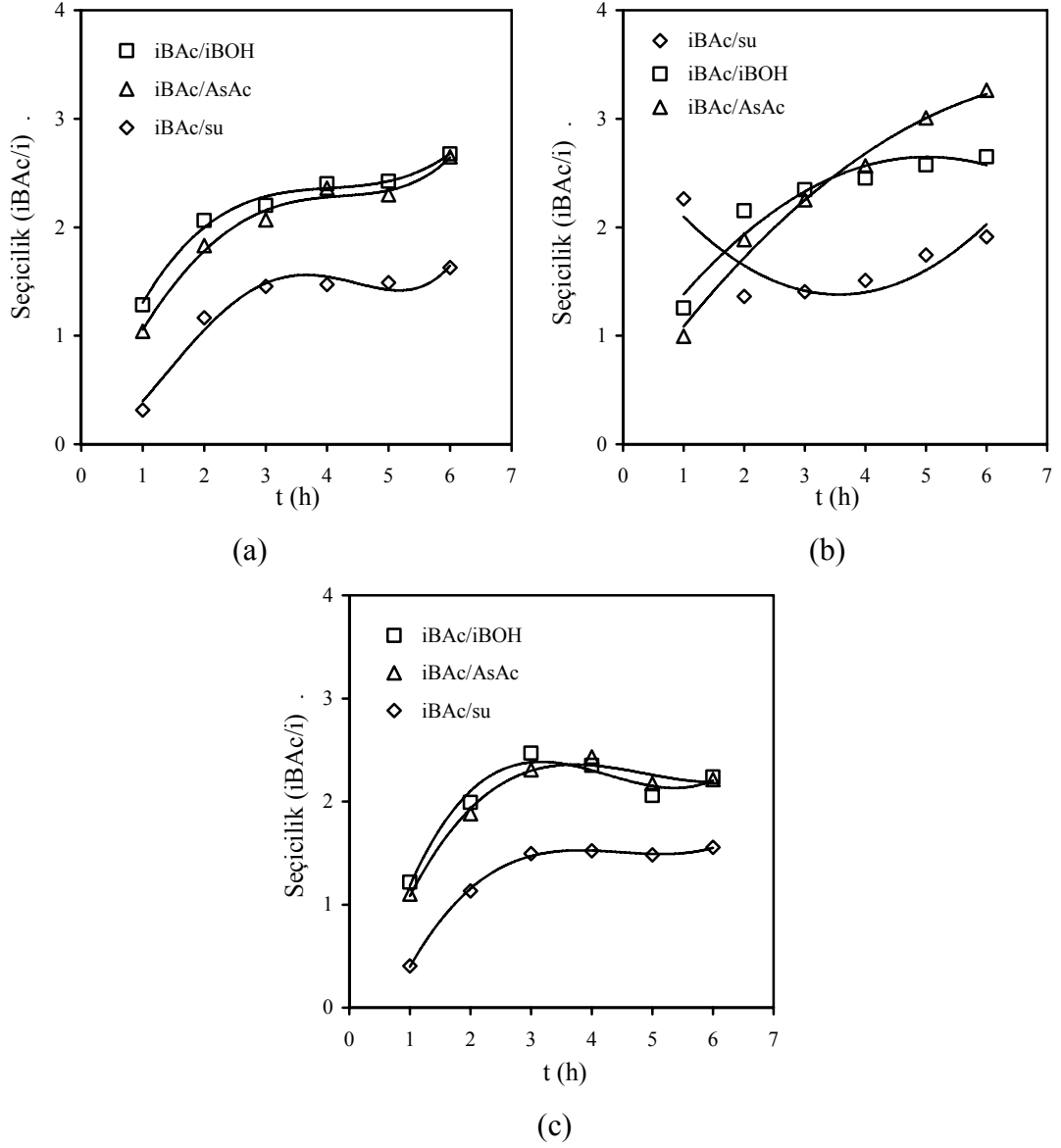
Şekil 5.63 Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=60^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$.

Şekil 5.63-64’te, 60 ve 70°C ’de farklı M oranları için PVMR’de elde edilen toplam ve bileşenlerin kısmi akıları verilmiştir. Her iki sıcaklıkta da M oranı ($n_{\text{iBOH}}/n_{\text{AsAc}}$) arttıkça doğal olarak iBOH akısı artmış, bununla birlikte reaksiyon süresi ilerledikçe dönüşümün artması sebebiyle iBAc kısmi akısı en yüksek olmuştur. Kısmi akıların sıralanışı genel olarak $J_{\text{iBAc}} > J_{\text{iBOH}} > J_{\text{AsAc}} > J_{\text{su}}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Farklı M oranları söz konusu olduğunda kısmi akıların sıralanışını, besleme kompozisyonun farklılaşması sebebiyle, değişen M oranı yüksek oranda etkilemektedir.

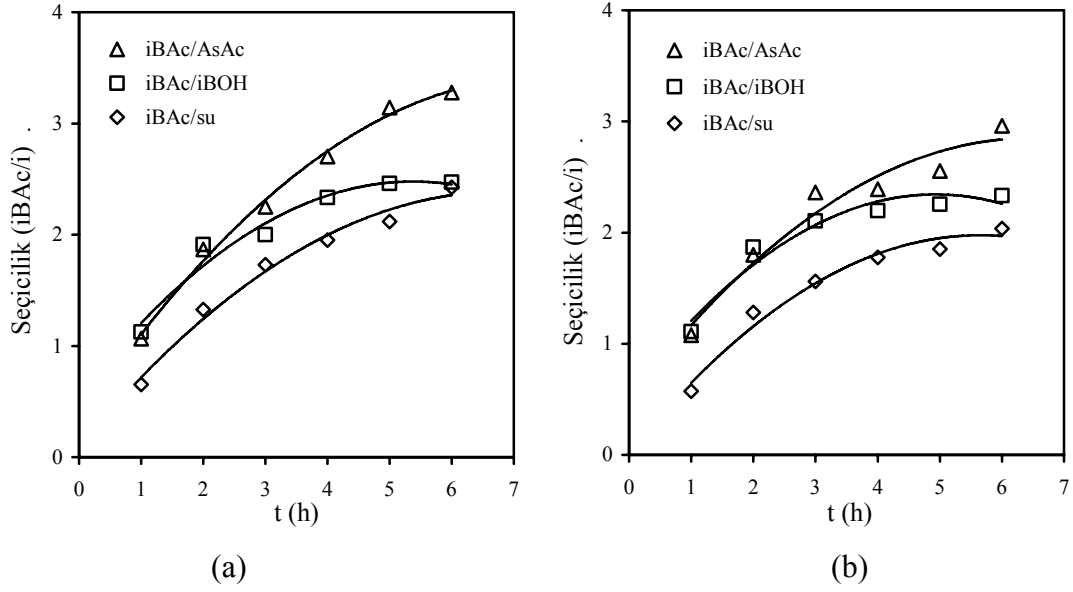


Şekil 5.64 Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=70^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=2:1$.

Şekil 5.65-66’da, 60 ve 70°C ’de farklı M oranları için Amberlyst 15 katalizörü varlığında PVMR deneysel sonuçlarıyla hesaplanan iBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçicilikleri verilmiştir.

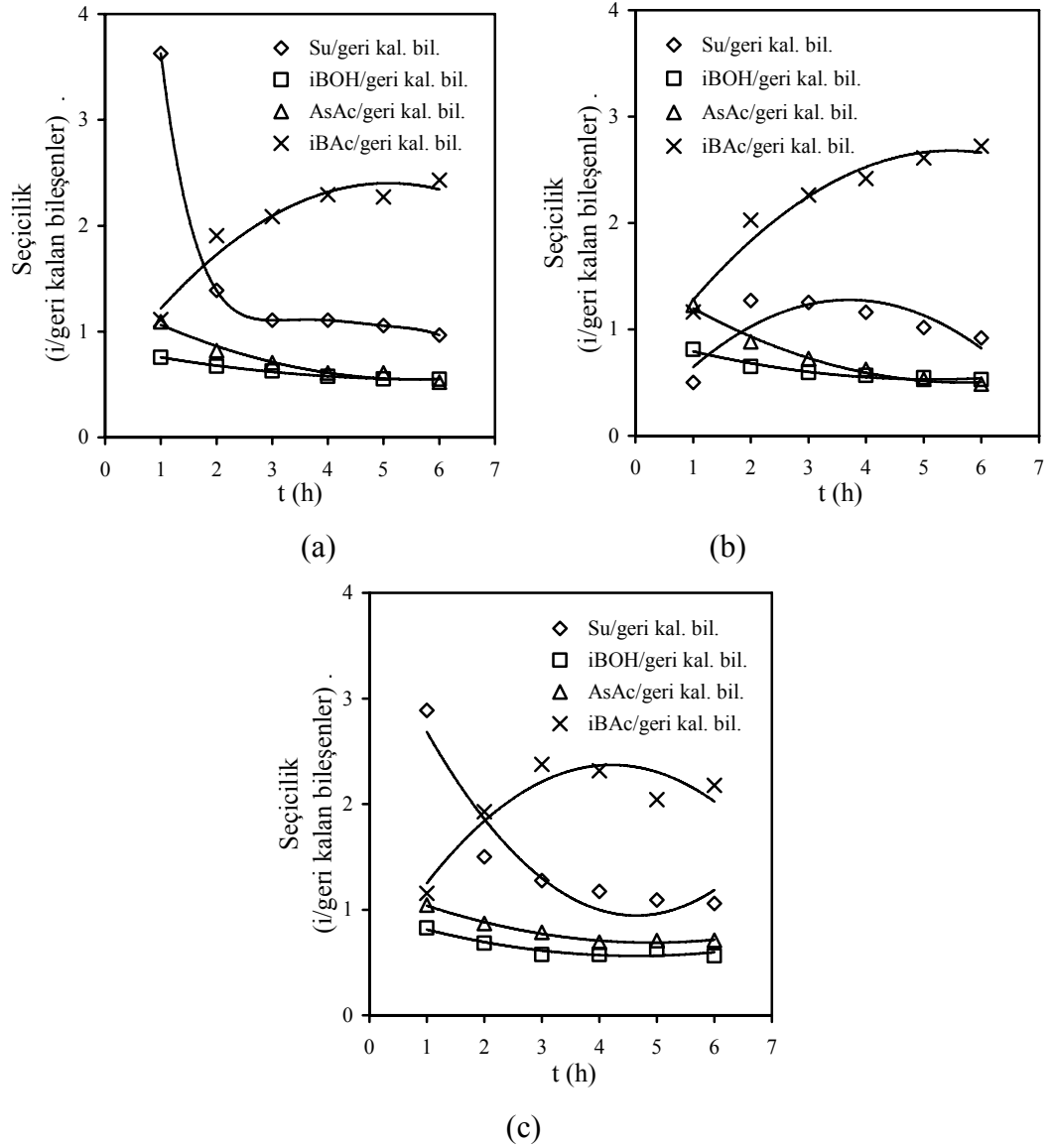


Şekil 5.65 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

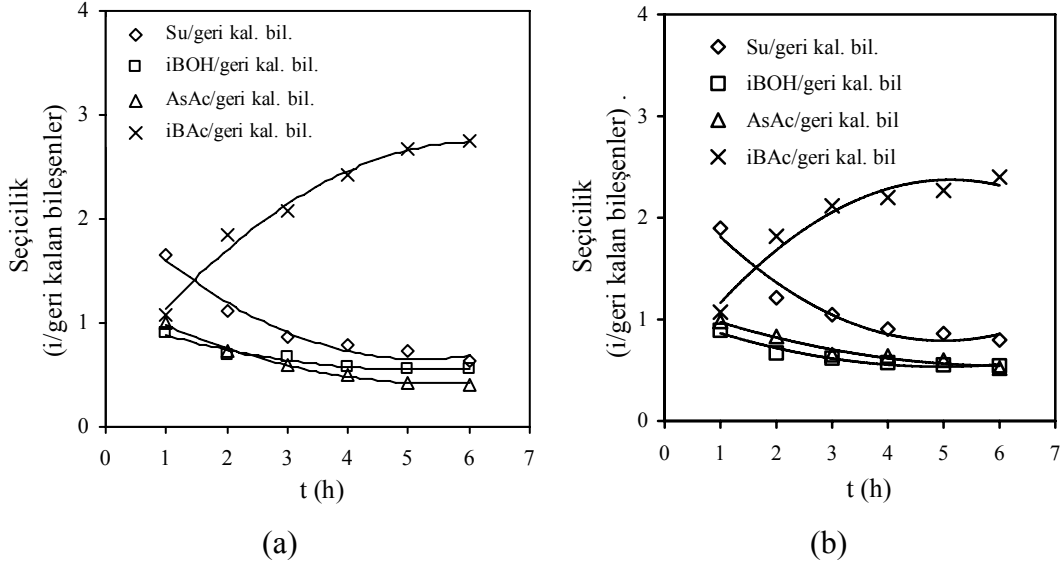


Şekil 5.66 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

Genel olarak her iki sıcaklık için de çalışılan tüm M oranlarında iBac’ın suya karşı seçiciliği en düşük çıkmıştır. Bu durum PDMS membranın görece de olsa iBac’e karşı suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. Dönüşümün daha yüksek olduğu 70°C’deki farklı M oranı deneylerinde iBac’ın AsAc’e karşı seçiciliği genel olarak en yüksek seçicilikken, 60°C’de yapılan deneylerde iBac/iBOH ve iBac/AsAc seçicilikleri arasında bir yarışma vardır. Daha yüksek M oranlarına göre az dönüşümün olduğu M=1:1 oranında iBac/iBOH seçiciliği en yüksek seçicilik olmuştur. Daha yüksek dönüşümlü deneylerde ve M oranı arttıkça PDMS membranın iBac’e karşı en az AsAc’i geçirdiğini söyleyebiliriz. PVMR’de gerçekleşen reaksiyonun farklı dönüşüm noktalarında gözlenen bu durumun nedenleri beslemenin kompozisyon durumu ve bileşen molekülleri arasındaki boyut farklılıklarıdır.



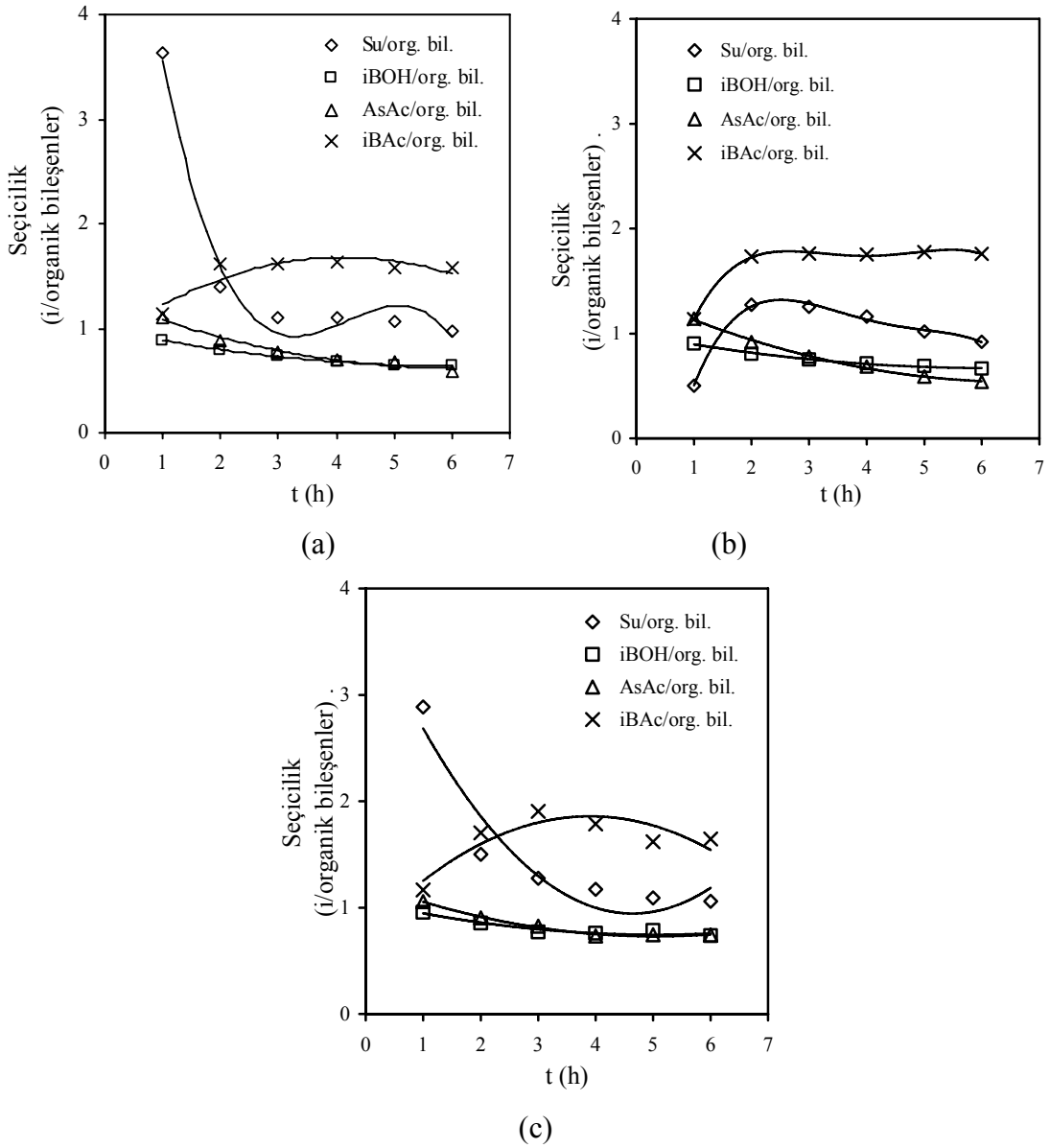
Şekil 5.67 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.



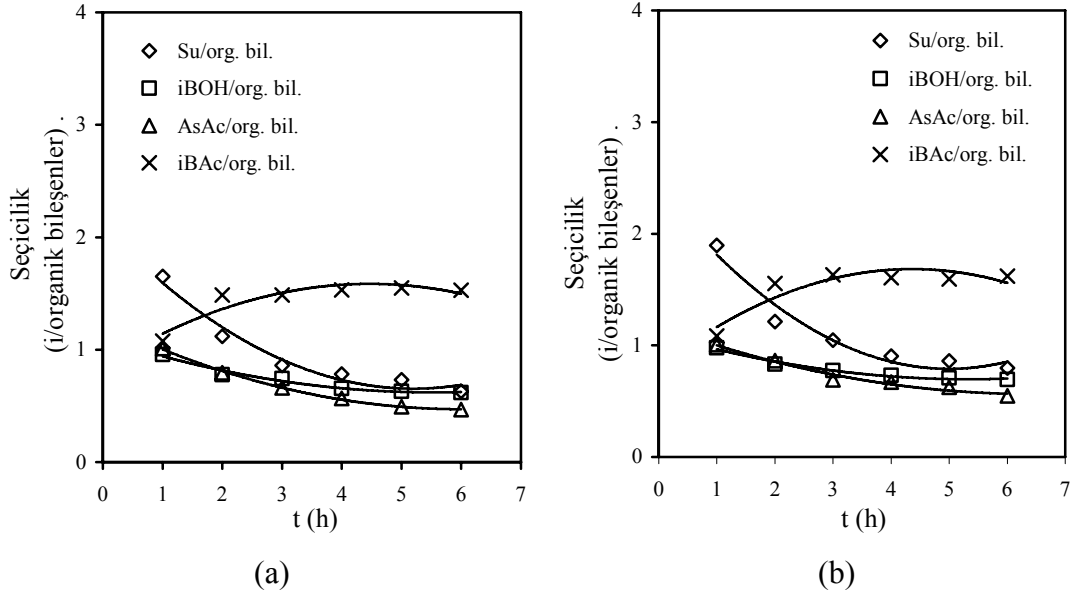
Şekil 5.68 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

Şekil 5.67-70’de, 60 ve 70°C’de farklı M oranlarında (M=1:1, 1.5:1 ve 2:1) Amberlyst 15 katalizörü varlığında PVMR deneysel sonuçlarıyla hesaplanan her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı ve her bir bileşenin organik bileşenler toplamına karşı seçicilikleri verilmektedir. Bütün M oranlarında ve sıcaklıklarda genel olarak membran seçici bileşen olan iBAc’ın seçiciliğinin en yüksek olduğu ve su seçiciliğinin ikinci en yüksek seçicilik olduğu görülmüştür. İBOH seçiciliği ise dönüşüme bağlı olarak değişkenlik göstermiş, dönüşüm arttıkça hafif olarak düşmüştür. Dönüşümün daha çok arttığı daha yüksek sıcaklıkta iBAc’ın membran üzerindeki plastikleştirici etkisiyle genişleyen membran yapısında büyük molekül boyutu sayesinde daha çok yer kaplayarak seçiciliğini bir miktar arttırabilmiştir. AsAc seçiciliği ile karşılaştırma yapacak olursak iBOH seçiciliği AsAc seçiciliği ile dönüşüme bağlı olarak seçicilik sıralamasında yer değişikliği yapmış; reaksiyon dönüşümü arttıkça (reaksiyon ilerledikçe) AsAc seçiciliğinde daha fazla düşüş gözlenerek AsAc seçiciliği son sırada yer almıştır. Ayrıca yüksek M oranlarında dönüşüm arttıkça (reaksiyon ilerledikçe) AsAc seçiciliğinde görülen düşüş iBOH yoğun besleme ortamına bağlı olarak ivme kaybetmiştir. iBOH yoğun ortamda büyük moleküllü iBOH bütün reaksiyon süresince PDMS membranın serbest hacimlerini daha çok kaplayarak AsAc moleküllerinin membrandan geçişini reaksiyonun en başından

beri engellemiş rahat hareket edemeyen AsAc moleküllerinin membrandan geçişi bütün reaksiyon süresi boyunca daha az değişmiştir.



Şekil 5.69 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

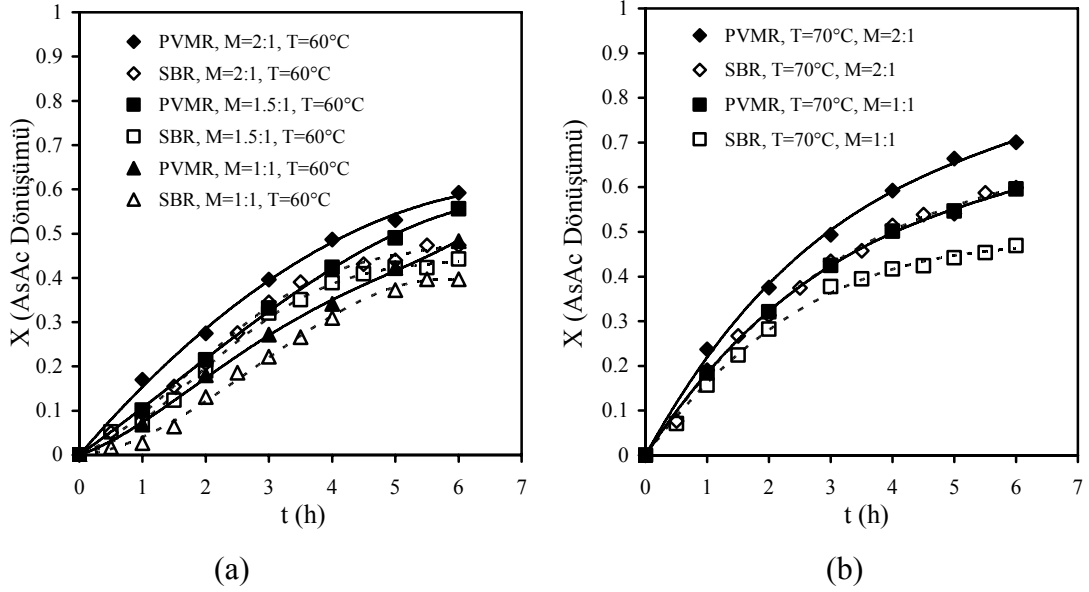


Şekil 5.70 Amberlyst 15 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

5.3.3 Amberlyst 35 katalizörü ile yapılan deneyler

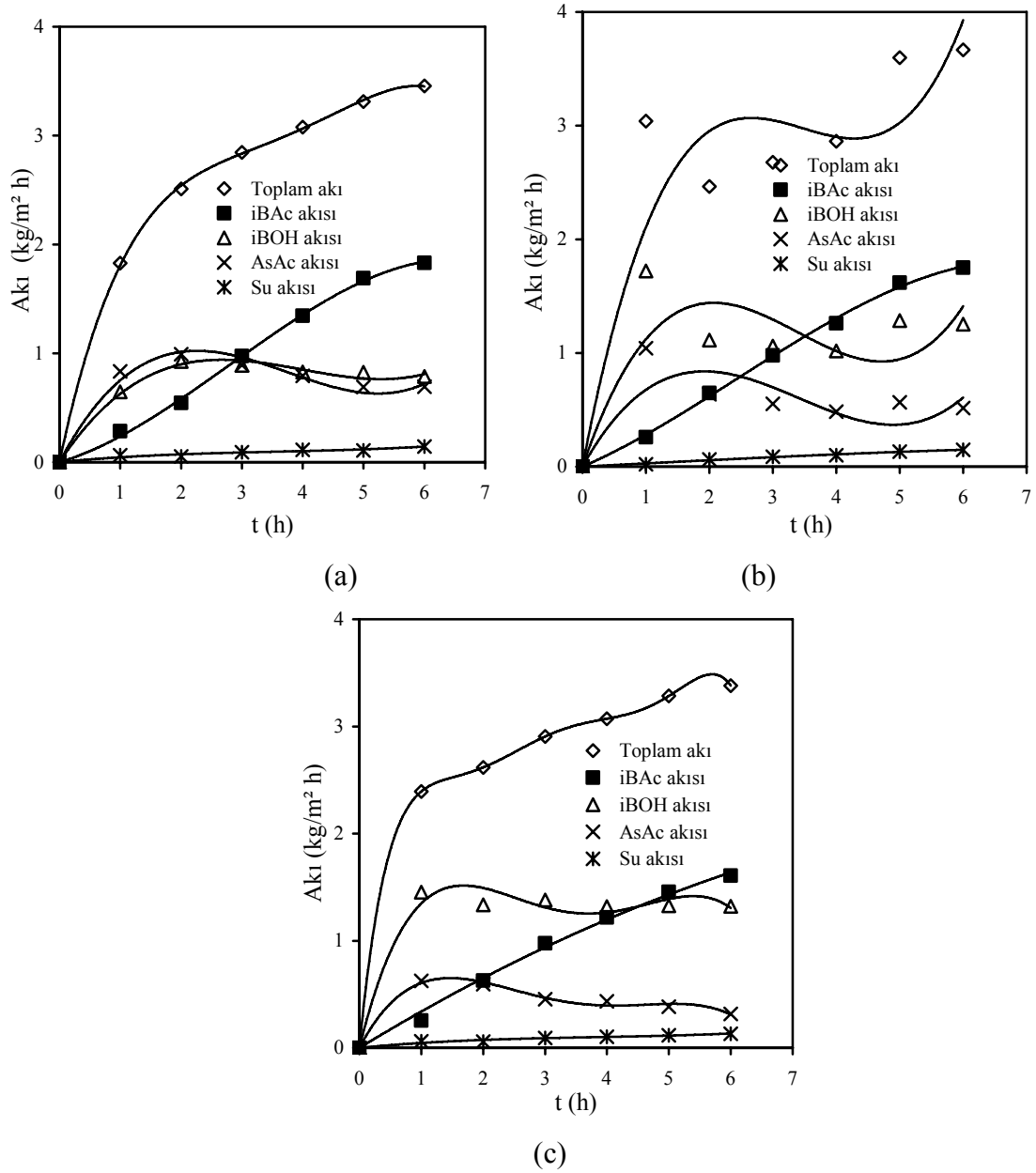
Amberlyst 35 katalizörü ile 60°C ve 70°C’de, C=16.67 g/L katalizör derişiminde, değişik başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (60°C için M=1:1, 1.5:1 ve 2:1; 70°C için M=1:1 ve 2:1), PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.71’de, yapılan deneylerde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler basit kesikli membransız reaktöre göre daha yüksektir. Bu, oluşan izobutil asetatın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.

Başlangıç alkol/karboksilik asit oranının artmasıyla dönüşüm artmıştır. Bunun sebebi, reaksiyon ortamında reaktanlardan izobutanolun aşırısının bulunmasıdır. Reaktanlardan bir tanesinin reaksiyon ortamında fazla miktarda olması dengeyi ürünler lehine kaydırıp diğer reaktanla temas etme olasılığını arttırarak ürünlerin üretimi için seçimliliği arttırdığından dönüşümü arttırmaktadır [46].



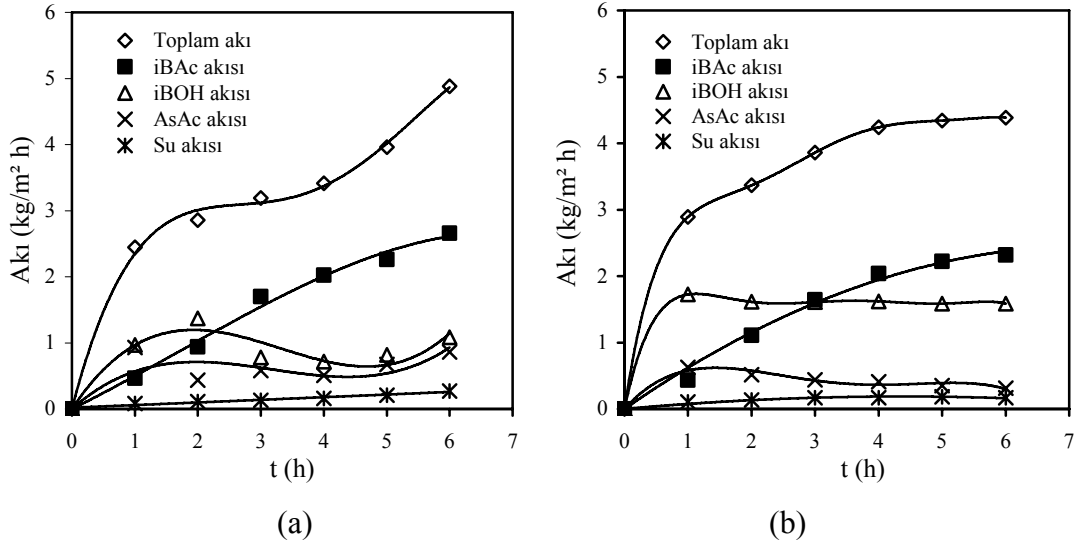
Şekil 5.71 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: ($C=16.67$ g/L), a) $T=60^\circ\text{C}$, b) $T=70^\circ\text{C}$.

Şekil 5.72-73’de Amberlyst 35 katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde çeşitli başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında ($M=1:1$ ve $2:1$), yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Kısmi akılarda ise M arttıkça aşırı reaktanın (izobutanol) organik bir bileşen olarak PDMS membrandan geçişi beslemedeki miktarının artmasından dolayı artmıştır. Ancak, iBac kısmi akısı reaksiyon sürecinde üretildikçe artarak en yüksek kısmi akı olmuştur.



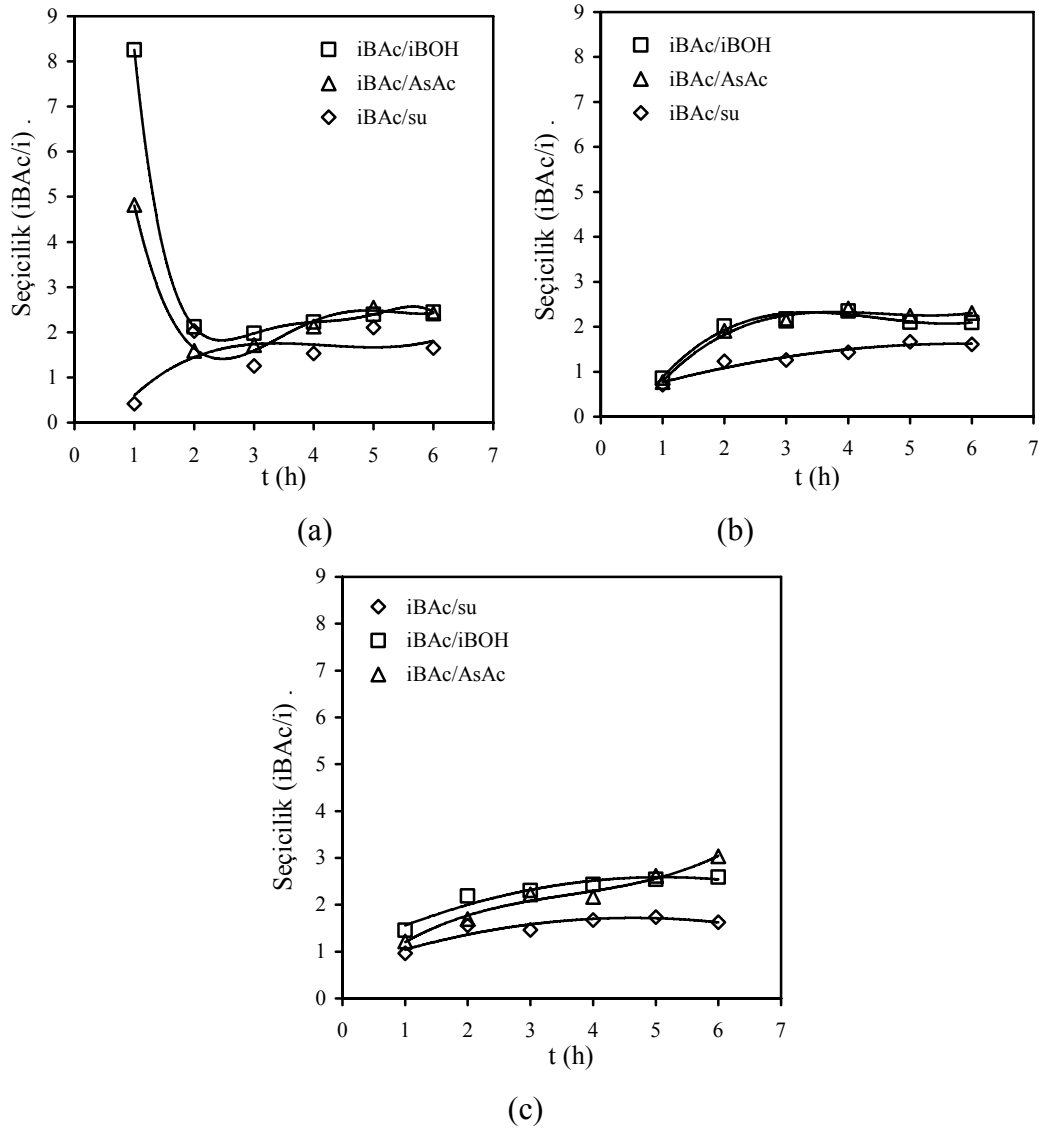
Şekil 5.72 Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=60^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$.

Şekil 5.72 ve 5.73’den de görüldüğü gibi M oranı arttıkça aşırı reaktan olan iBOH akıları, beslemedeki iBOH miktarının yüksek olmasından ötürü artmıştır. iBac akıları ise reaktör hacminin sabit olmasından ötürü M oranı arttıkça daha az miktarda üretilmiş ve bu akılara da aynı şekilde yansiyarak M oranı arttıkça iBac akıları hafifçe azalmıştır.



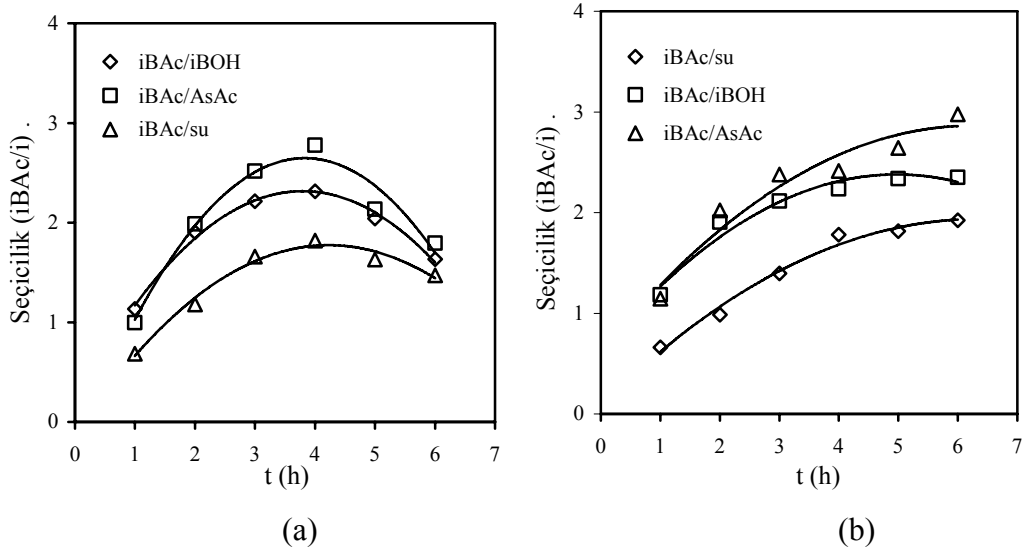
Şekil 5.73 Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=70^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=2:1$.

Şekil 5.74-75’de, 60 ve 70°C ’de farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında Amberlyst 35 katalizörü varlığında PVMR’de elde edilen iBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçicilikleri verilmiştir. İBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine baktığımızda genelde iBac’ın iBOH’e karşı seçiciliğinin, $T=70^{\circ}\text{C}$, $M=2:1$ oranı hariç bütün sıcaklık ve M oranları için, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBac’ın suya karşı seçiciliğinin ise tüm sıcaklık ve M oranları için diğer bileşenlerinkine göre en az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu M oranları için PDMS membranın ayırmada iBac’a karşı en az iBOH’u; görelî de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. İBac’a karşı AsAc seçiciliği ise dönüşüm arttıkça zaman ($T=70^{\circ}\text{C}$, $M=2:1$ oranında olduğu gibi) iBac/iBOH seçiciliğini geçmektedir. Başka bir deyişle PDMS membran iBac’a karşı en az iBOH’u geçirirken dönüşüm arttıkça iBac’a karşı AsAc’i daha az geçirmeye başlamıştır. Bu durumun nedeni, dönüşüm arttıkça daha çok üretilen membran seçici bileşen iBac artışına bağlı olarak plastikleştirici etki sebebiyle diğer bileşenlerin geçişlerinin artması ancak iBOH yoğun kompozisyonda (M oranı artıyor) AsAc’in boyut farkının kendisi için dezavantaj olmasıdır.



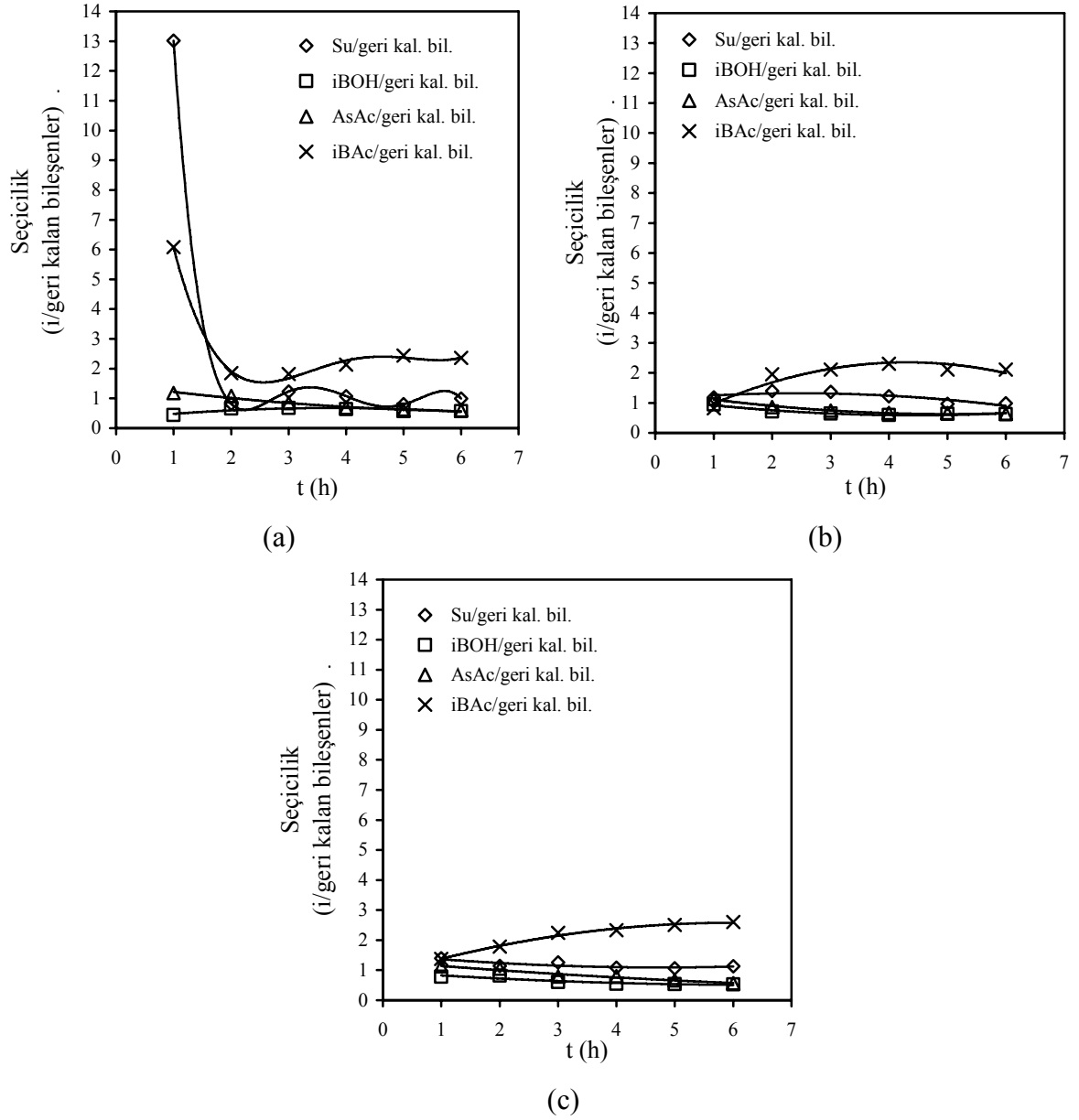
Şekil 5.74 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

İzobutil asetatın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.74 ve 5.75) baktığımızda ise iBac’ın AsAc’e karşı seçiciliğinin, bütün M oranları için, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBac’ın suya karşı seçiciliğinin M=1.5:1 ve M=2:1 için diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu M oranları için PDMS membranın ayırmada izobutil asetata karşı en az asetik asiti; görelide olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir.

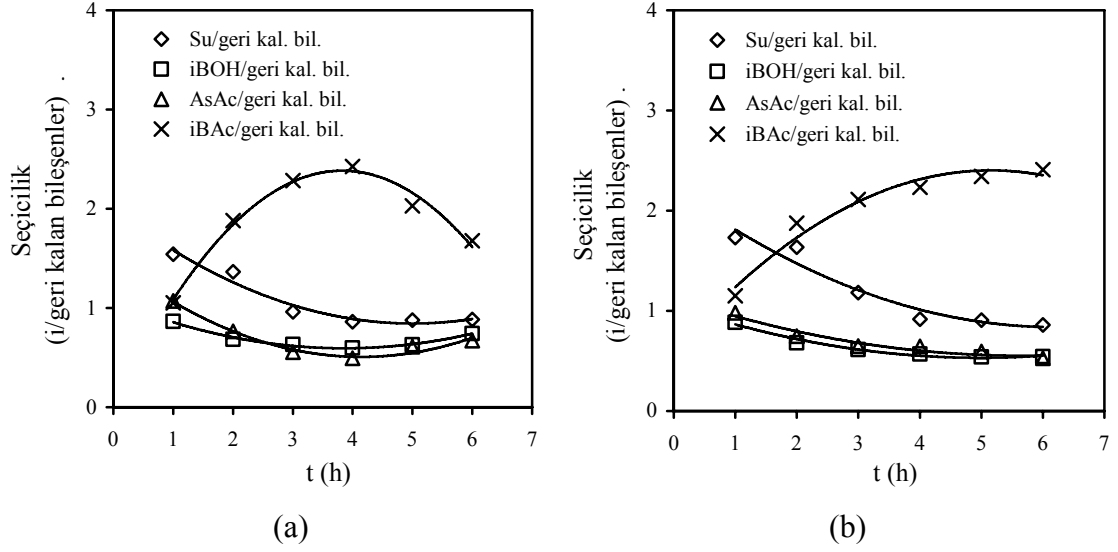


Şekil 5.75 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

Şekil 5.76-79 arasında, 60 ve 70°C’de farklı M oranlarında (M=1:1, 1.5:1 ve 2:1) yapılan PVMR deneyleri için hesaplanan her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı ve her bir bileşenin organik bileşenler toplamına karşı seçicilikleri görülmektedir. Bu seçiciliklerde de daha önceki bölümlerde verilmiş olan katalizörlü deney sonuçlarında olduğu gibi esterleşme reaksiyonu sonucu üretilen, membran seçici bileşen olan iBac seçiciliği hep en yüksektir. PVMR prosesinin kararsız olduğu ilk saat datasında diğer katalizörlerle yapılan deneylerde de zaman zaman su seçiciliğinde büyük değerler gözlenmiştir. Bu durumun nedeni ilk saatte PVMR prosesinin kararsız halde olması ve özellikle suyun çok küçük olan molekül boyutudur.

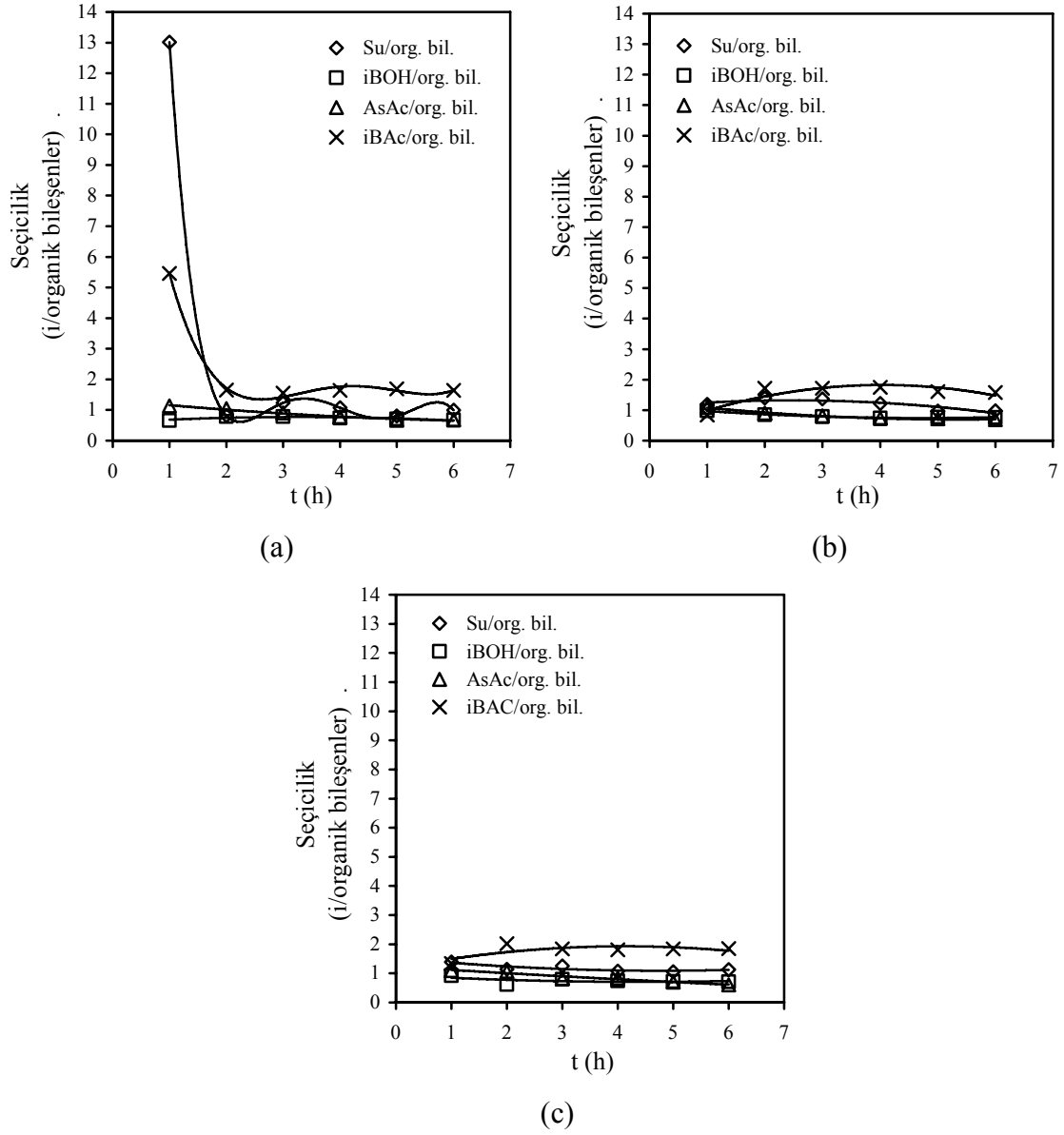


Şekil 5.76 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

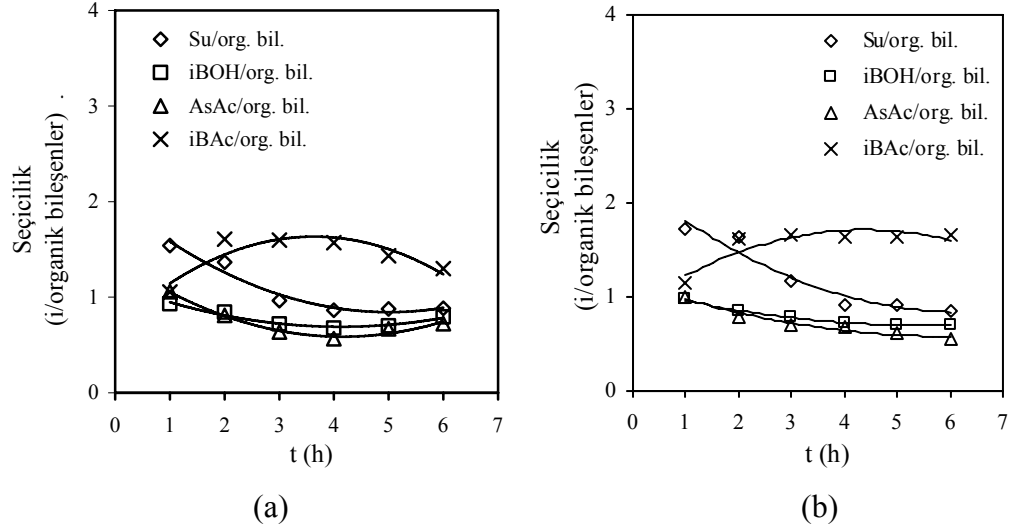


Şekil 5.77 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

Şekil 5.76-79 arasında verilmiş olan seçicilik grafiklerinde genel olarak su seçiciliği iBac seçiciliğinin ardından ikinci sırada; AsAc seçiciliği ise dönüşüm artışına bağlı olarak iBOH seçiciliği ile yer değiştirerek daha yüksek dönüşüm oranlarında sonuncu sırada yer aldığı görülmüştür. Bu durumun nedenleri besleme kompozisyonu, iBac’ın plastikleştirici etkisi ve bileşenler arasındaki boyut farklılığıdır.



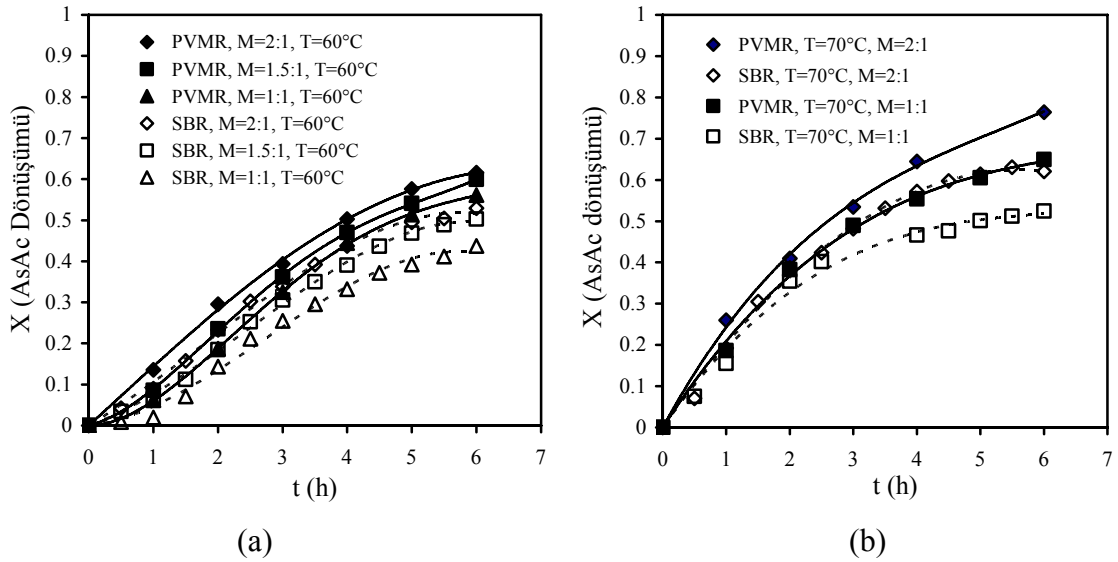
Şekil 5.78 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.



Şekil 5.79 Amberlyst 35 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

5.3.4 Amberlite IR-120 katalizörü ile yapılan deneyler

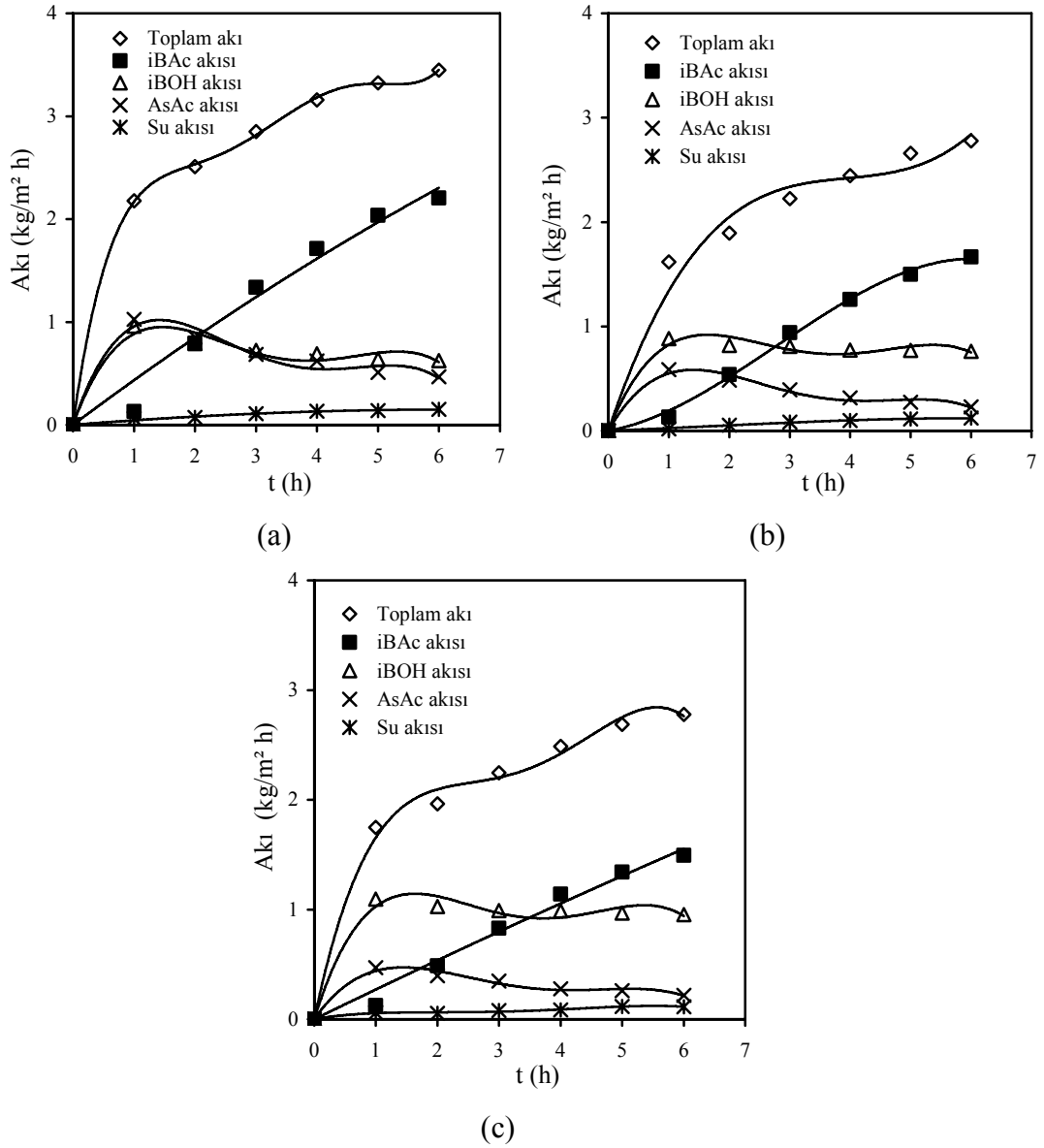
Amberlite IR-120 katalizörü ile 60 ve 70°C’de, C=16.67 g/L katalizör derişiminde, değişik başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (60 °C için M=1:1, 1.5:1 ve 2:1; 70°C için M=1:1 ve 2:1), PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır.



Şekil 5.80 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (C=16.67 g/L), a) T=60°C, b) T=70°C.

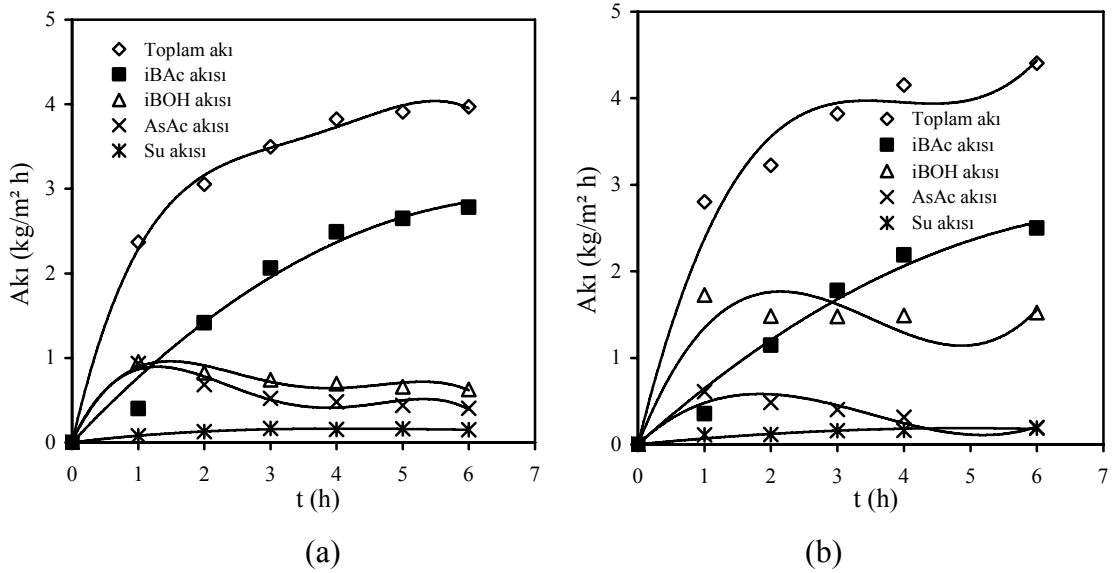
Şekil 5.80’de, membran reaktör ve membransız reaktör de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Başlangıç

alkol/karboksilik asit oranının arttıkça reaksiyon ortamında reaktanlardan izobutanolun aşırısının bulunması sebebiyle dönüşüm artmıştır. 70°C, M=2:1 PVMR deneyinde, SBR deneyinde elde edilen dönüşüm değerinden oldukça üstün bir şekilde, %80'e yakın bir dönüşümle esterleşme reaksiyonu gerçekleşmiştir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler SBR'e göre daha yüksektir. Bu, oluşan iBAc'ın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.



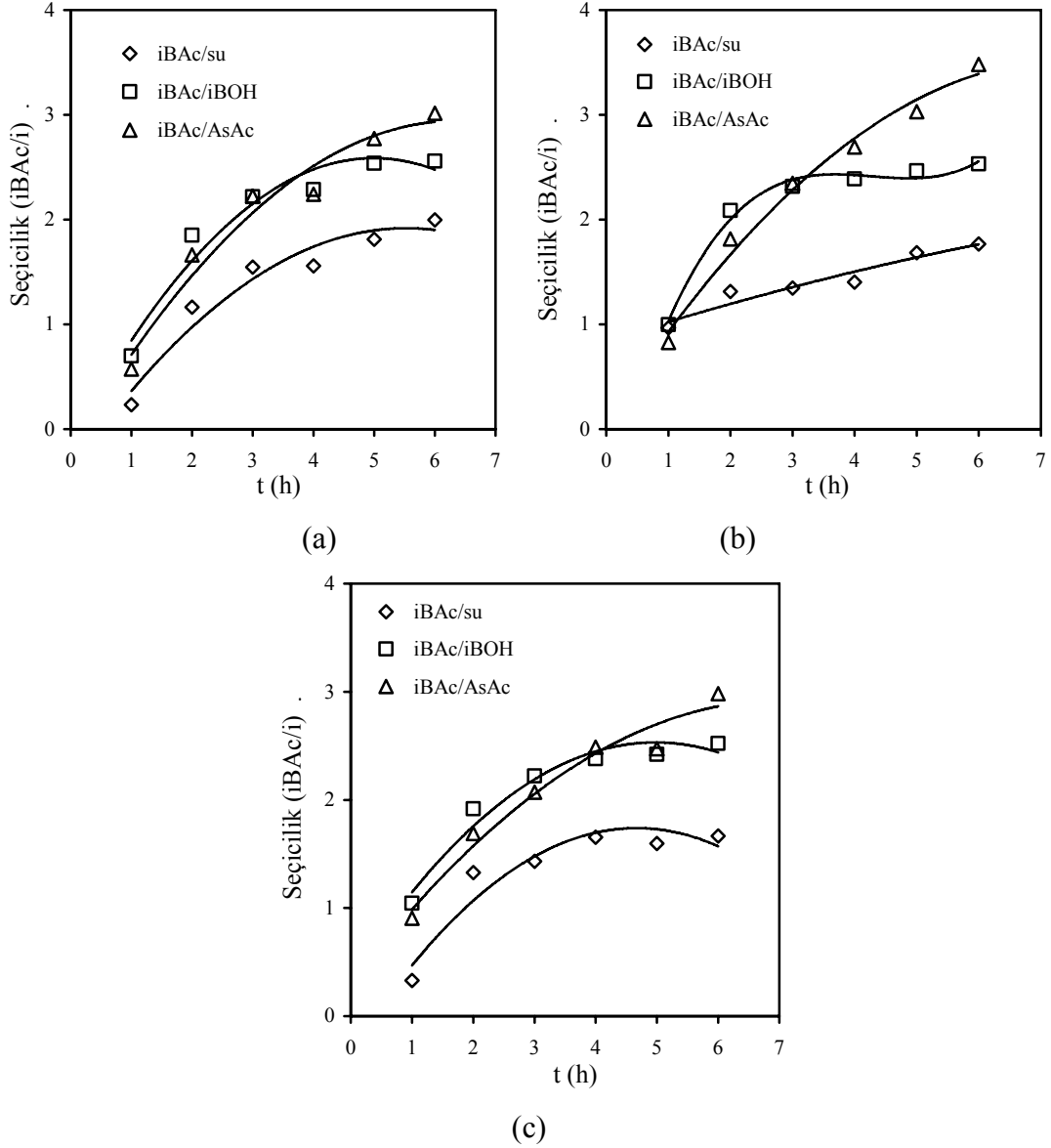
Şekil 5.81 Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1,.

Şekil 5.81 ve 5.82’de Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de 60 ve 70°C’de, çeşitli başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (M=1:1, 1.5:1 ve 2:1), yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. M oranı arttıkça akılarda ve dolayısıyla kısmi akılarda düşüş gözlenmektedir. Bunun nedeni kesikli bir reaktörde çalışılmasından kaynaklanan sabit bir besleme hacminde reaktanlardan birinin aşırı miktarı kullanıldığı zaman reaksiyon stokiyometrisi sonucu reaksiyonla üretilen iBac miktarının düşmesi ve dolayısıyla membrandan iBac’ın ve iBac’ın plastikleştirici etkisi sayesinde geçebilen diğer bileşenlerin de geçişinin azalmasıdır. iBac kısmi akısı reaksiyon sürecinde üretildikçe artarak en yüksek kısmi akı olabilmektedir. iBOH kısmi akıları da M oranı arttıkça beslemede derişimi arttığından dolayı artmıştır.



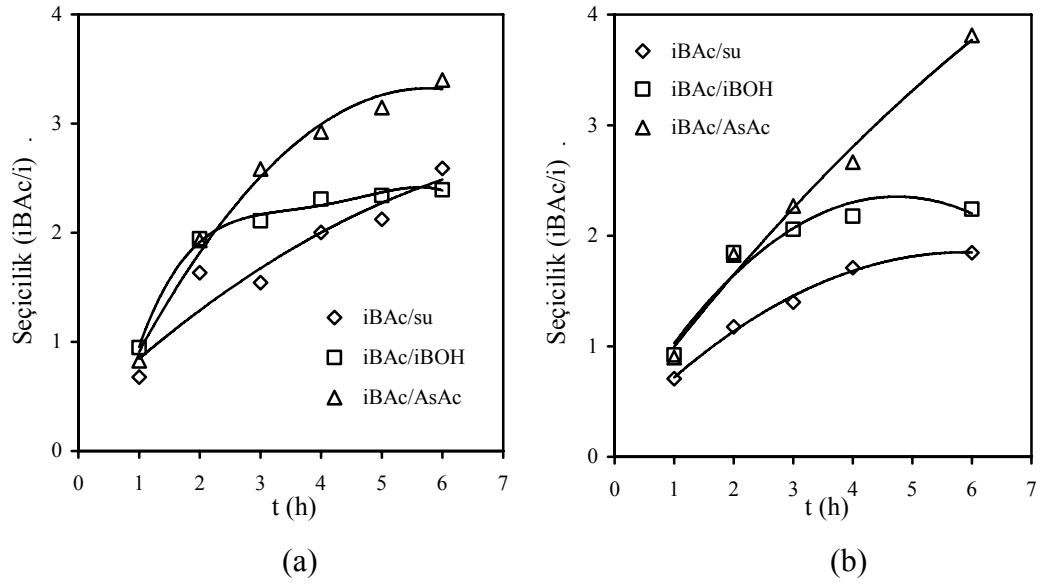
Şekil 5.82 Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

Şekil 5.83-88 arasında farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında, değişik sıcaklıklar için iBac’ın tek tek diğer bileşenlere, her bir bileşenin toplam geri kalan bileşenlere ve son olarak toplam organik bileşenlere karşı seçicilikleri görülmektedir.



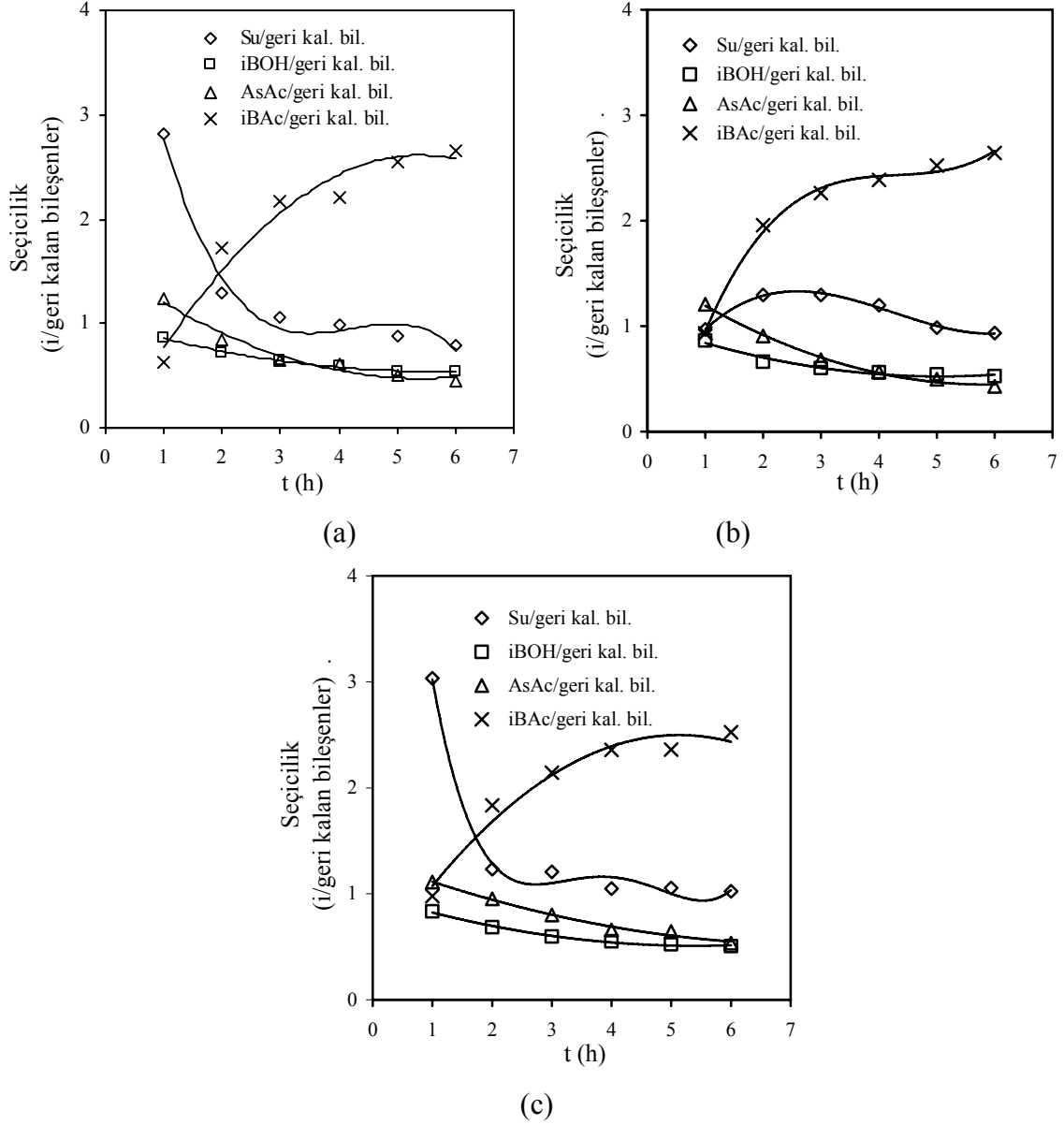
Şekil 5.83 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=60^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$.

iBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.83-84) baktığımızda genel olarak iBac’ın AsAc’e karşı seçiciliğinin, her iki sıcaklıkta da bütün M oranları için, özellikle ilerleyen reaksiyon sürelerinde (dönüşüm arttıkça) diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBac’ın suya karşı seçiciliğinin ise için diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, PDMS membranın ayırmada izobutil asetata karşı en az asetik asiti; görelî de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir.

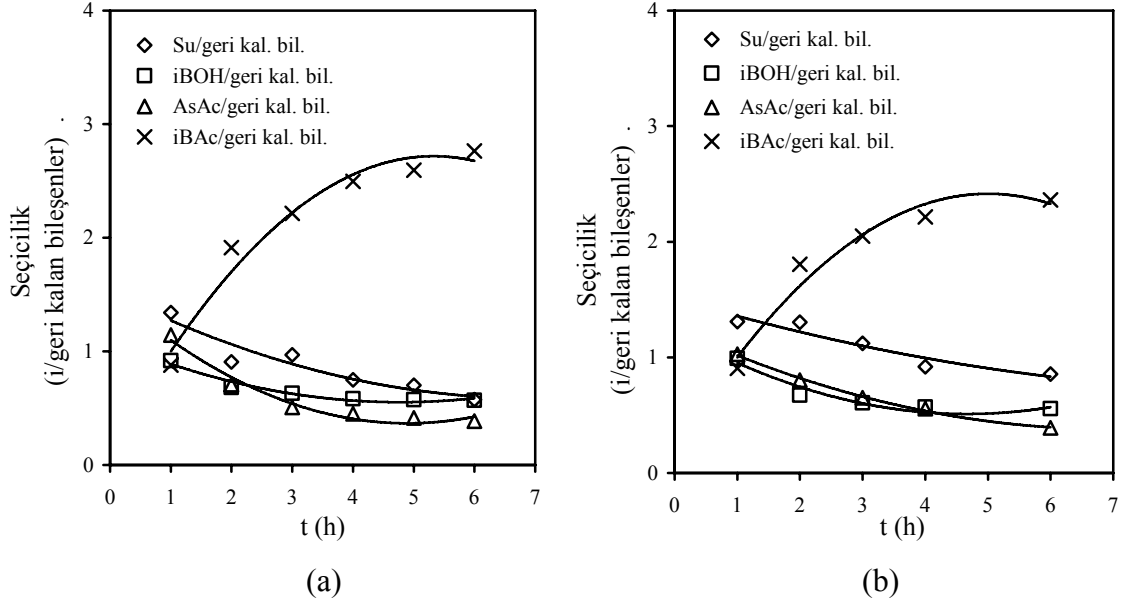


Şekil 5.84 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

Her bir bileşenin toplam geri kalan bileşenlere ve toplam organik bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.85-88) baktığımızda ise her iki sıcaklıkta da tüm M oranları için membran seçici bileşen olan iBac’ın seçiciliğinin en yüksek; su seçiciliğinin iBac seçiciliğinin ardından ikinci sırada; AsAc seçiciliğinin ise dönüşüm artışına bağlı olarak iBOH seçiciliği ile yer değiştirerek daha yüksek dönüşüm oranlarında sonuncu sırada yer aldığını görüyoruz. Bu durumun nedenleri arasında besleme kompozisyonu, iBac’ın plastikleştirici etkisi ve bileşenler arasındaki boyut farklılığı sayılabilir.

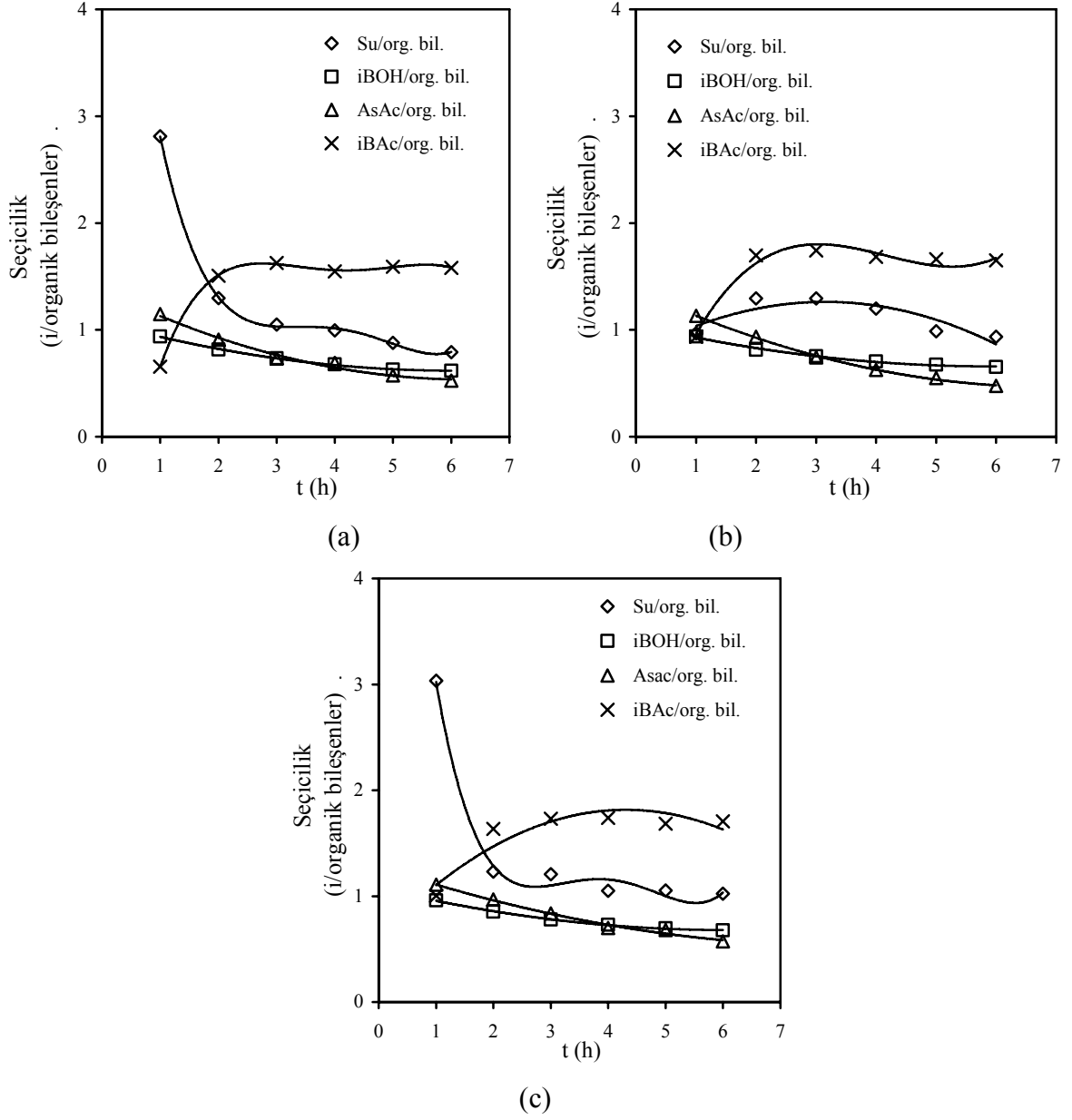


Şekil 5.85 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

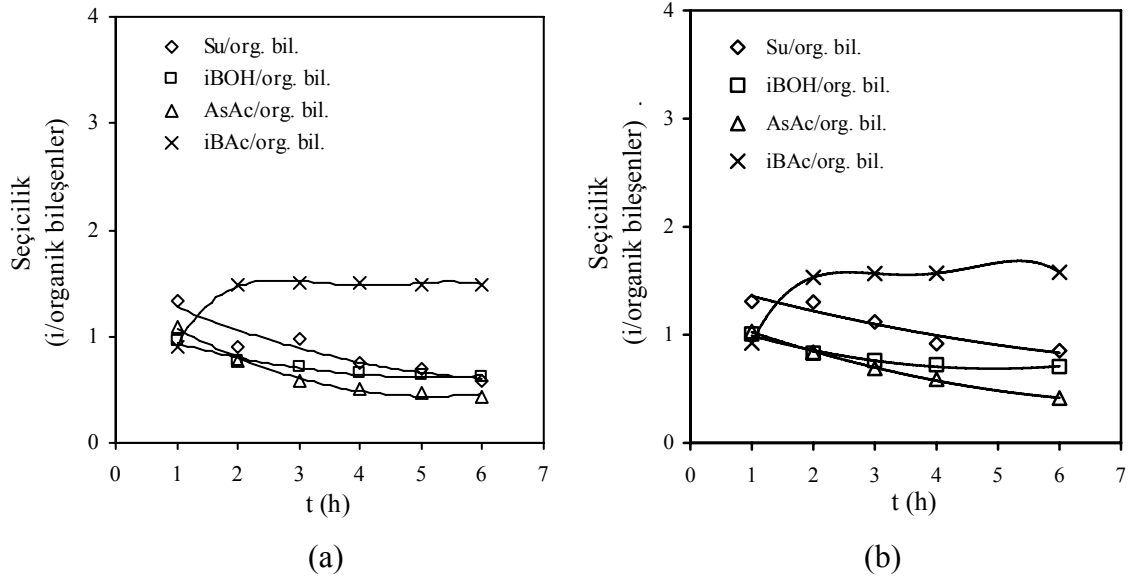


Şekil 5.86 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

İBOH ve AsAc seçiciliklerinde arasında da bir çekişme görülmektedir ve dönüşüm arttıkça (özellikle sıcaklık ve M oranı arttıkça) iBOH seçiciliği daha üstün hale gelmektedir. Bu durumun oluşmasında sıcaklık arttıkça genişleyen membran yapısının AsAc’den daha büyük molekül boyutlu iBOH ile şişerek AsAc’e daha az yer kalması pay sahibidir.



Şekil 5.87 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.



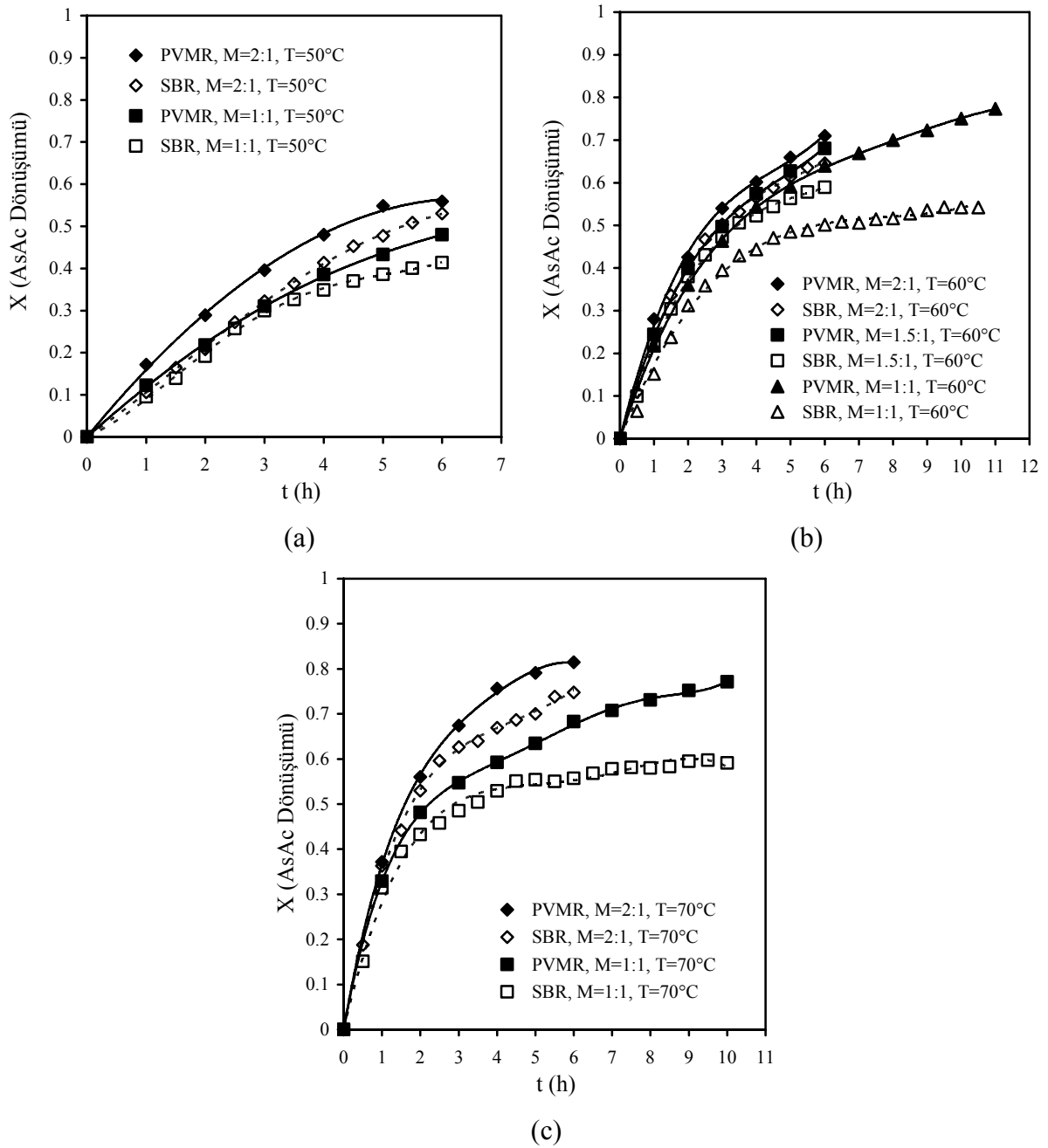
Şekil 5.88 Amberlite IR-120 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

5.3.5 Dowex 50W-X8 katalizörü ile yapılan deneyler

Dowex 50W-X8 katalizörü ile 50, 60 ve 70°C’de, eşit katalizör derişiminde (C=16.67 g/L), değişik başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (M=1:1, 1.5:1 ve 2:1), SBR ve PVMR deneyleri yapılmıştır [66], [67].

Şekil 5.89’da, membransız reaktör ve membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Başlangıç alkol/karboksilik asit oranının artmasıyla reaktanlardan birinin beslemede aşırı miktarda olması sebebiyle dengeyi ürünler lehine kaydırması sonucu ve ayrıca öteki reaktanla temas etme olasılığının artması sonucu dönüşüm artmıştır. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler oluşan iBAc’ın PDMS membrandan seçici olarak sürekli uzaklaştırılması sonucu dengenin ürünler lehine kaymasından dolayı membransız reaktöre göre daha yüksektir. Daha uzun reaksiyon sürelerinde reaksiyonun gidişatını gözlemlemek amacıyla PVMR ve SBR’de uzun süreli deneyler yapılmıştır. 70°C uzun deneyinde M=1:1 oranında PVMR dönüşümü on saatin sonunda, M=2:1 oranında altı saatlik deney süresinde elde edilen dönüşümün altında kalmıştır. M oranının artışı reaksiyonu hızlandırarak daha kısa sürede yüksek dönüşüm sağlamıştır. Ancak PVMR dönüşümü ile SBR dönüşümleri arasındaki fark M=2:1 oranında daha küçüktür. PDMS membran M=2:1 oranında beslemedeki aşırı iBOH’un etkisiyle ve M=1:1’e göre

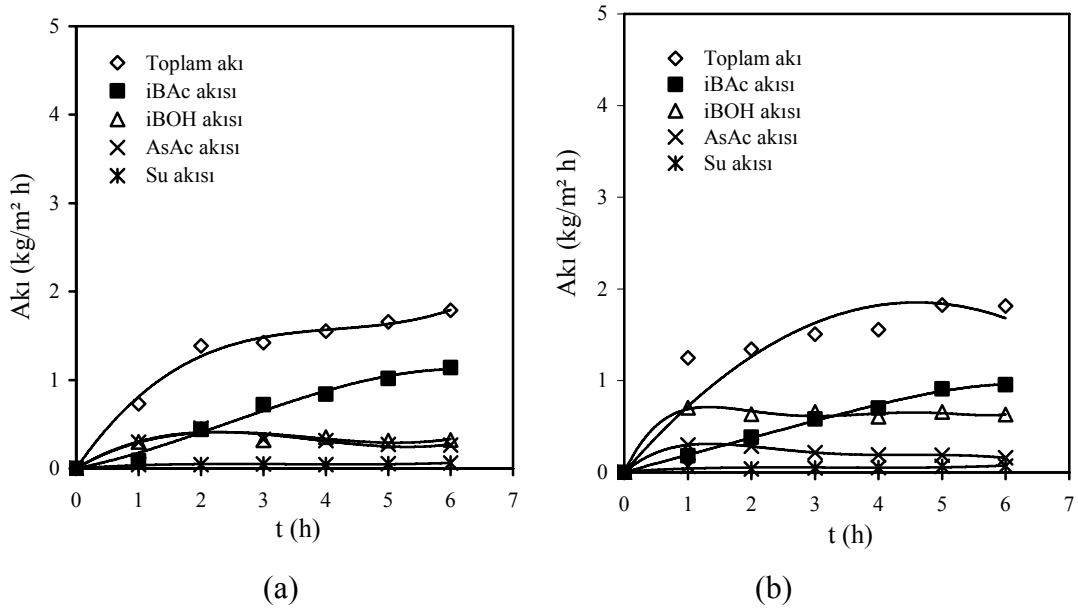
reaksiyonla daha az iBac oluşmasıyla ester ürünü daha az seçici olarak uzaklaştırabilmiştir. Bu da dönüşümdeki farkla kendini göstermiştir.



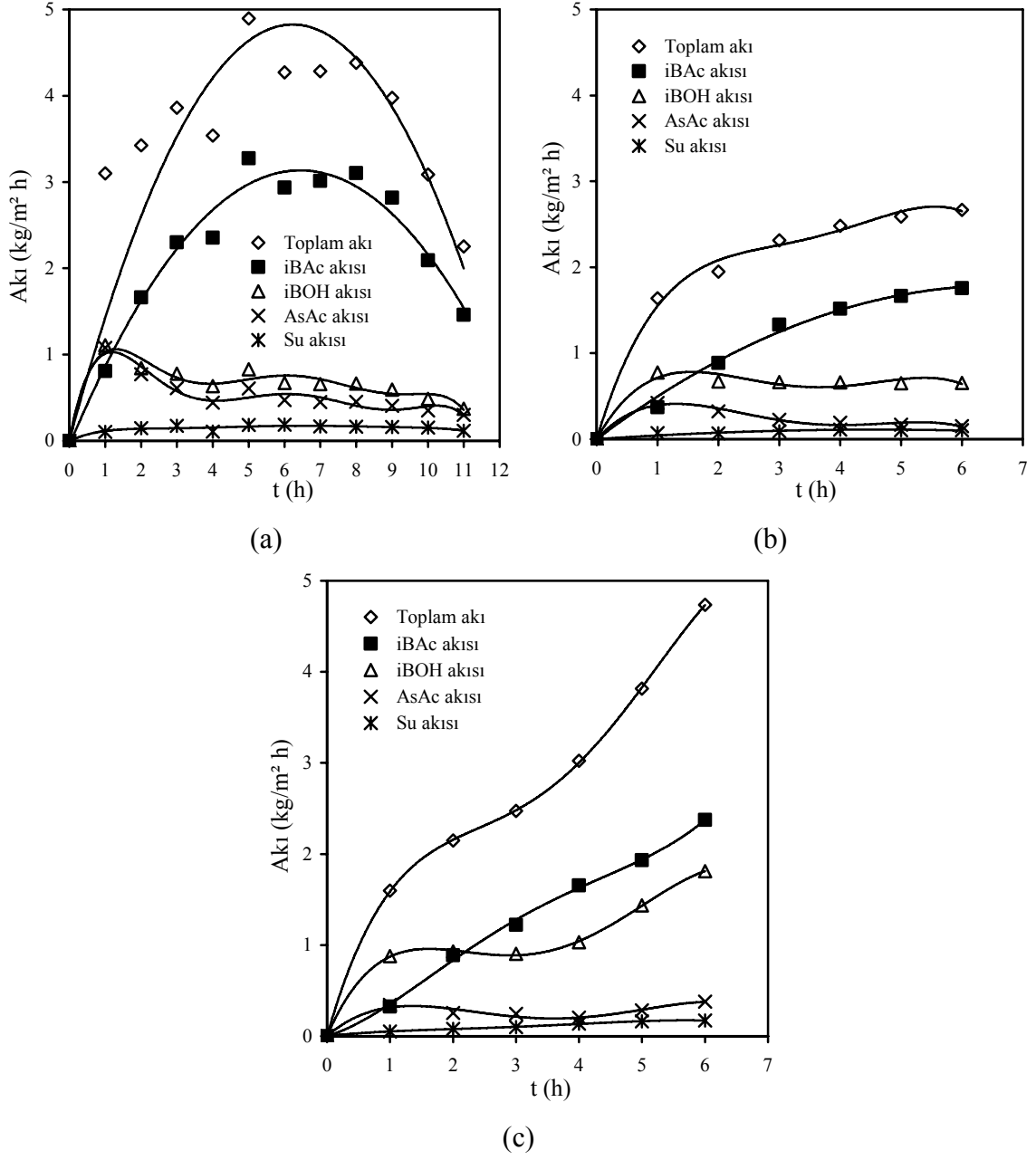
Şekil 5.89 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: ($C=16.67$ g/L), a) $T=50^{\circ}\text{C}$, b) $T=60^{\circ}\text{C}$, c) $T=70^{\circ}\text{C}$.

Şekil 5.90-92’de Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de çeşitli başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında, farklı sıcaklıklarda yapılan PVMR deneylerindeki

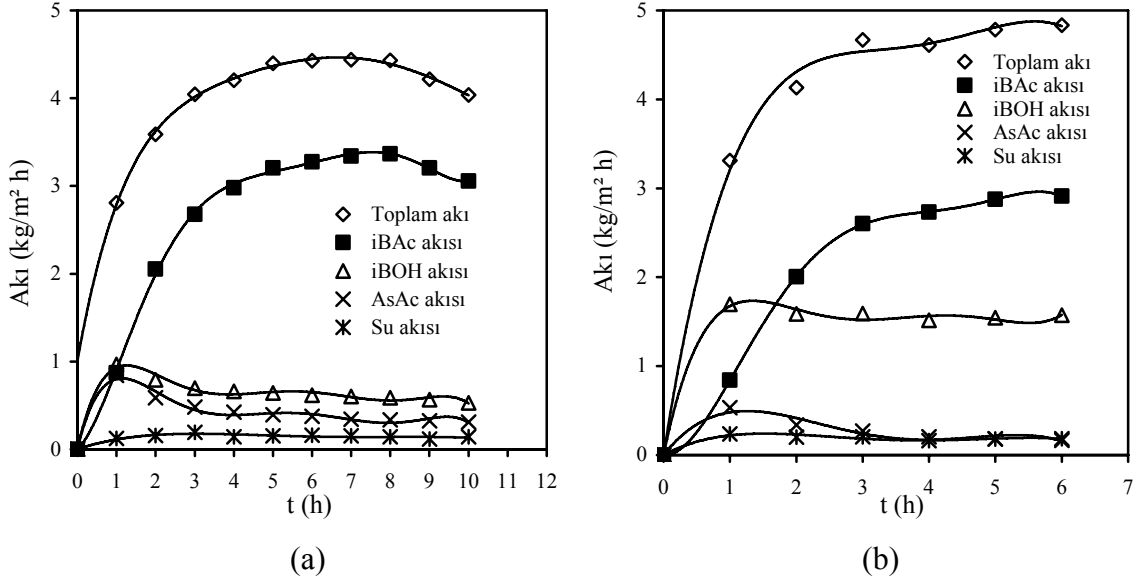
toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Farklı başlangıç reaktan oranlarında iBac akıları da değişmiştir. Bunun nedenleri arasında reaksiyon hacminin sabit tutulması nedeniyle M oranı arttıkça üretilen iBac miktarının görece az olması buna karşılık gene M oranı arttıkça dönüşümün artmasıdır. İBOH'un kısmi akılarında ise M arttıkça organik bir bileşen olan aşırı iBOH'un PDMS membrandan geçişi, beslemedeki miktarının artmasından dolayı artmıştır. Ancak, iBac kısmi akısı reaksiyon sürecinde üretildikçe artarak en yüksek kısmi akı olmuştur. 60°C ve 70°C'deki uzun PVMR deneylerinde elde edilen toplam akı ve iBac (membranın PV taşınım davranışını belirleyen membran seçici bileşen) kısmi akısı reaksiyonun belli bir aşamasından sonra bir maksimum dönüm noktasına ulaşarak daha sonra azalma eğilimi göstermiştir. Diğer M oranları için bu durum gözlenmemiştir. Akılarda bir maksimum dönüm noktasına ulaştıktan sonra azalma gözlenmesinin nedeni PV ile uzaklaştırılan iBac'ın reaksiyonla üretilen iBac'dan daha fazla olmasıdır. Diğer M oranlarında bu durumun gözlenmemesi ise membrandan PV ile uzaklaştırılan iBac taşınımının halen daha iBac'ın reaksiyonla üretilme hızını aşmamış olmasıdır. Besleme ortamında halen daha PV ile verimli bir şekilde uzaklaştırılabilecek iBac bulunmaktadır.



Şekil 5.90 Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=50°C), a) M=1:1, b) M=2:1.



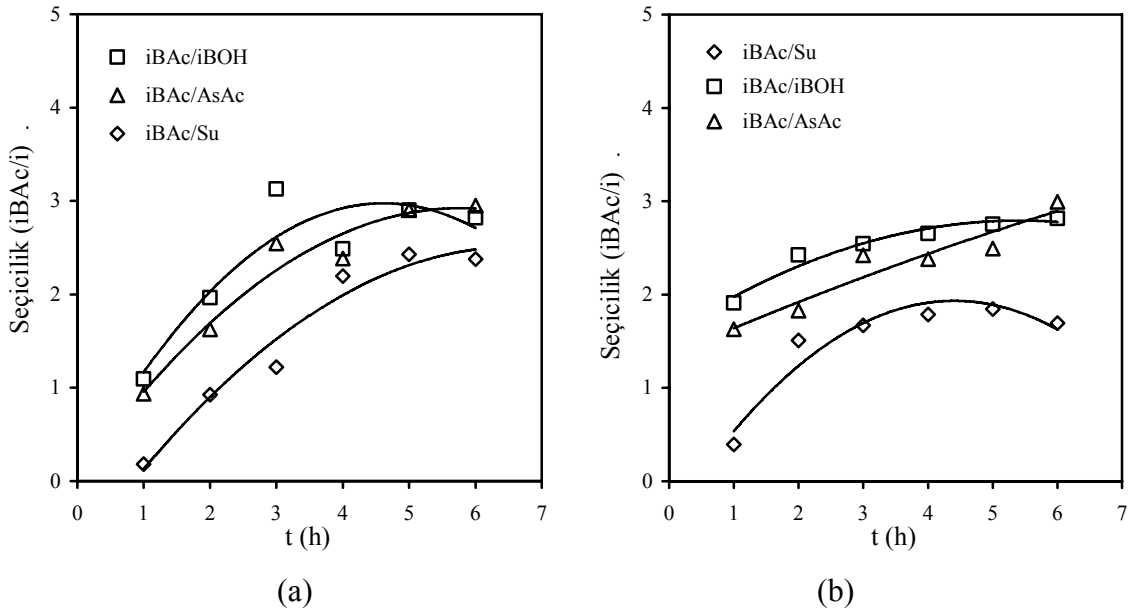
Şekil 5.91 Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=60^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$.



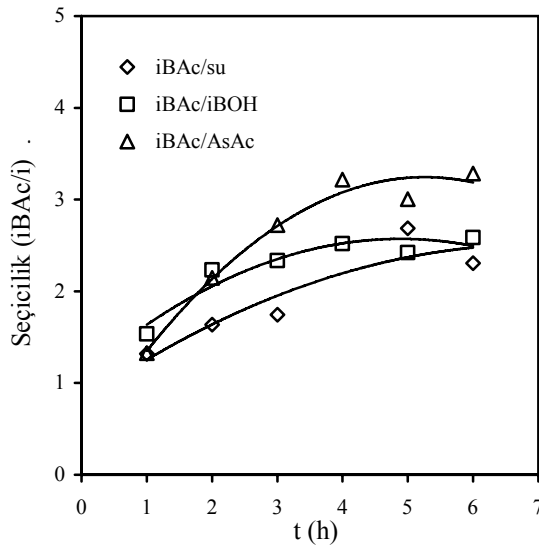
Şekil 5.92 Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=70^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=2:1$.

Şekil 5.93-95 arasında 50 , 60 ve 70°C için, farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (M), izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere karşı seçicilikleri görülmektedir. İBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine baktığımızda 60 ve 70°C ’de iBac’ın AsAc’e karşı seçiciliğinin, bütün M oranları için, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBac’ın suya karşı seçiciliğinin ise 70°C , $M=1:1$ hariç tüm sıcaklık ve M oranları için diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu sıcaklıklardaki M oranları için PDMS membranın ayırmada iBac’a karşı en az AsAc’i; görece de olsa iBac’a karşı suyu ise en fazla geçirdiğini göstermektedir. 70°C , $M=1:1$ oranı için PDMS membranın iBac’e karşı su seçiciliğinde görülen değişkenliğin sebebi ise suyun diğer bileşenlere göre oldukça küçük olan boyutundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca sözkonusu sıcaklık ve M oranında besleme kompozisyonu ve yüksek çalışma sıcaklığına bağlı olarak elde edilen yüksek dönüşümler iBac’a karşı su seçiciliğinin en düşük seçicilik olmamasının nedenleri arasındadır. PDMS membran üzerinde iBac gibi, organik bir bileşen olan iBOH’un da belli oranda bir plastikleştirici etkisi vardır ve su bileşeni de çalışılan sistemde en küçük molekül boyutlu bileşen olduğu için, AsAc’den daha fazla bu etkiden yararlanır ve membrandan AsAc ve iBOH’dan daha hızlı difüze olarak permeatta görece daha fazla birikir. Böylece, 70°C , $M=2:1$ oranında, $M=1:1$ oranında olduğundan farklı olarak

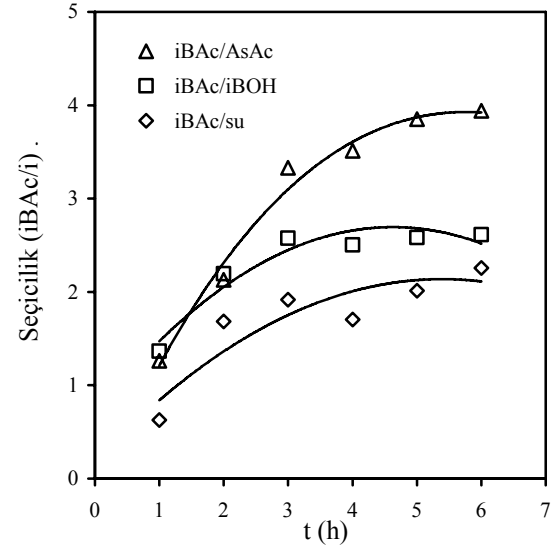
iBac/su seçiciliği en son sırada yer alır (membran diğer bileşenler arasında iBac'a karşı en fazla suyu geçirir). 70°C, M=1:1 oranında beslemede aşırı iBOH yoktur, hatta iBOH reaksiyonda harcandıkça yerine iBac ve su oluşmaktadır. Bu durumda M=1:1 oranında ağırlıklı olarak sadece iBac'ın plastikleştirici etkisinden söz edilebilir ve çifte plastikleştirici etki olmamasından dolayı aşırı şişmeyen membran yapısı, PDMS membranının iBac'den sonra ikinci en çok sevdiği bileşen olan iBOH'ün geçmesine daha çok olanak verir. Ayrıca, iBOH'ün büyük molekül yapısının da suyun geçişini az şişmiş membran yapısında kısmen engellediğini söyleyebiliriz. Sonuç olarak, 70°C, M=1:1 oranında iBac/iBOH seçiciliği en düşük; iBOH, PDMS membrandan iBac'a karşı en çok geçen bileşen olur.



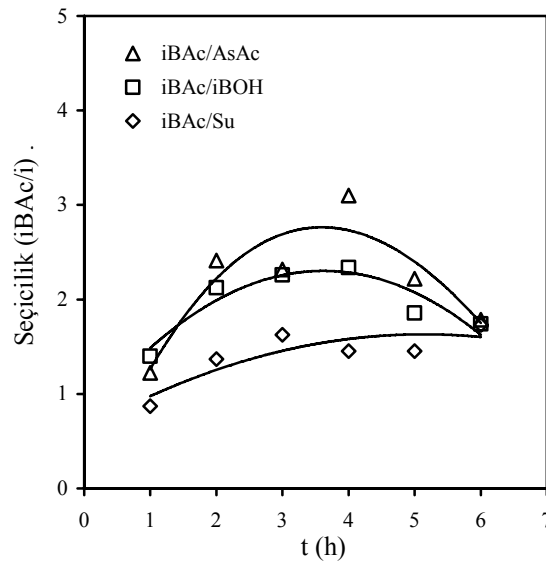
Şekil 5.93 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=50°C), a) M=1:1, b) M=2:1.



(a)

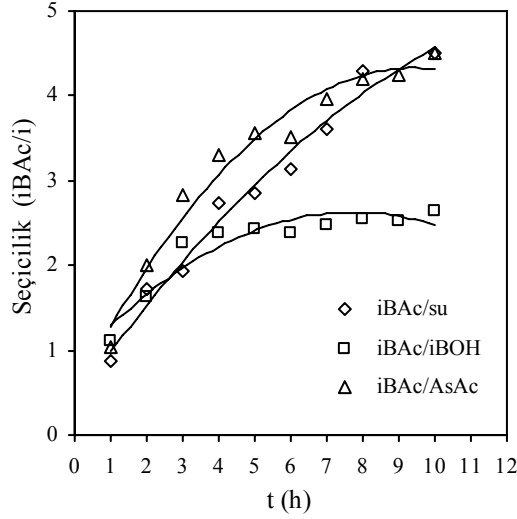


(b)

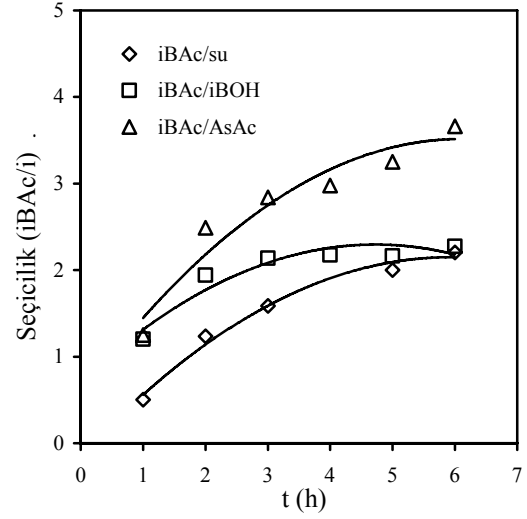


(c)

Şekil 5.94 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

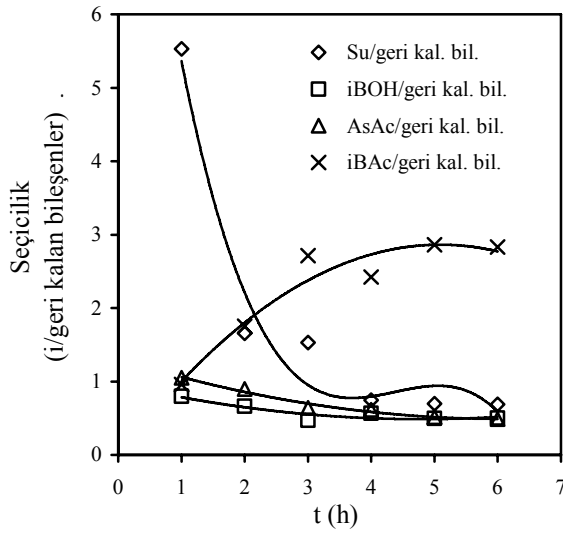


(a)

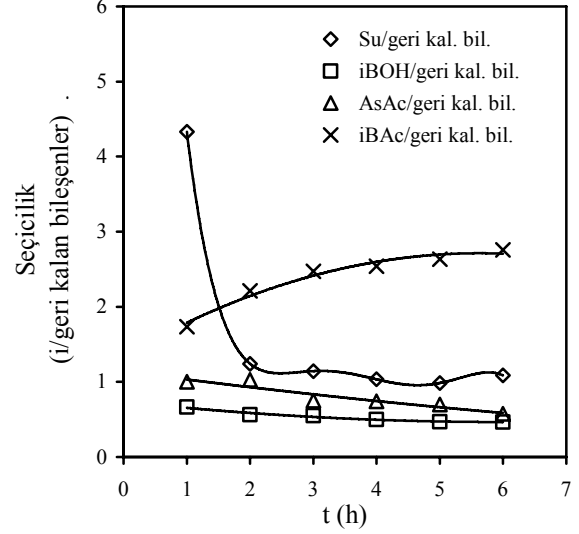


(b)

Şekil 5.95 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

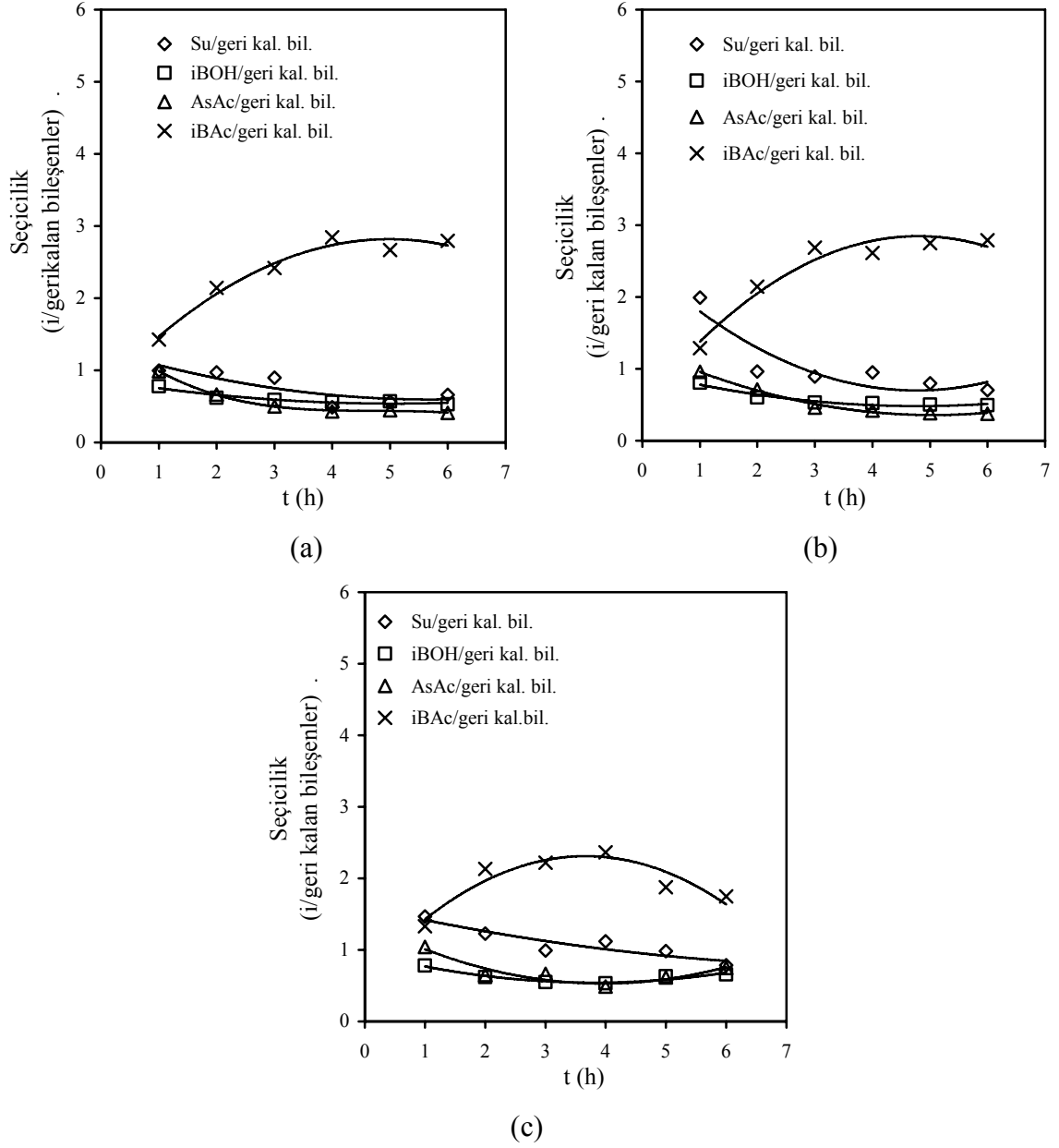


(a)



(b)

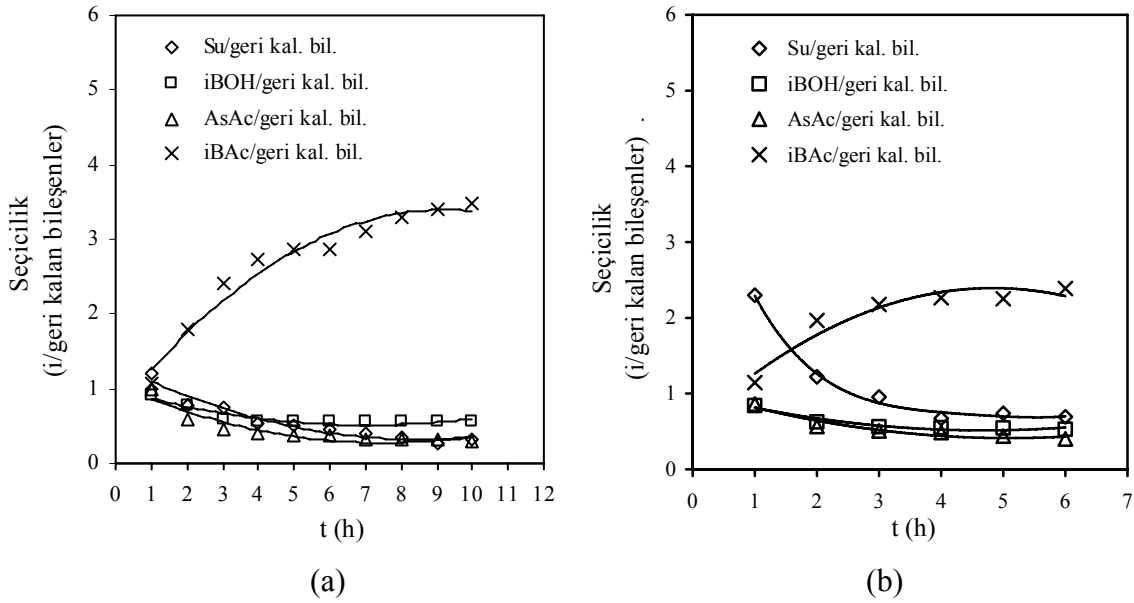
Şekil 5.96 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=50°C), a) M=1:1, b) M=2:1.



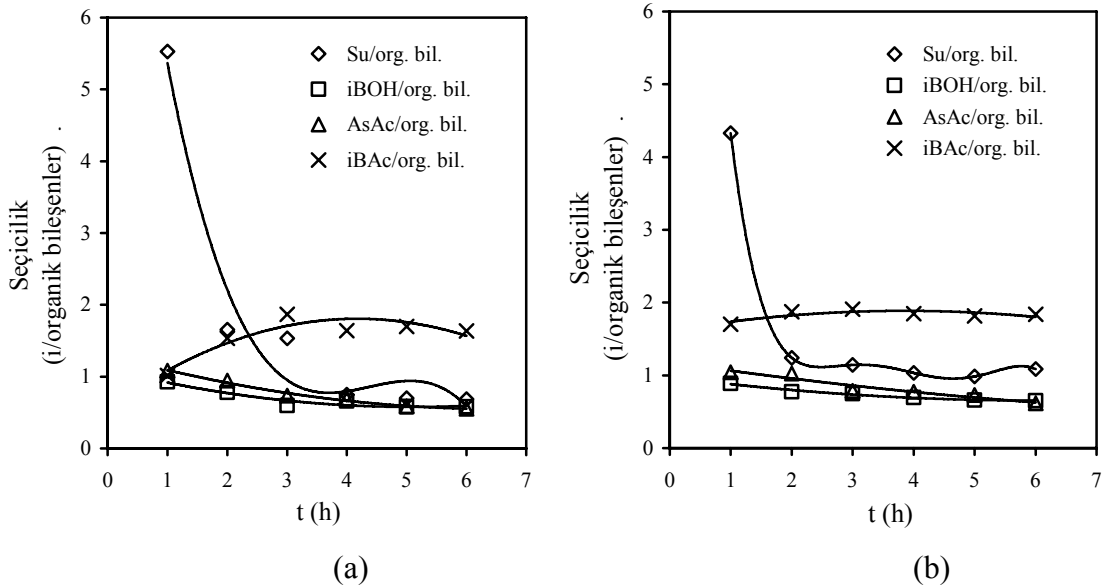
Şekil 5.97 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

Şekil 5.96-98 arasında 50, 60 ve 70°C için, farklı M oranlarında, her bir bileşenin toplam geri kalan bileşenlere karşı seçicilikleri; Şekil 5.99-101 arasında ise her bir bileşenin organik bileşenler toplamına karşı seçicilikleri görülmektedir. Çalışılan tüm sıcaklıklardaki, tüm M oranları için her i bileşeni için geri kalan bileşenler toplamına ve

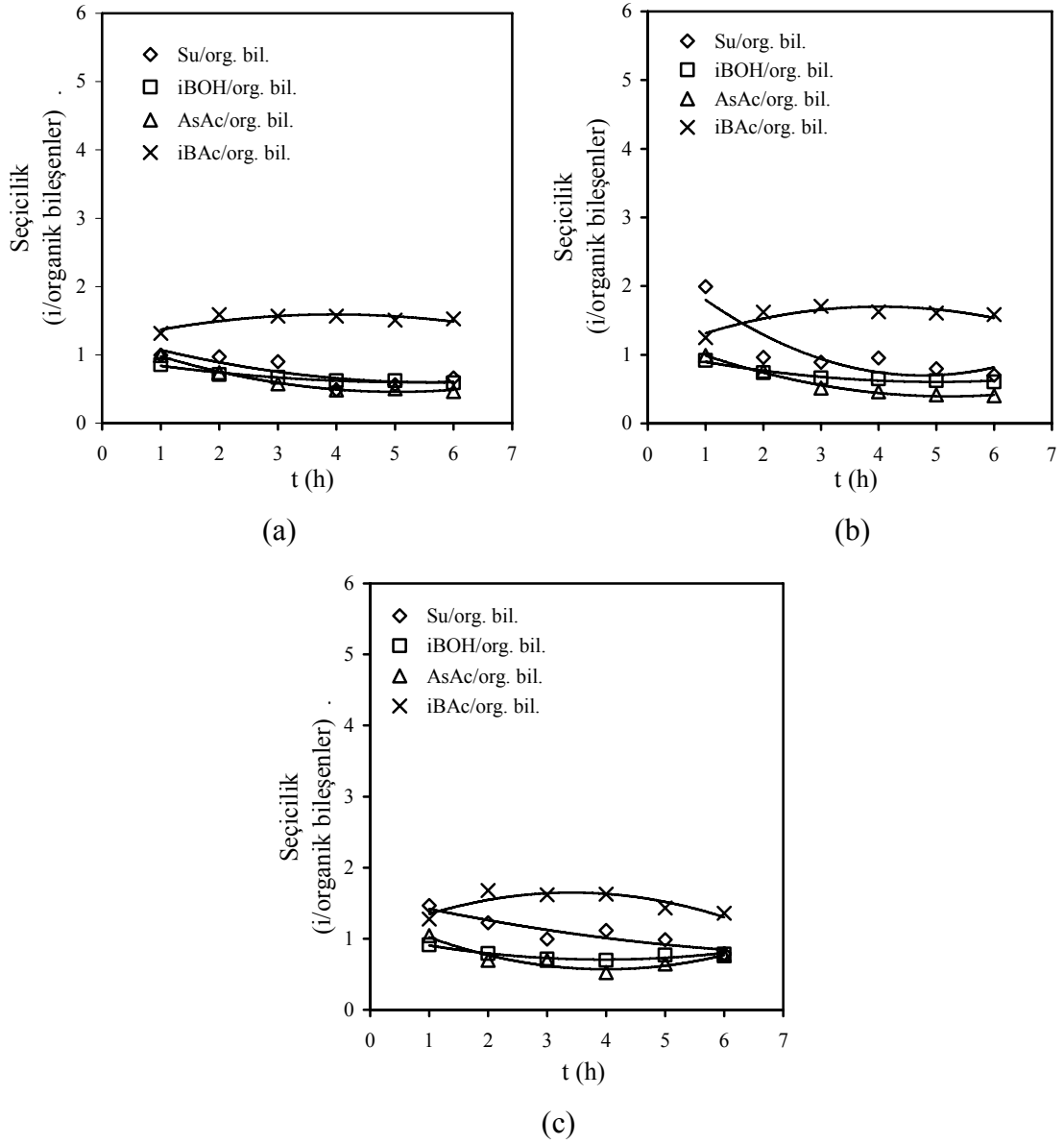
organik bileşenler toplamına karşı olan seçicilikler arasında iBAc seçiciliği hep en yüksek çıkmıştır. PDMS membran iBAc'ı seçici olarak geçirmektedir.



Şekil 5.98 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

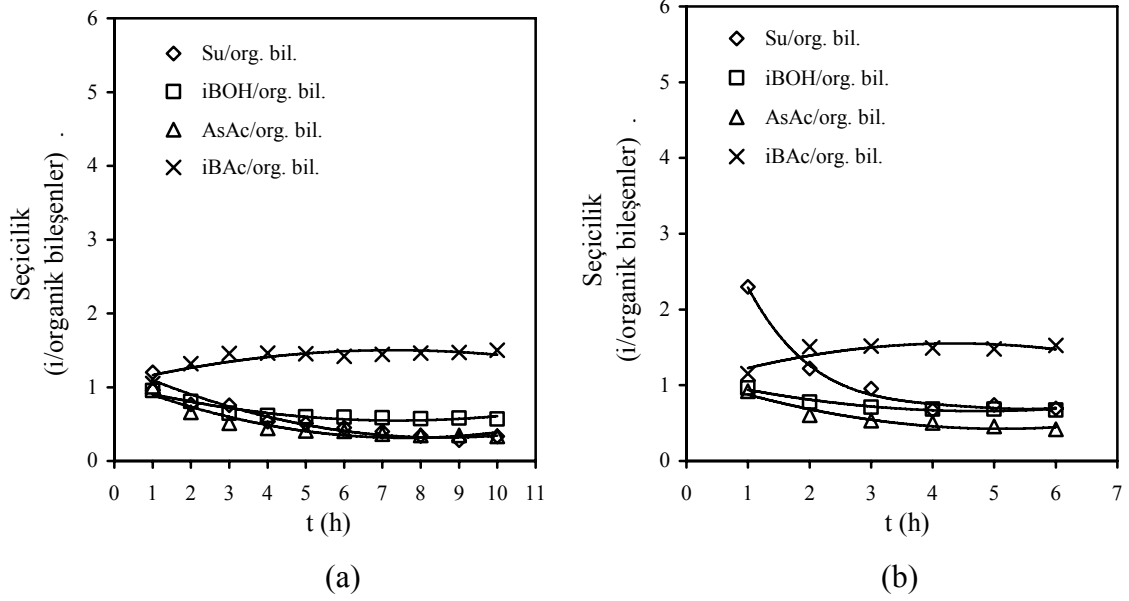


Şekil 5.99 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=50°C), a) M=1:1, b) M=2:1.



Şekil 5.100 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

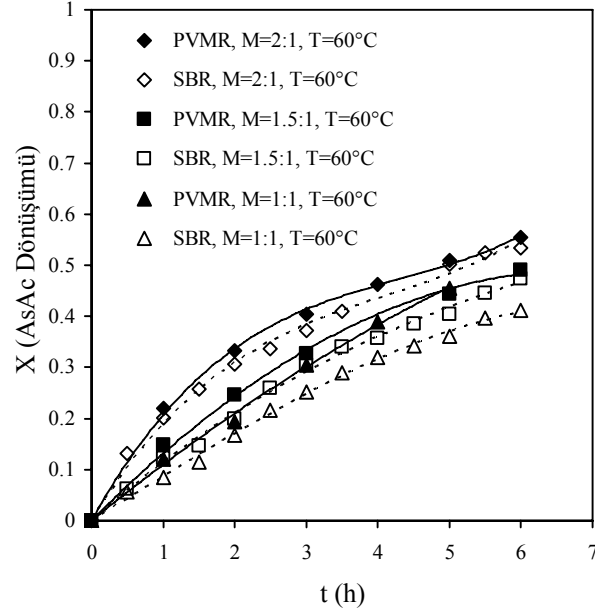
Diğer bileşen seçicilikleri arasında ise su seçiciliği 70°C, M=1:1 deneyi hariç genelde ikinci en yüksek seçiciliktir. Organik yapıda iki bileşen olan AsAc ve iBOH bileşenlerinin seçicilikleri arasında da bir çekişme görülmektedir ve dönüşüm arttıkça (özellikle sıcaklık ve M oranı arttıkça) iBOH seçiciliği daha üstün hale gelmektedir.



Şekil 5.101 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

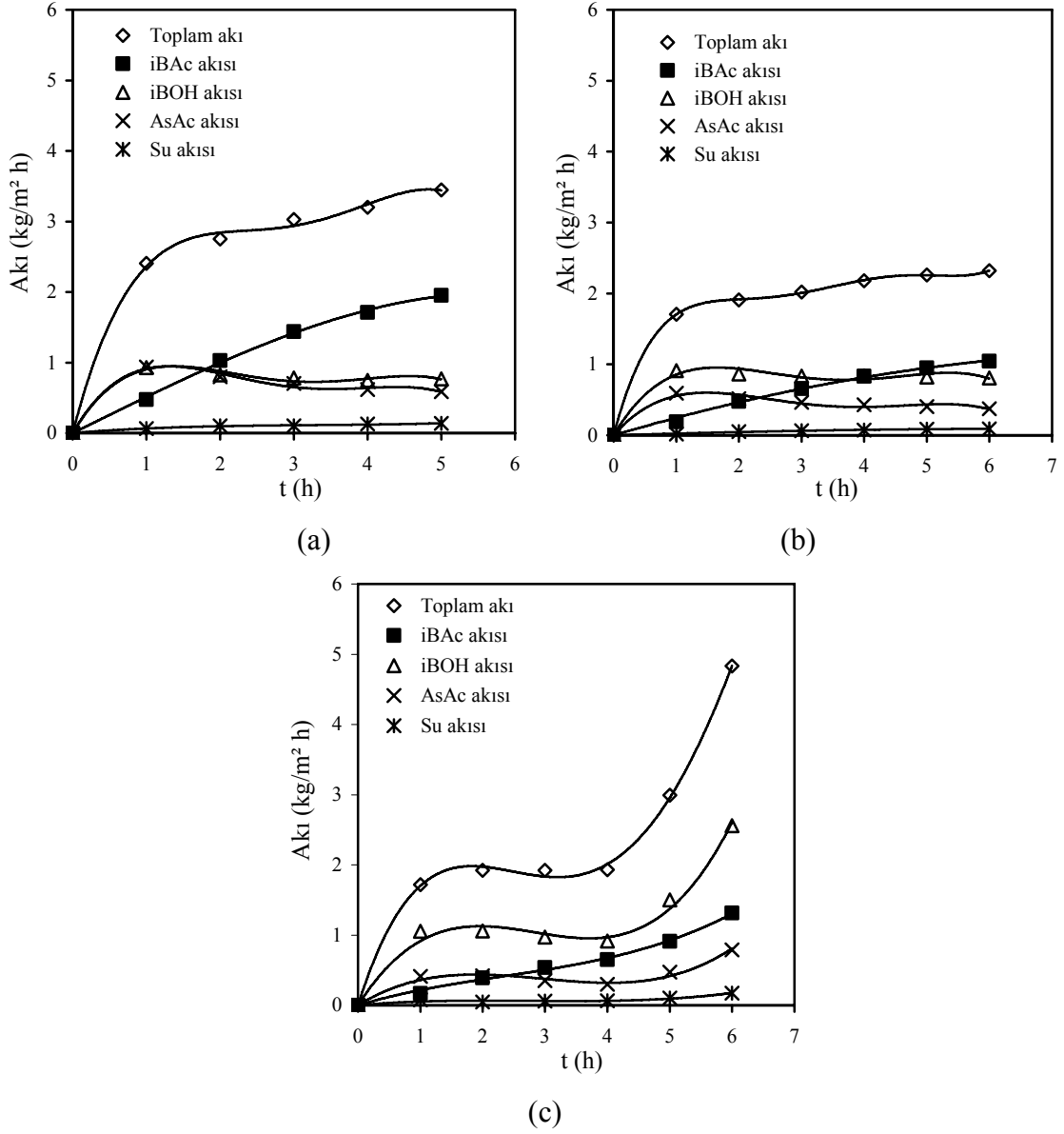
5.3.6 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile yapılan deneyler

$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile 60°C’de, C=16.67 g/L katalizör derişiminde, değişik başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (M=1:1, 1.5:1 ve 2:1), pervaporasyon membran reaktör ve basit kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.102’de, membransız reaktör ve membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. Bu, oluşan izobutil asetatın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.



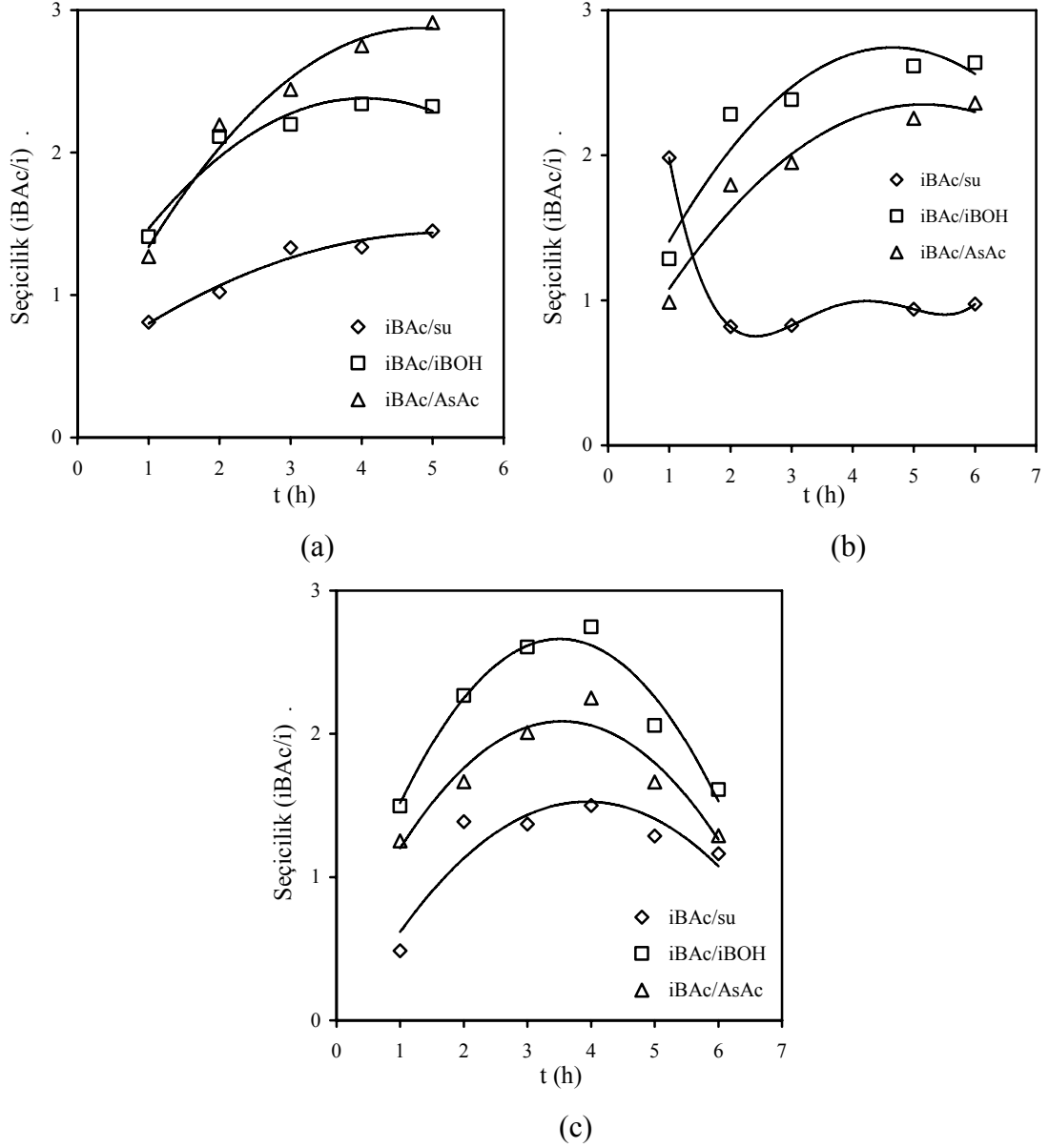
Şekil 5.102 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması, ($T=60^\circ C$, $C=16.67$ g/L).

Reaktanlardan bir tanesinin aşırısının ortamda bulunması, diğer reaktanla temas olasılığını arttırıp dönüşümü ürünler lehine kaydırıldığından M oranının artmasıyla dönüşüm artmıştır. Şekil 5.103’de $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde çeşitli başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında ($M=1:1$, $1.5:1$ ve $2:1$), yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Kısmi akılarda M arttıkça aşırı reaktanın (izobutanol) organik bir bileşen olarak PDMS membrandan geçişi beslemedeki miktarının artmasından dolayı artmıştır. Ancak, iBac kısmi akısı reaksiyon sürecinde üretildikçe artmıştır.



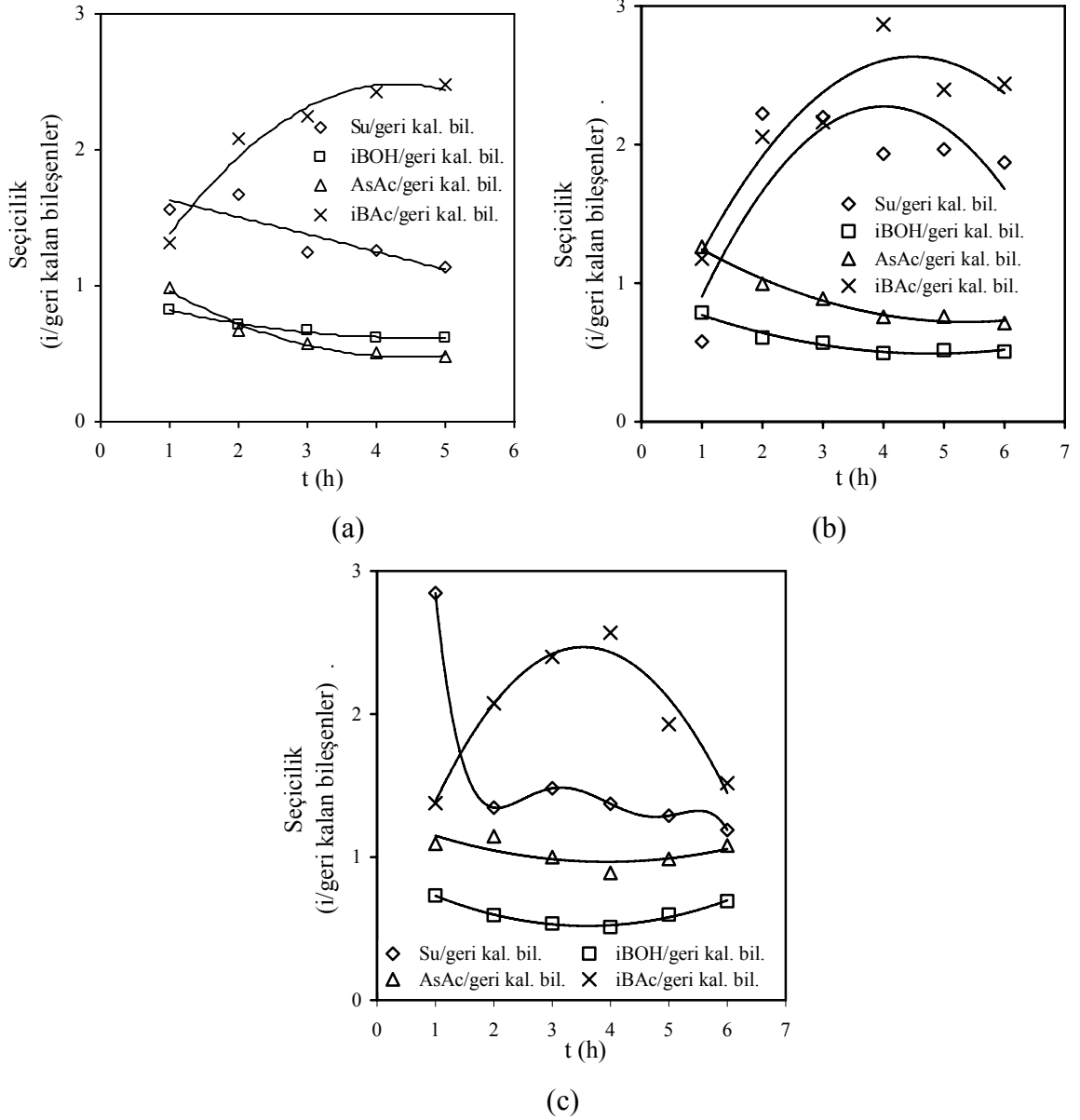
Şekil 5.103 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

Şekil 5.104-106’da farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında, izobutil asetatın bireysel olarak tek tek diğer bileşenlere her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak toplam geri kalan diğer organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir.



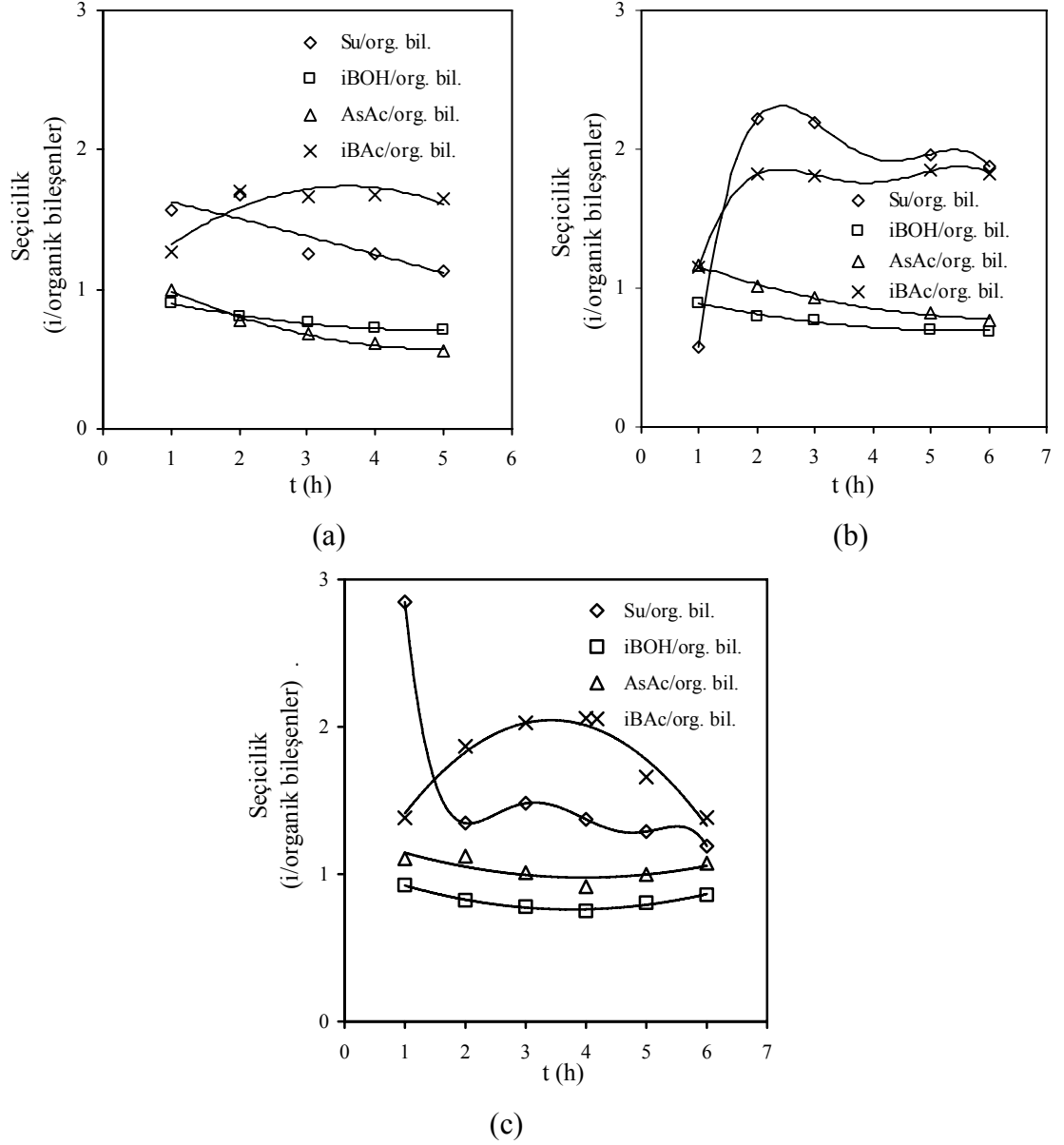
Şekil 5.104 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=60^\circ C$), a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$.

İzobutil asetatın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.104) baktığımızda iBac’ın iBOH’e karşı seçiciliğinin, $M=1:1$ hariç diğer M oranları için oranları için, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBac’ın suya karşı seçiciliğinin tüm M oranları için diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu M oranları için PDMS membranın ayırmada izobutil asetata karşı en az izobutanolü; görelî de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir.



Şekil 5.105 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=60^\circ C$), a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine (Şekil 5.105) bakıldığında izobutil asetat seçiciliklerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde, kendisi de organik bir bileşik olan izobutil asetatın toplam organik bileşenlere olan seçicilikleri (Şekil 5.106) de diğer bileşenlerin toplam organiklere olan seçiciliklerine göre biraz daha yüksektir. Bu iki durum da, organofilik PDMS membranın bu organik bileşenler arasında en fazla izobutil asetatı seçici olarak geçirdiğini göstermektedir.

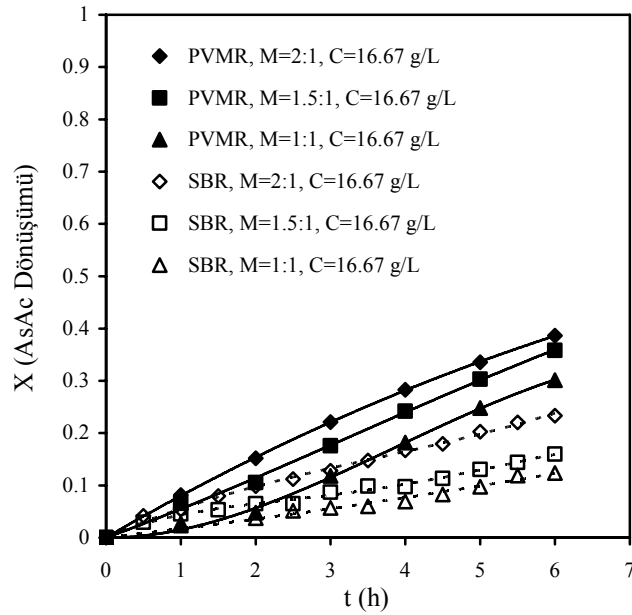


Şekil 5.106 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

M=1.5:1 oranı için su/org. bil. seçiciliği en yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni besleme kompozisyonuna bağlı olarak beslemede reaksiyonla üretilen iBAC miktarının ne M=1:1 oranında olduğu gibi taşınma yön verecek kadar fazla, ne de M=2:1 oranında olduğu gibi yoğun iBOH ortamında membrandan etkin geçişini sağlayamayacak kadar az olmamasından dolayı, çifte plastikleştirici etkinin suyun membrandan difüzyonu lehine işlemesidir.

5.3.7 Nafion SAC 13 katalizörü ile yapılan deneyler

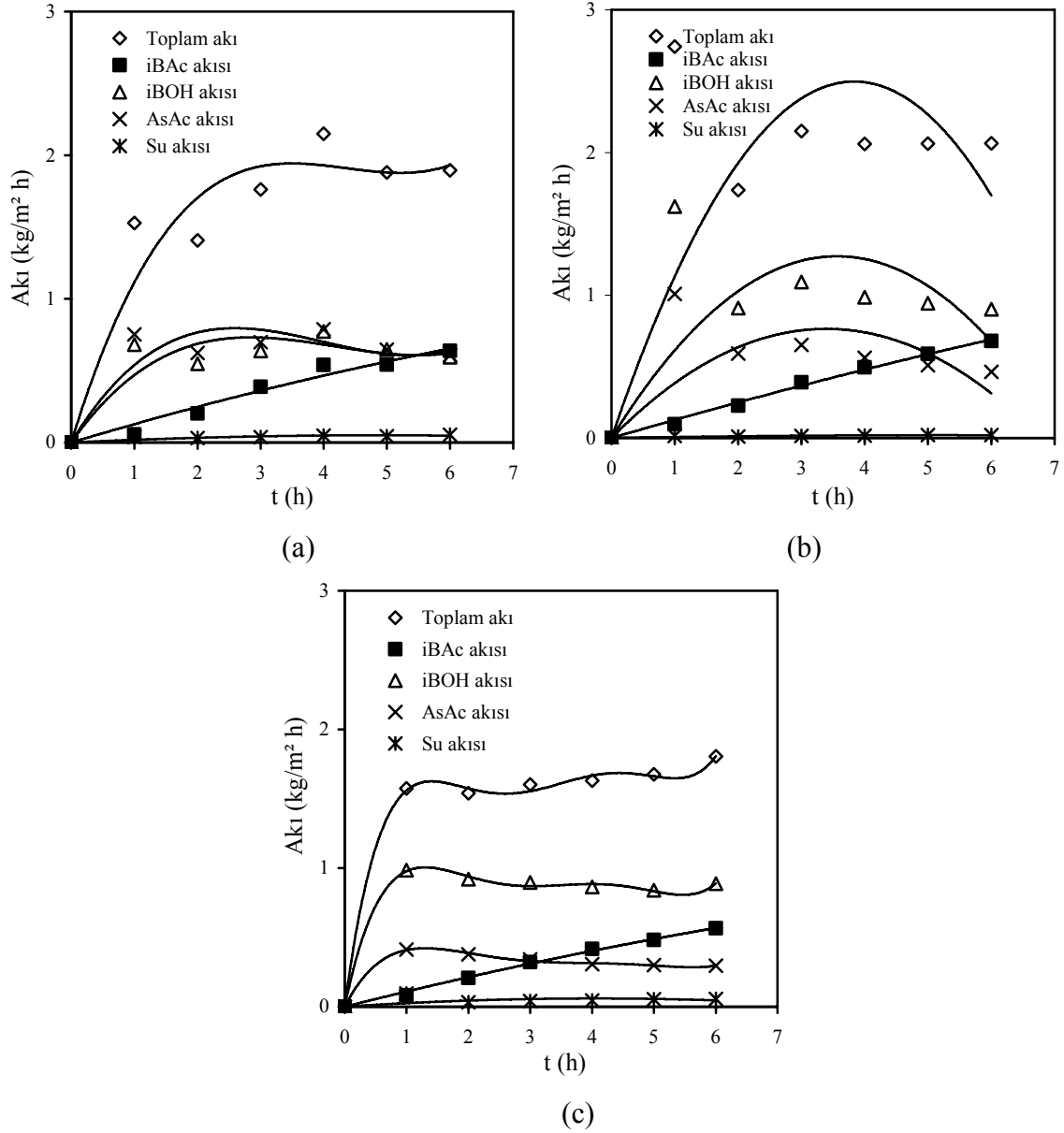
Nafion SAC 13 katalizörü ile 60°C’de, C=16.67 g/L katalizör derişiminde, değişik başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (M=1:1, 1.5:1 ve 2:1), pervaporasyon membran reaktör ve basit kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.107’de, PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görölmektedir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. Bu, oluşan izobutil asetatın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.



Şekil 5.107 Nafion SAC 13 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=60°C, C=16.67 g/L).

Başlangıç alkol/karboksilik asit oranının artmasıyla dönüşüm artmıştır. Bunun sebebi, reaksiyon ortamında reaktanlardan izobutanolün aşırısının bulunmasının reaktan seçimliliğini arttırıp dengenin ürünler lehine kaymasıdır. Bununla birlikte, Nafion SAC 13 kullanılan diğer katalizörlere kıyasla iBAC üretimine yönelik esterleşme reaksiyonunu katalizlemede düşük dönüşümler vererek zayıf bir katalitik etki göstermiştir.

Şekil 5.108’de Nafion SAC 13 katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde çeşitli başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (M=1:1, 1.5:1 ve 2:1), yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir.

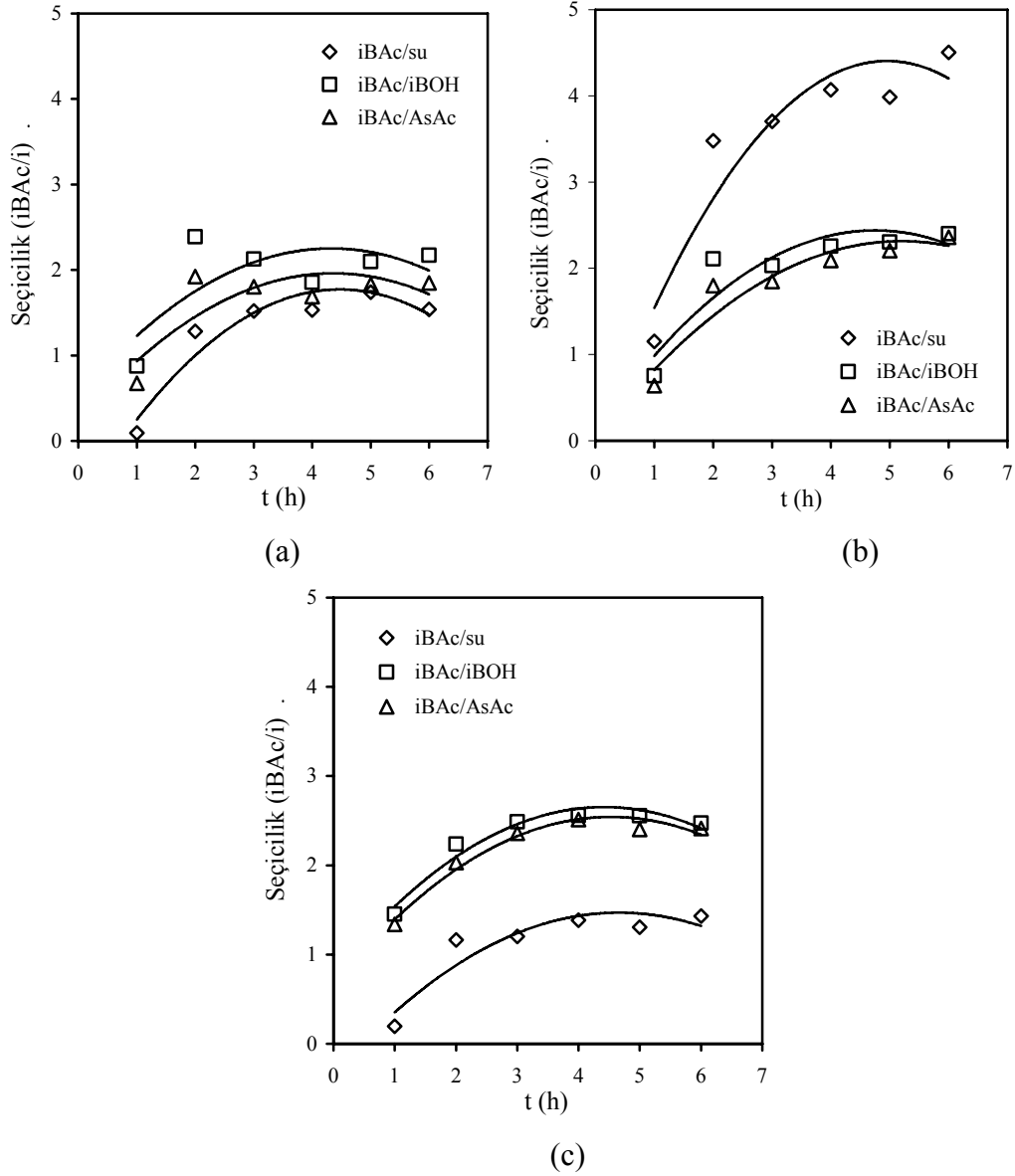


Şekil 5.108 Nafion SAC 13 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=60^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$.

Kısmi akılarda M arttıkça aşırı izobutanolün organik bir bileşen olarak PDMS membrandan geçişi beslemedeki miktarının artmasından dolayı artmıştır. Ancak, iBAc kısmi akısı reaksiyon sürecinde üretildikçe artmış; ancak en yüksek kısmi akı olmayı başaramamıştır. Bu sonuç, diğer katalitik aktivitenin zayıf olduğu ya da hiç olmadığı düşük dönüşümlerin elde edildiği PVMR deneylerinde de benzerdir. Sonuç olarak, ester seçici membranların kullanıldığı PVMR proseslerinde dönüşümü yüksek tutarak, etkili

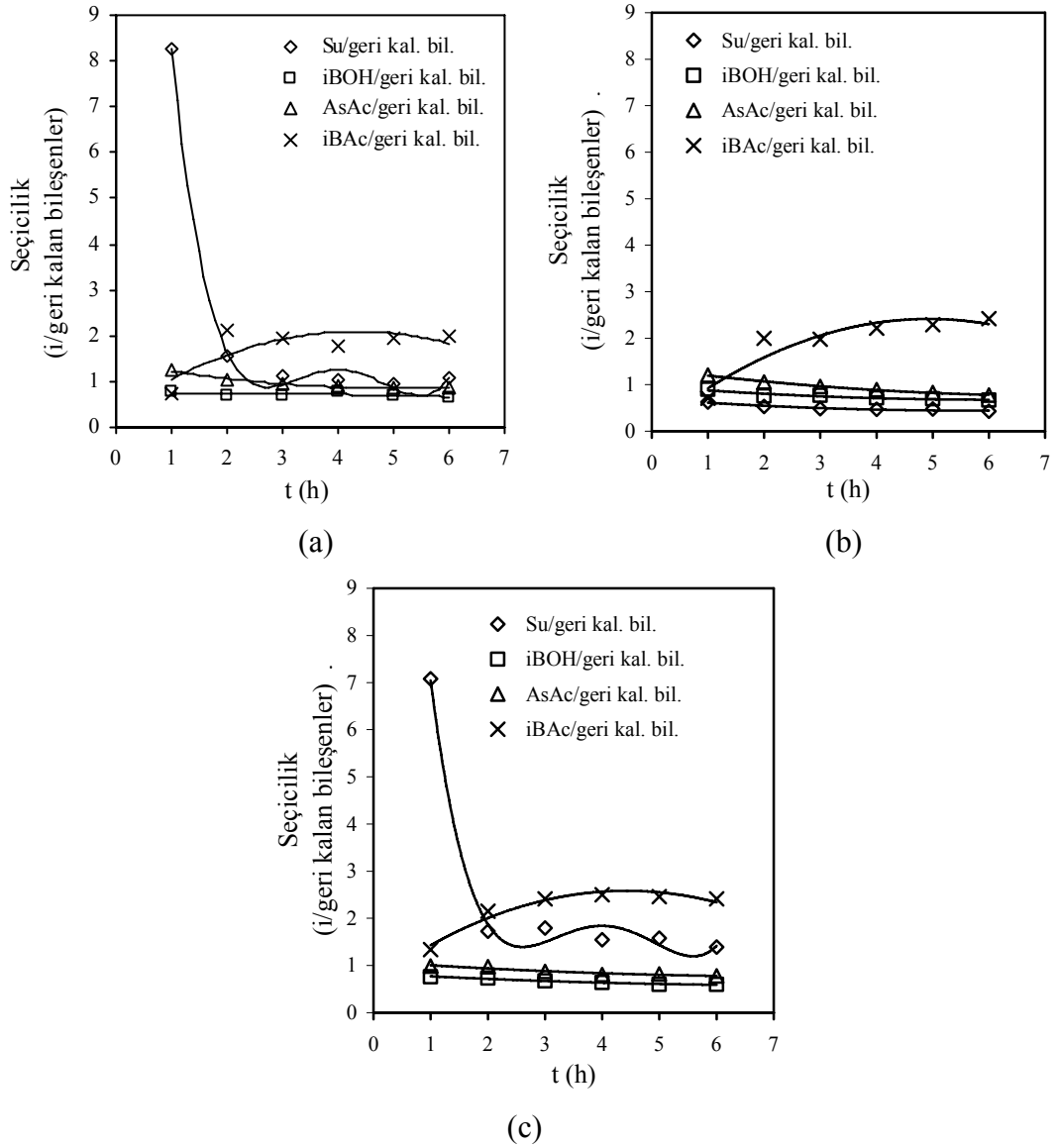
katalizörlerle birlikte yüksek dönüşüm sağlayacak uygun reaksiyon koşullarının kullanılmasının yararlı olduğu görülmüştür.

Şekil 5.109-111 arasında farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında ($M=1:1$, $1.5:1$ ve $2:1$), izobutil asetatın bireysel olarak tek tek diğer bileşenlere her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak toplam geri kalan diğer organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir.

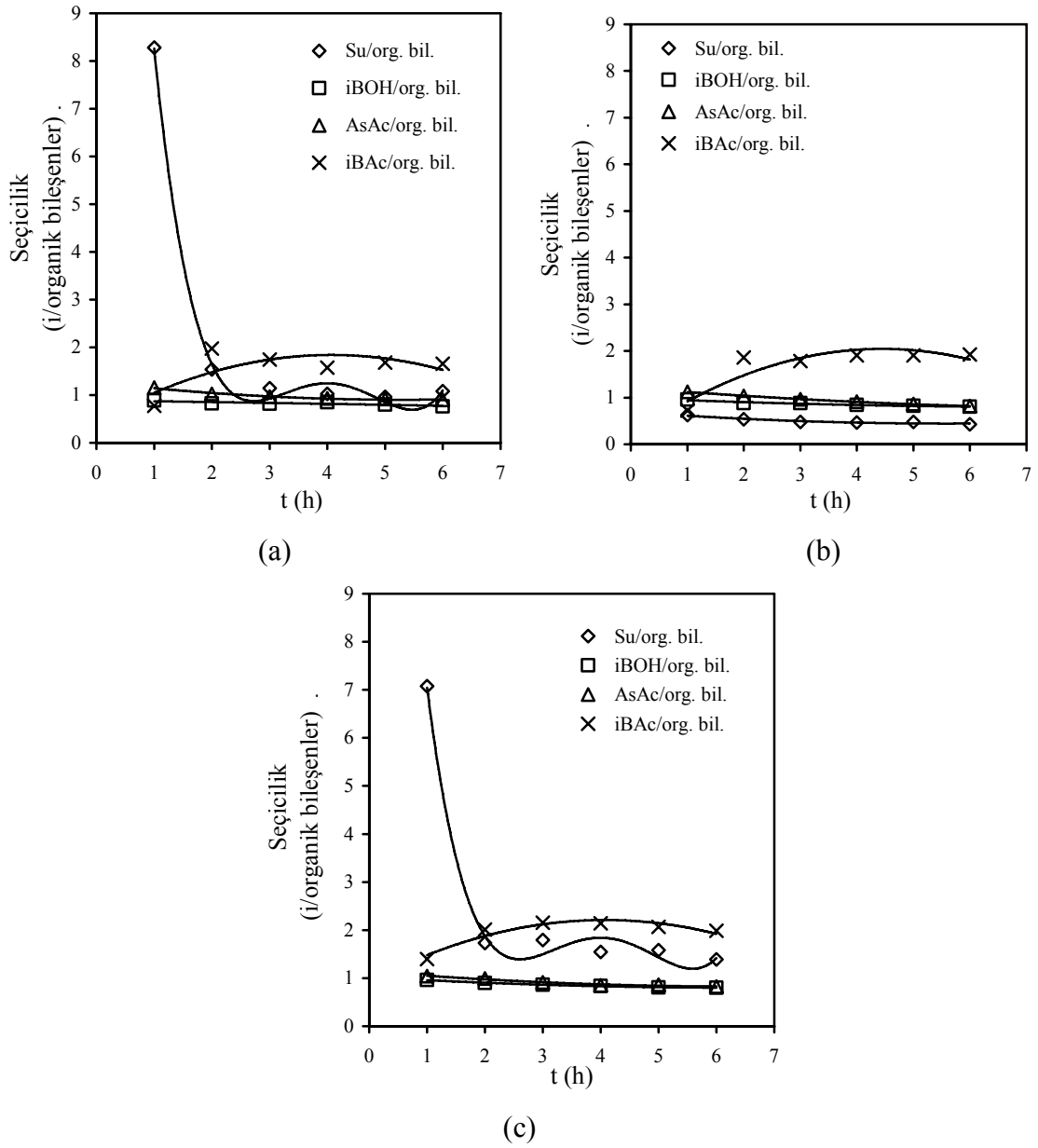


Şekil 5.109 Nafion SAC 13 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi, a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$, ($C=16.67$ g/L, $T=60^{\circ}\text{C}$).

İzobutil asetatın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.109) baktığımızda iBAC'ın iBOH'e karşı seçiciliğinin, $M=1.5:1$ hariç bütün M oranları için, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBAC'ın suya karşı seçiciliğinin $M=1.5:1$ hariç diğer M oranları için diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu M oranları için PDMS membranın ayırmada izobutil asetata karşı en az asetik asiti; $M=1.5:1$ hariç diğer M oranları için görece de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir.



Şekil 5.110 Nafion SAC 13 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi, a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$, ($C=16.67$ g/L, $T=60^\circ\text{C}$).



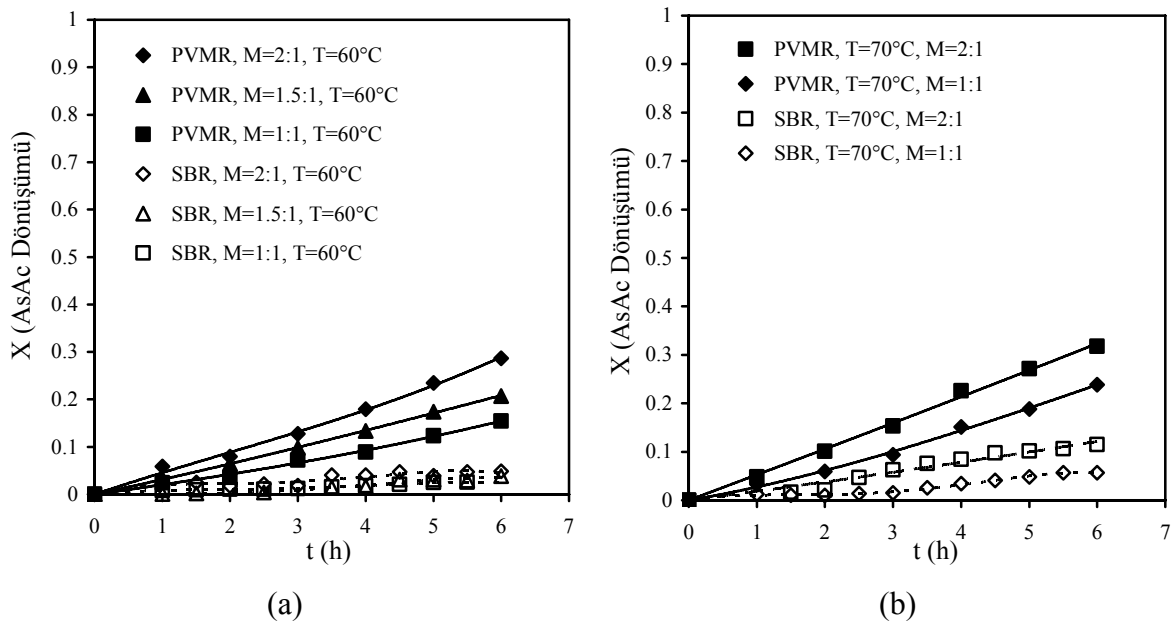
Şekil 5.111 Nafion SAC 13 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine (Şekil 5.110) bakıldığında izobutil asetat seçiciliklerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde, kendisi de organik bir bileşik olan izobutil asetatın toplam organik bileşenlere olan seçicilikleri (Şekil 5.111) de diğer bileşenlerin toplam organiklere olan seçiciliklerine göre biraz daha yüksektir. Bu iki durum da, organofilik PDMS membranın bu organik bileşenler arasında en fazla izobutil asetatı seçici olarak

geçirdiğini ortaya koymaktadır. Diğer bileşenlerin seçicilikleri arasındaki sıralama $\alpha_{su} > \alpha_{AsAc} > \alpha_{iBOH}$ şeklinde gerçekleşmiştir.

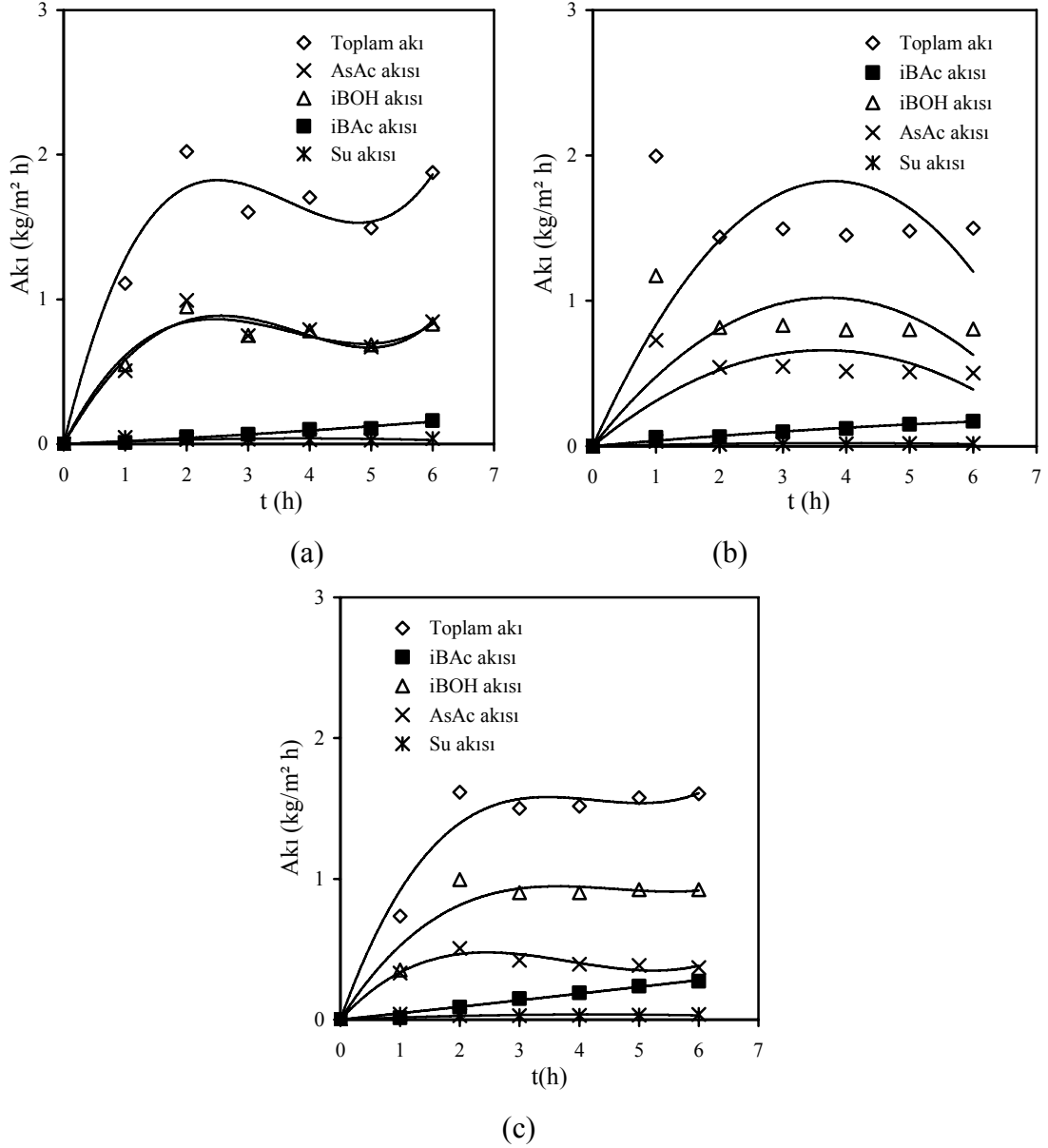
5.3.8 Katalizörsüz yapılan deneyler

Katalizörsüz olarak $C=16.67$ g/L katalizör derişiminde, 60°C 'de $M=1:1$, $1.5:1$ ve $2:1$ başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında, 70°C 'de ise $M=1:1$ ve $2:1$ başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında, pervaporasyon membran reaktör ve basit kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.112'de, PVMR ve SBR'de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir.



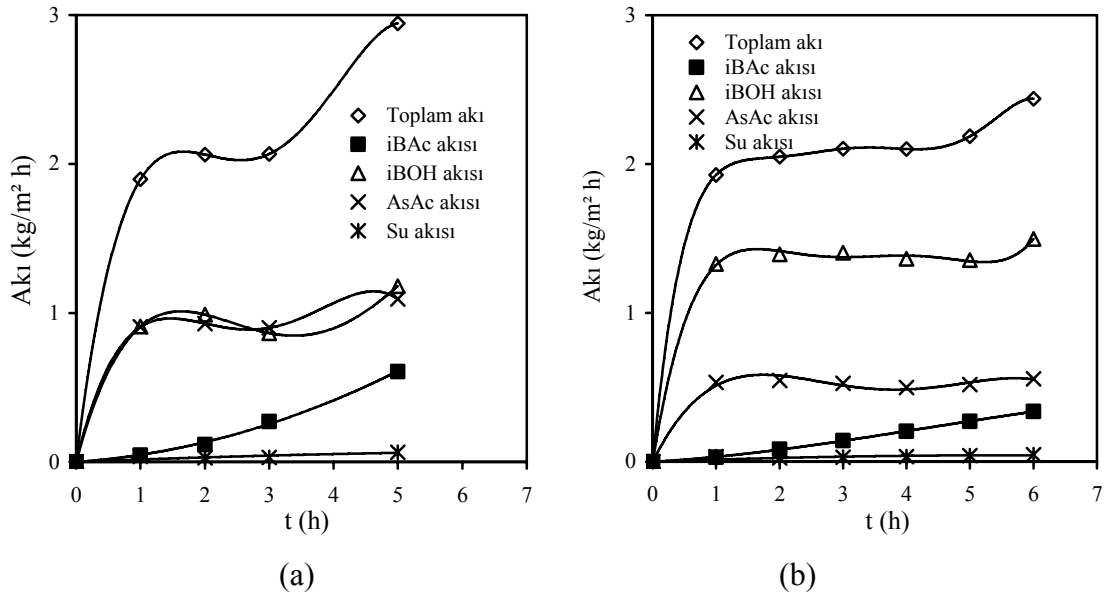
Şekil 5.112 Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR'de yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması a) $T=60^\circ\text{C}$, b) $T=70^\circ\text{C}$, ($C=16.67$ g/L).

Katalizör kullanılmayan deneylerde de başlangıç alkol/karboksilik asit oranının artmasıyla dönüşüm artmıştır. Ortamda aşırı reaktan bulunması reaktanların birbiriyle temas etme olasılığını arttırması sonucu ve ürünlerin lehine dengeyi kaydırması sonucu bu gerçekleşmiştir. Ayrıca, PVMR'de elde edilen dönüşümler SBR'e göre daha yüksektir. Bu, oluşan ester ürünün ortamdan sürekli olarak uzaklaştırılmasının dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.



Şekil 5.113 Katalizörsüz olarak PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=60^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=1.5:1$, c) $M=2:1$.

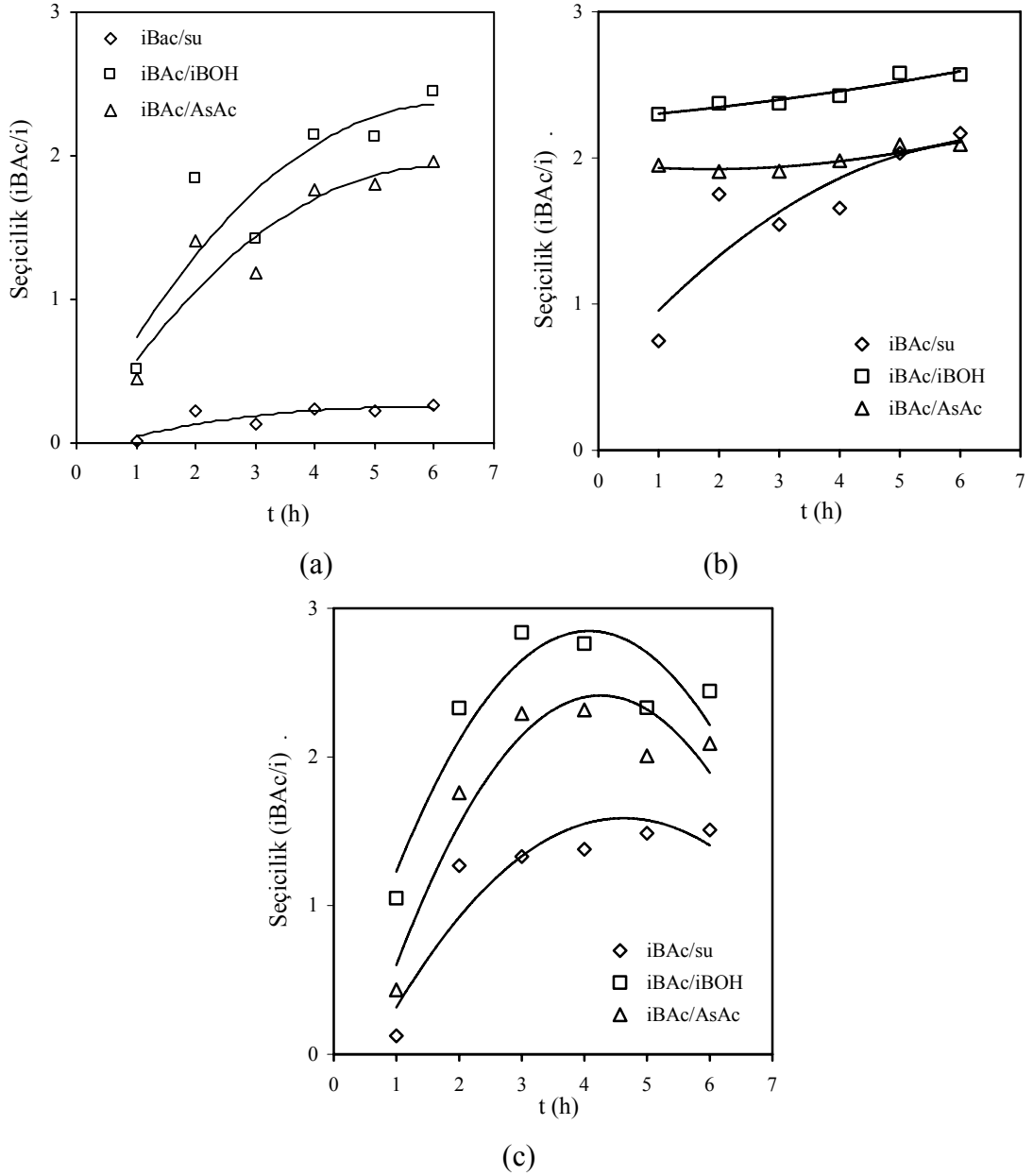
Şekil 5.113 ve 5.114’de katalizörsüz olarak pervaporasyon membran reaktörde 60°C ve 70°C sıcaklıklarda çeşitli başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında, yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Kısmi akılarda M oranı arttıkça aşırı reaktanın (izobutanol) organik bir bileşen olarak PDMS membrandan geçişi beslemedeki miktarının artmasından dolayı artmıştır. Katalizörsüz ortamdaki düşük dönüşüm nedeniyle beslemede az miktarda iBAc olması sebebiyle, iBAc kısmi akıları da düşük değerlerde kalmıştır.



Şekil 5.114 Katalizörsüz olarak PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($C=16.67$ g/L, $T=70^{\circ}\text{C}$), a) $M=1:1$, b) $M=2:1$.

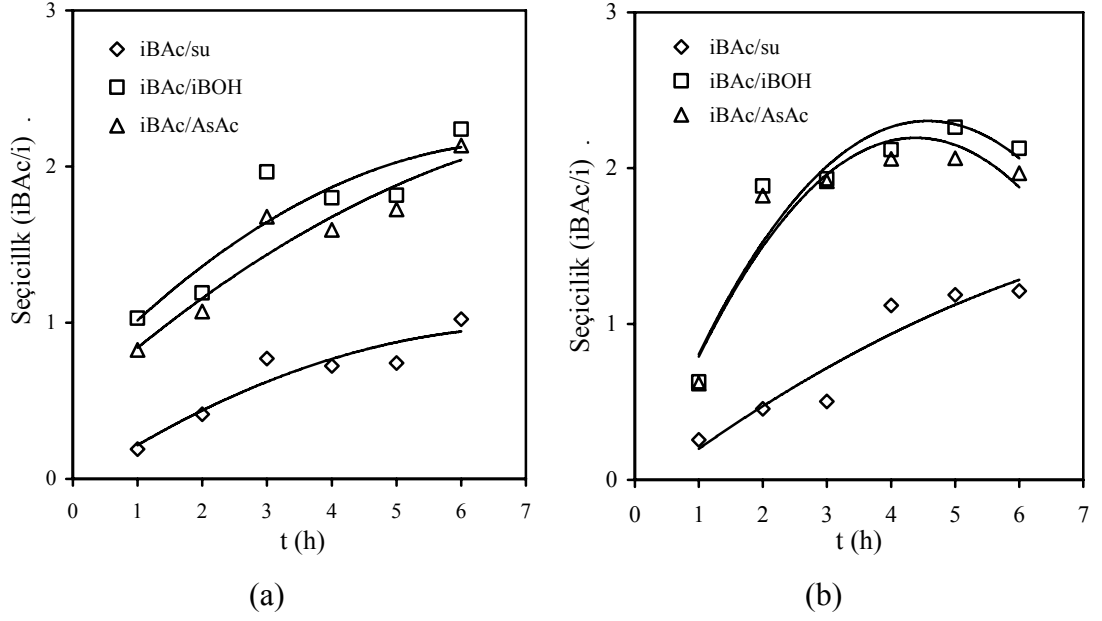
Dönüşümün oldukça düşük olduğu katalizörsüz deneylerde taşınımaya yön veren, membran seçici bileşen olan iBAc’ın çok düşük miktarda üretilmesinden dolayı akı değerleri de bu duruma bağlı olarak düzensizlik göstermektedir. Dönüşüm ne kadar düşükse (daha düşük sıcaklıklar ve M oranlarındaki) düzensizlik de o kadar artmıştır.

Şekil 5.115-120 arasında farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında, 60°C ve 70°C sıcaklıklarda, izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere; her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere karşı ve son olarak toplam geri kalan diğer organik bileşenlere karşı seçicilikleri görülmektedir.



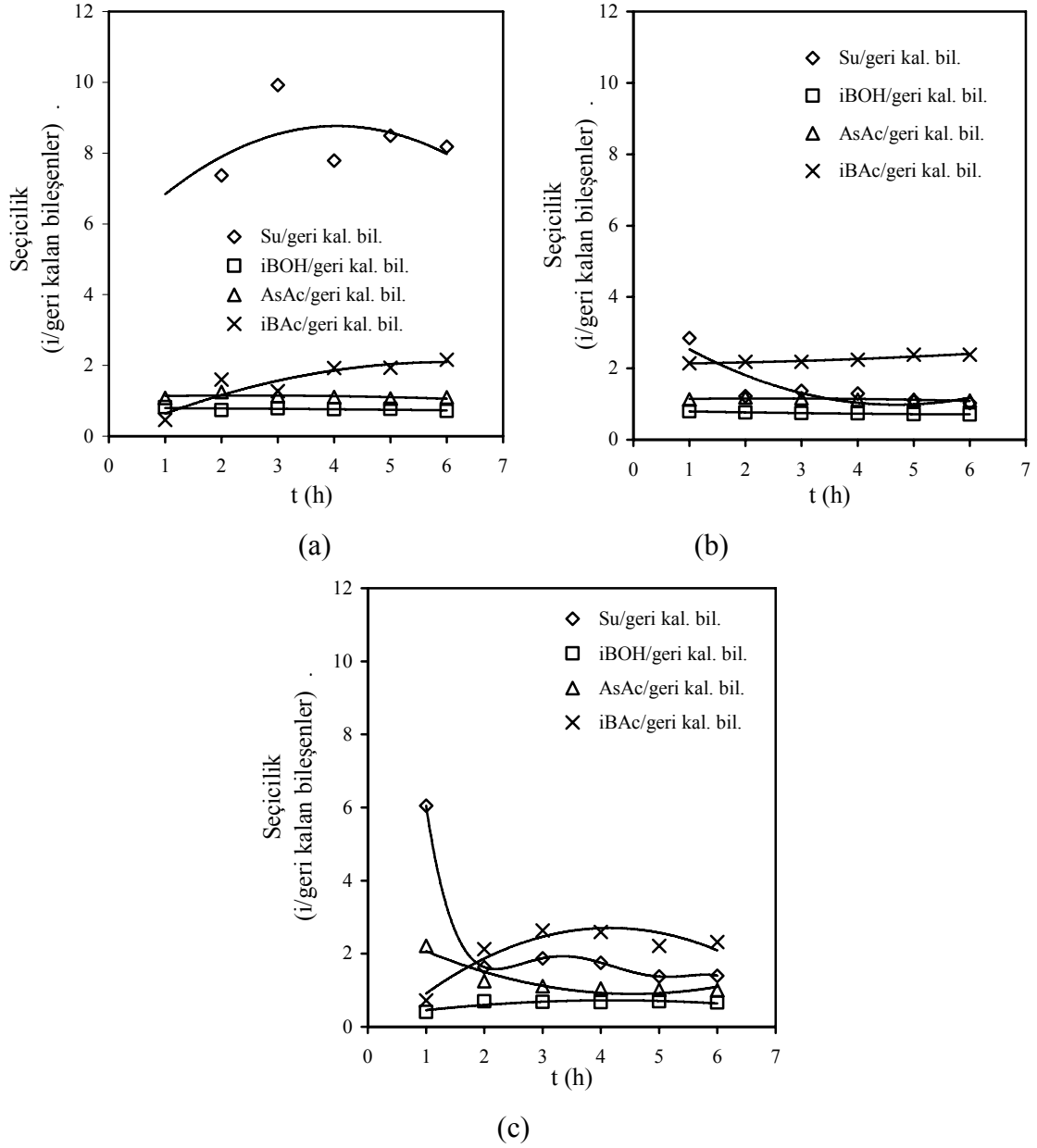
Şekil 5.115 Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

İzobutil asetatın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.115-116) baktığımızda iBac’ın iBOH’e karşı seçiciliğinin, bütün M oranları için, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBac’ın suya karşı seçiciliğinin ise genel olarak tüm M oranları için diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu M oranları için PDMS membranın ayırmada izobutil asetata karşı en az asetik asiti; görelî de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir.

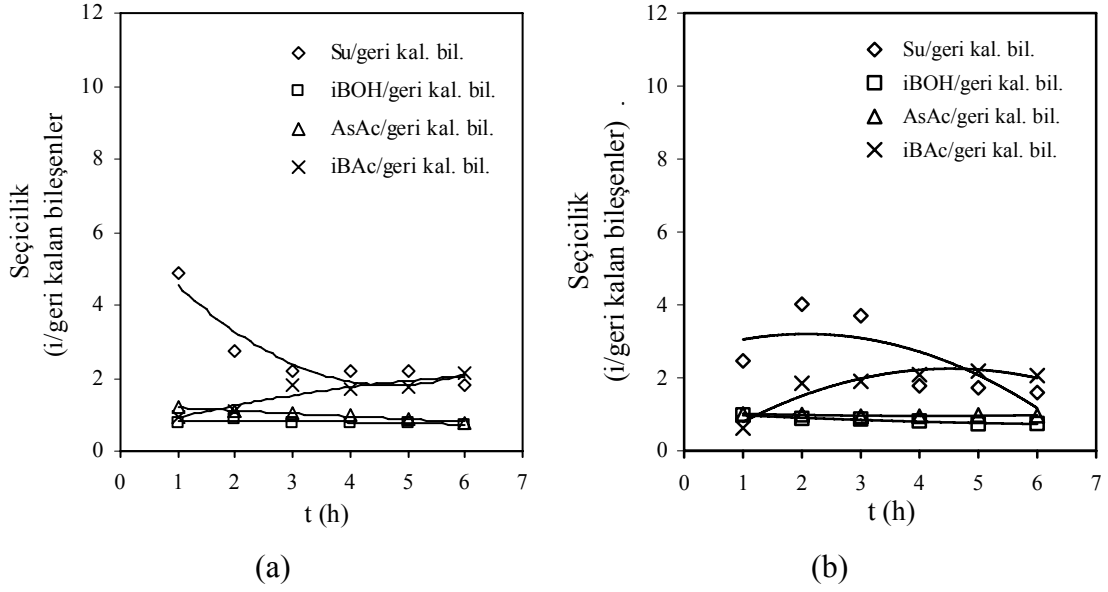


Şekil 5.116 Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

Su seçiciliğinde görülen değişkenliklerin nedeni suyun küçük boyutu nedeniyle suyun membrandan geçişindeki değişkenliklerin daha bariz olarak görülebilmesi yüzündendir. Suyun küçük boyut avantajı ortamda yeteri kadar iBac’ın olmadığı düşük dönüşümlerde seçicilikte rol oynamıştır.

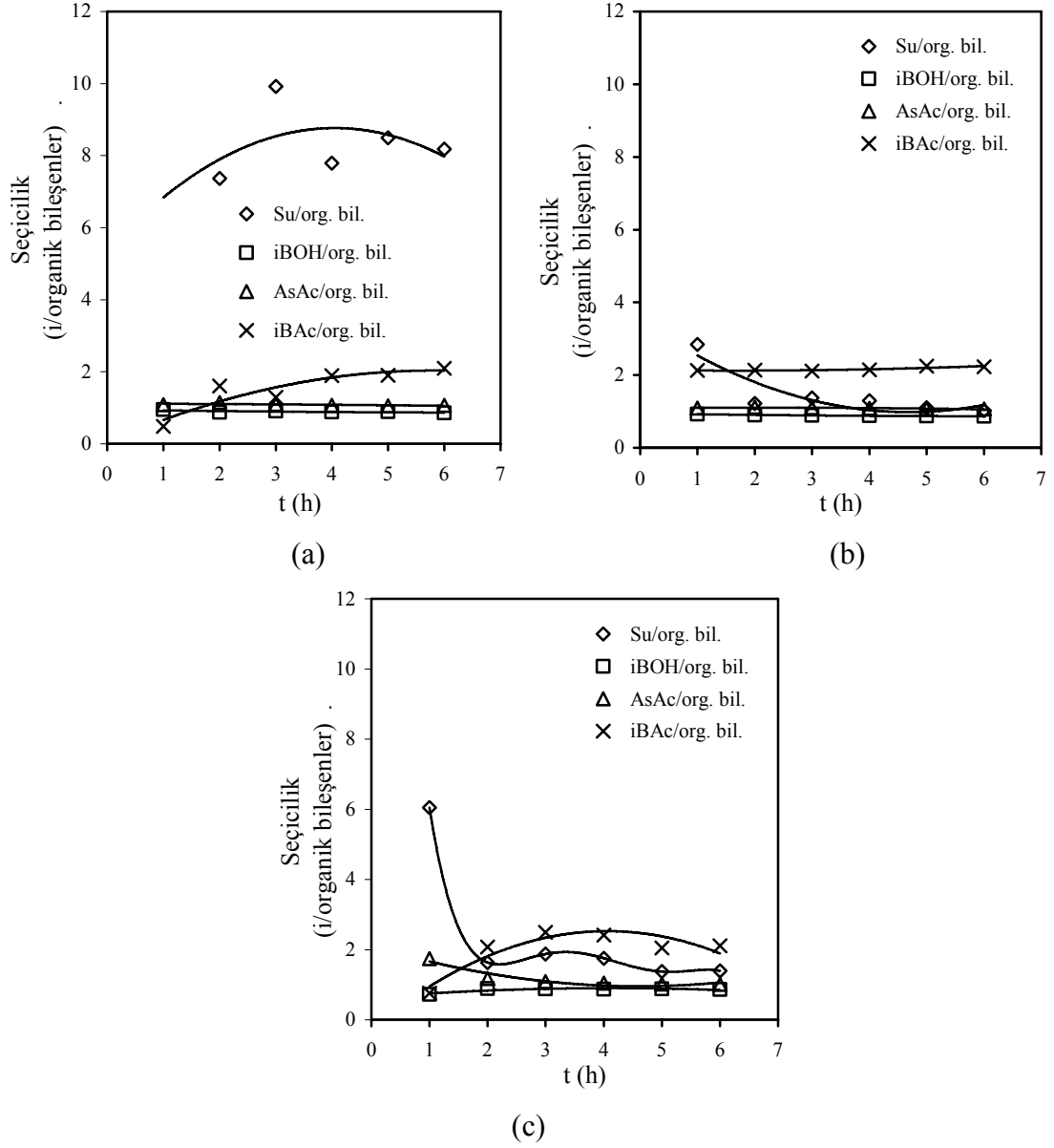


Şekil 5.117 Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

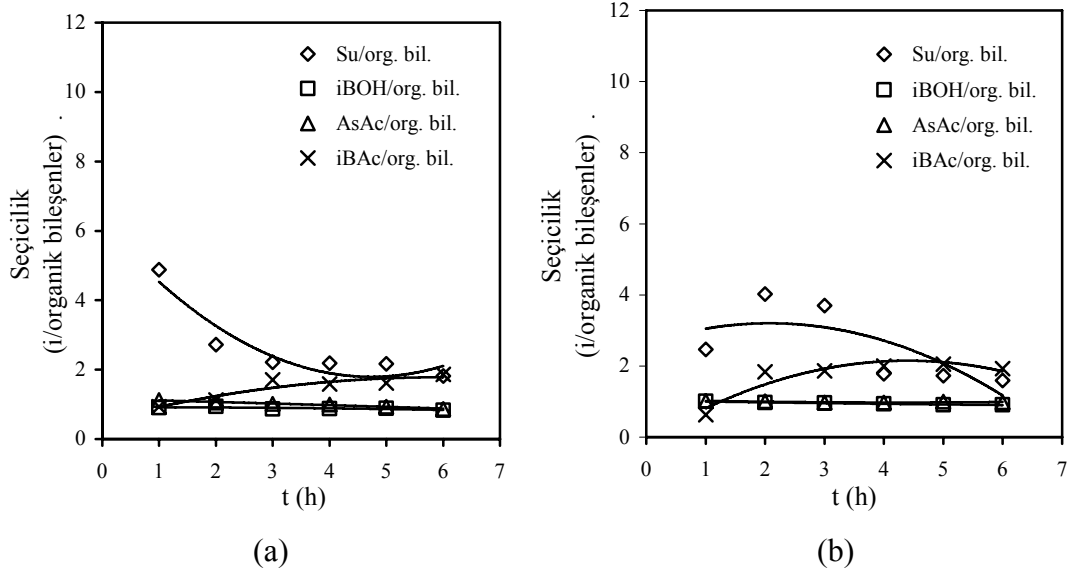


Şekil 5.118 Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin ve organik bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine (Şekil 5.117-120) bakıldığında su seçiciliklerinin izobutil asetat seçiciliklerini zaman zaman geçerek en yüksek seçicilik olduğunu görüyoruz. Bu durumun nedenleri arasında katalizörsüz ortamın sağladığı düşük dönüşüm nedeniyle PDMS membranın kullanıldığı pervaporasyon membran reaktörde taşınımı domine edecek iBAc bileşeninin azlığı dolayısıyla diğer organiklerin plastikleştirici etkisi ve küçük molekül boyutu nedeniyle suyun membrandaki difüzyonunun artması sayılabilir. Buna rağmen, organofilik PDMS membranın çalışılan organik bileşenler arasında en fazla izobutil asetatı seçici olarak geçirdiğinin ispatı olacak şekilde, iBAc seçiciliği genel olarak diğer bileşenlerinkisinin çoğu zaman üzerinde yer almıştır. İBOH ve AsAc seçiciliklerinde ise birbirine yakın seçicilik değerleri görülmesine karşın AsAc seçiciliği, iBOH seçiciliğinin üstünde yer almıştır. Bu durumun oluşmasında AsAc’in iBOH’dan daha küçük olan molekül boyutunun membrandan AsAc’in difüzyonuna olumlu etkisi pay sahibidir.



Şekil 5.119 Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=60°C), a) M=1:1, b) M=1.5:1, c) M=2:1.

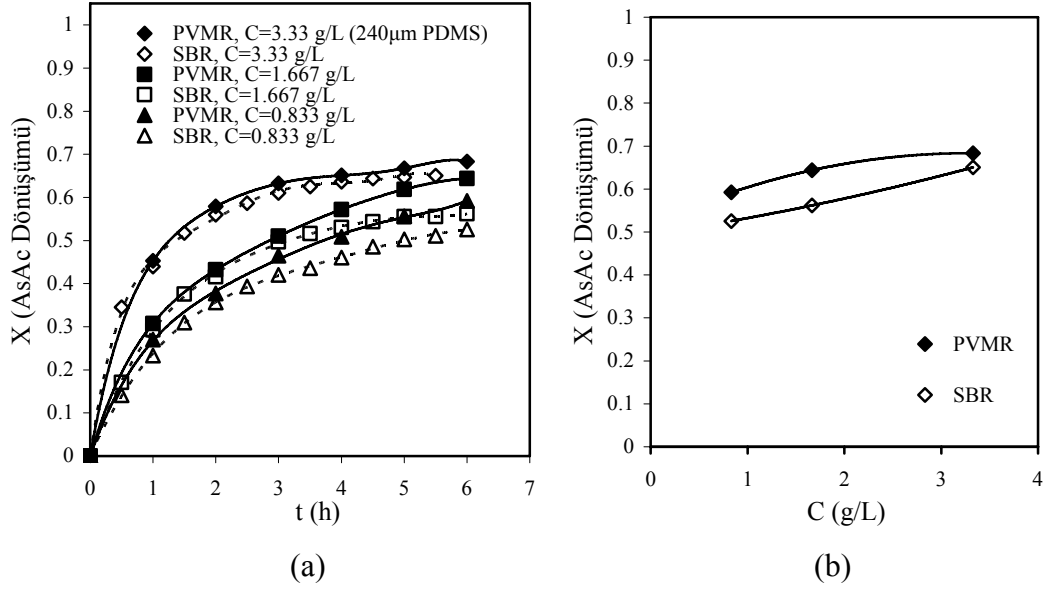


Şekil 5.120 Katalizörsüz olarak farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol + asetik asit + izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, T=70°C), a) M=1:1, b) M=2:1.

5.4 PVMR ve SBR Sonuçlarında Katalizör Derişiminin (C) Etkisi

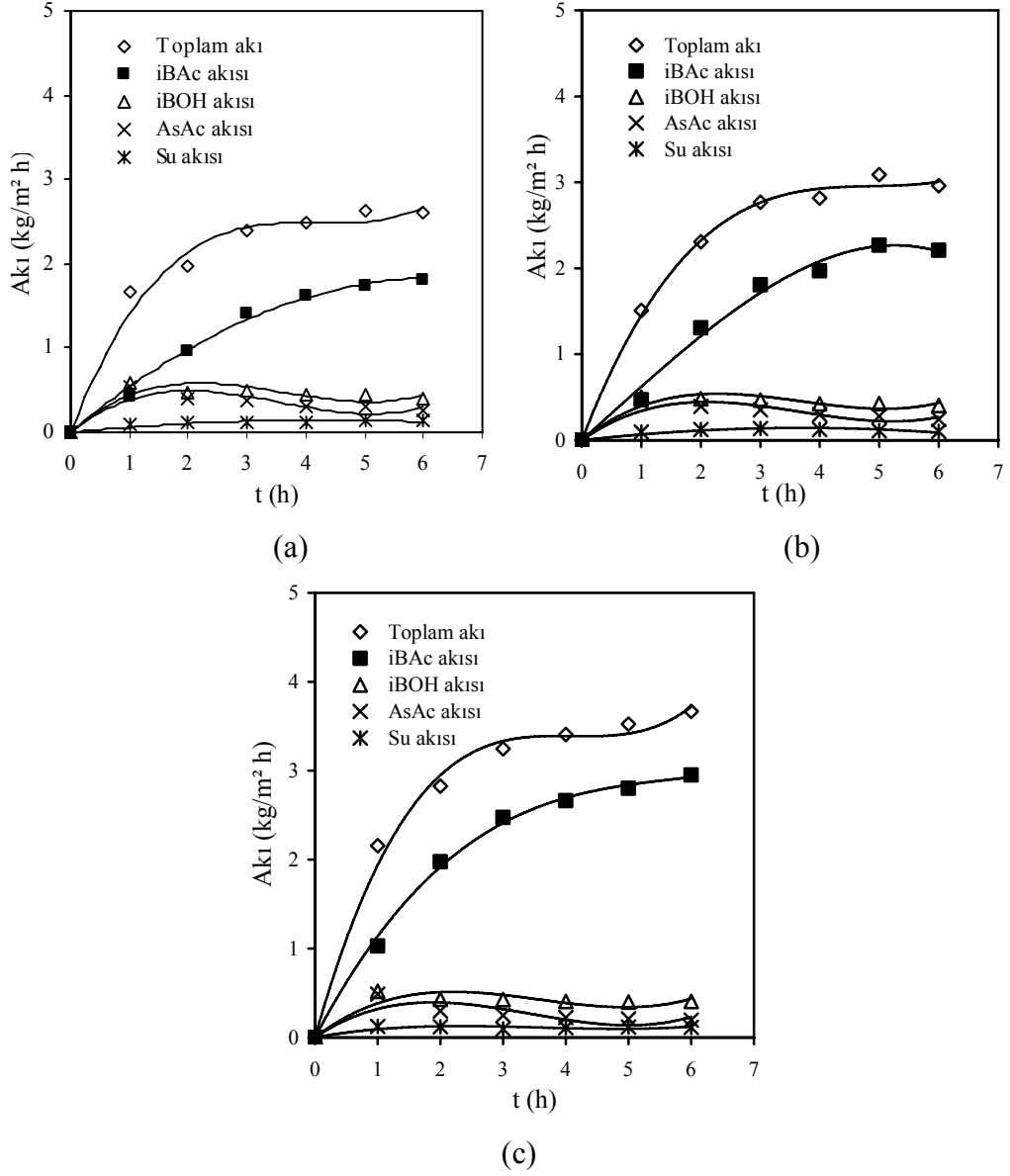
5.4.1 Sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneyler

Sülfürik asit katalizörü ile 60°C’de, eşit molar durumda (M=1), çeşitli katalizör derişimlerinde, pervaporasyon membran reaktör deneyleri yapılmıştır [66], [67]. Şekil 5.121’de PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve bu dönüşümlerin birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. Bu, oluşan izobutil asetatın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir. Ayrıca, sülfürik asit katalizörü ile yapılan deneylerde elde edilen dönüşümler yüksektir. Bunun nedeni homojen bir katalizör olarak sülfürik asitin iyi bir dağılım katsayısı olmasıdır. Mineral asitin (H_2SO_4) her bir atomu katalitik olarak aktifken heterojen katalizörün sadece yüzey atomları aktiftir. Reaktanlar katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve bir aktif merkezdeki reaksiyon komşu merkezleri kapamaz [118].



Şekil 5.121 Farklı sülfürik asit katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin a) zamanın ve b) katalizör derişiminin bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).

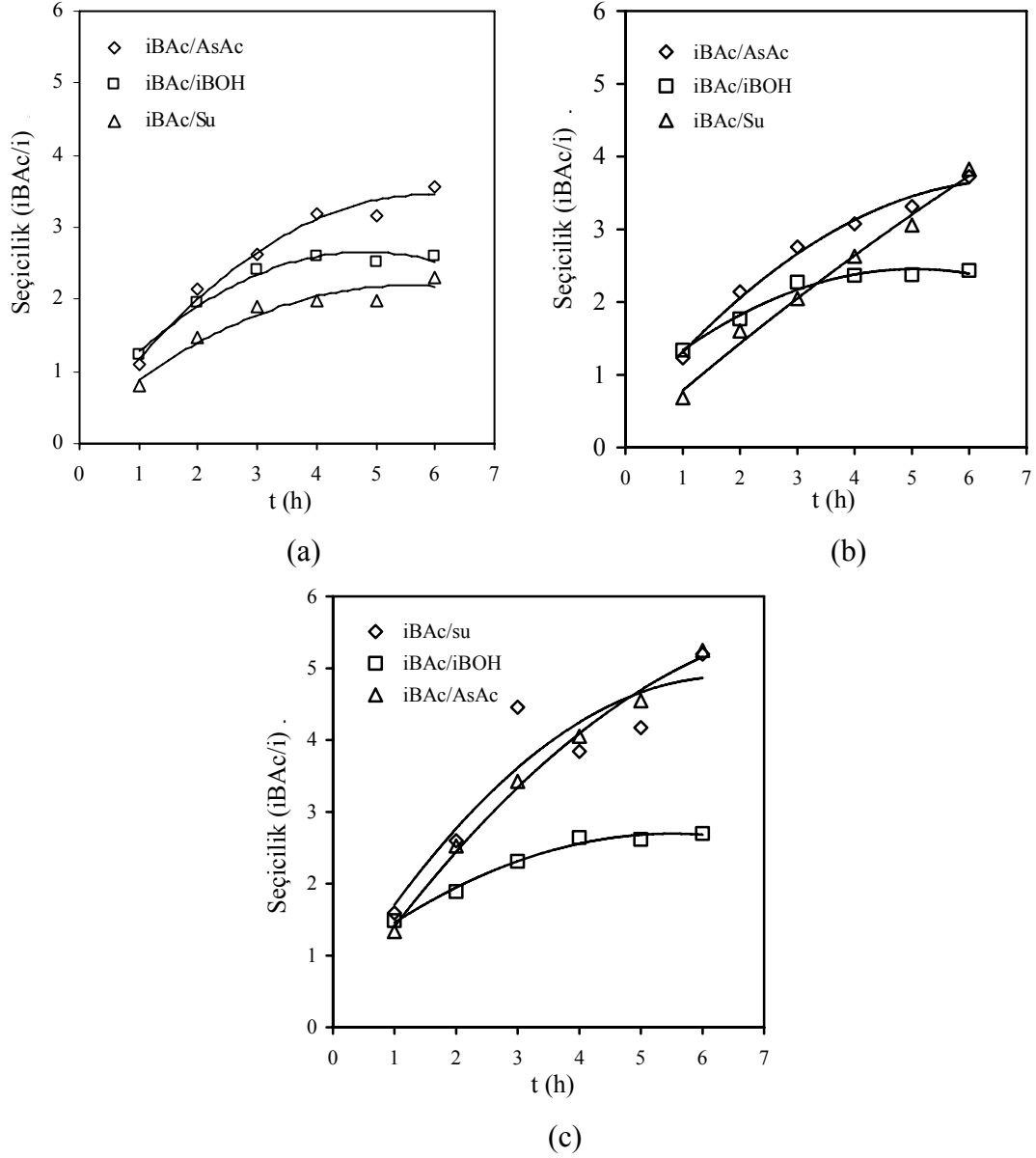
Şekil 5.122’de sülfürik asit katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar görülmektedir. İzobutil asetat akıları, katalizör derişimi arttıkça artmıştır. Homojen bir katalizör olarak yüksek dağılım derecesine sahip olmasından dolayı sülfürik asit katalizörüyle yapılan deneylerde reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve hızlı üretilen iBac’ın yüksek olması beklenen kısmi akılarında da katalizör derişimi arttıkça artış gözlenmiştir.



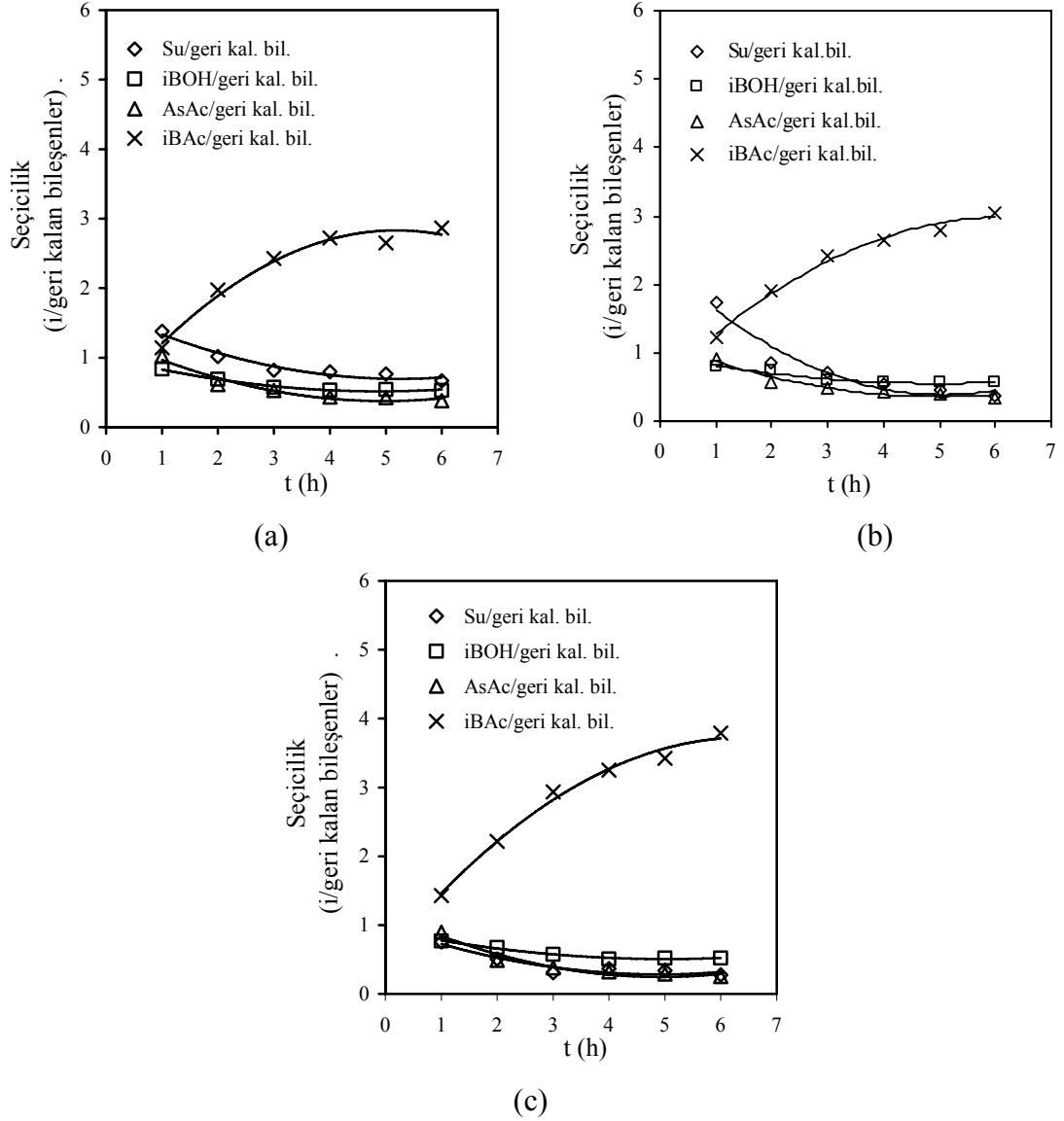
Şekil 5.122 Farklı derişimlerdeki sülfürik asit katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1, T=60°C). a) C=0.833, b) C=1.667, c) C=3.33 g/L H₂SO₄.

Şekil 5.123-125’de izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere karşı, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir. İzobutil asetatın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.123) baktığımızda, iBAc’ın suya karşı seçiciliğinin, genel olarak diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBAc’ın AsAc’e karşı seçiciliğinin ise katalizör derişimi arttıkça iBOH seçiciliğini geçtiğini görüyoruz. Bu durum, söz konusu katalizör derişimleri için PDMS membranın ayırmada iBAc’a karşı en az suyu; katalizör derişimi arttıkça da izobutanolu en fazla geçirdiğini göstermektedir. PDMS membranın iBAc’a

karşı su seçiciliğinde görülen değişkenliğin sebebi suyun diğer bileşenlere göre oldukça küçük olan boyutunun membran gevşedikçe daha fazla etkinlik kazanmasından kaynaklanmaktadır.

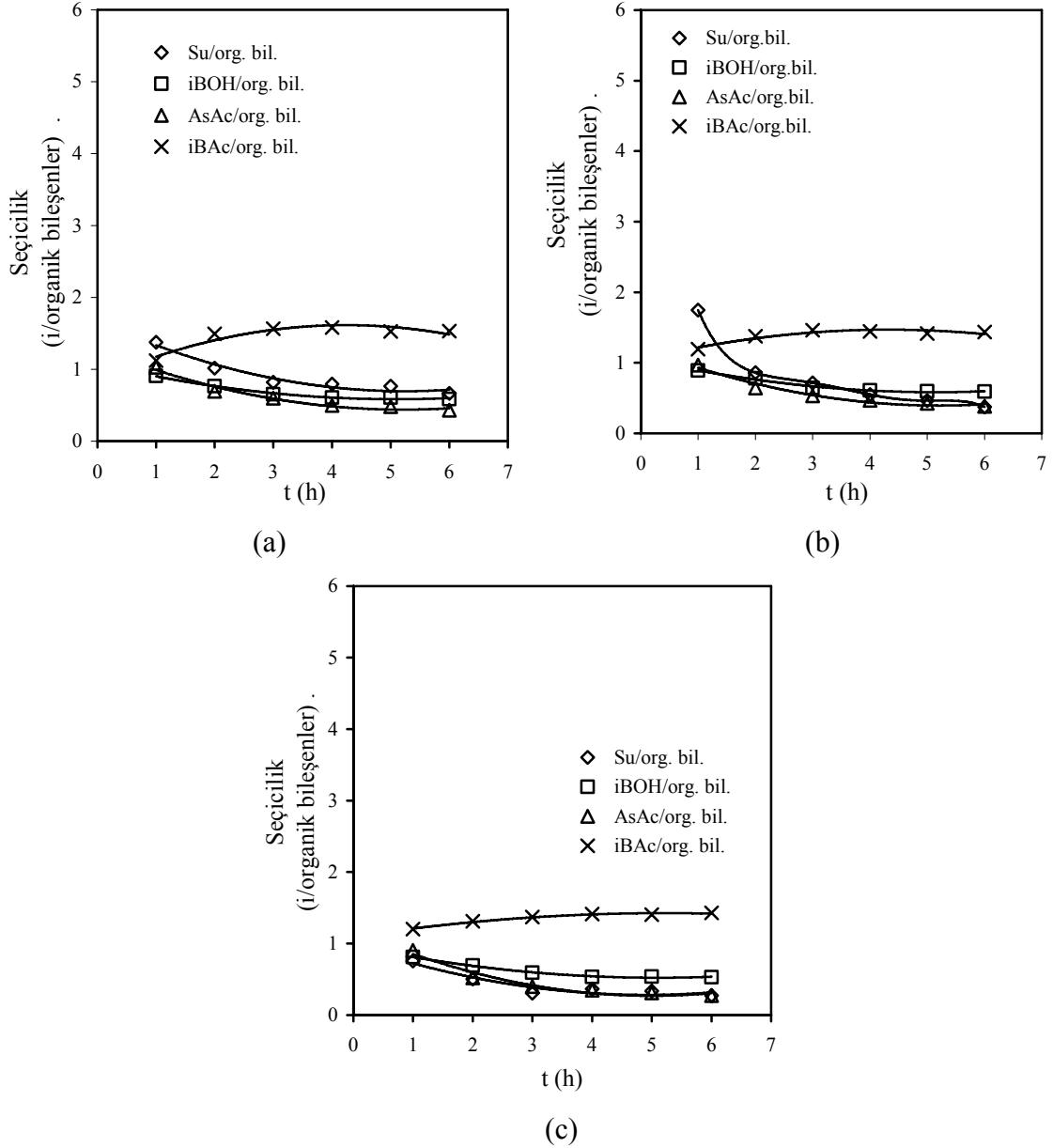


Şekil 5.123 Farklı derişimlerdeki sülfürik asit katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) 0.833, b) 1.667, c) 3.33 g/L H₂SO₄.



Şekil 5.124 Farklı derişimlerdeki sülfürik asit katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) 0.833, b) 1.667, c) 3.33 g/L H₂SO₄.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin ve organik bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine bakıldığında izobutil asetat seçiciliklerinin büyük farkla en yüksek olduğu gözlenmektedir. Organofilik PDMS membran bu organik bileşenler arasında en fazla izobutil asetatı seçmektedir. Yüksek dönüşüm sağlayan H₂SO₄ katalizörü varlığındaki deneylerde de ortamda yeterince iBAc reaksiyonla üretiliyor olması sebebiyle de iBAc seçiciliği ciddi bir farkla diğer bileşen seçiciliklerinin önünde yer almıştır.

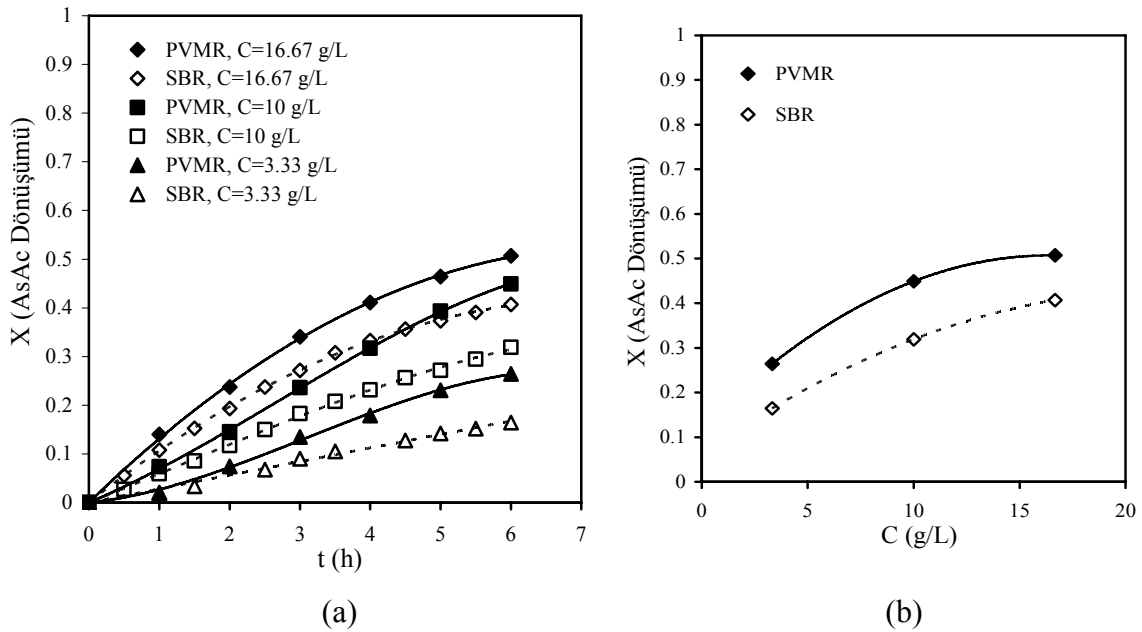


Şekil 5.125 Farklı derişimlerdeki sülfürik asit katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=0.833 g/L, b) C=1.667 g/L, c) C=3.33 g/L H₂SO₄.

5.4.2 Amberlyst 15 katalizörü ile yapılan deneyler

Amberlyst 15 katalizörü ile 60°C’de, eşit molar durumda (M=1:1), çeşitli katalizör derişimlerinde, PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır [64], [65]. Şekil 5.126’da, PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümlerin zamanla ve katalizör derişimiyle değişimleri ve bu dönüşümlerin birbiriyle karşılaştırılmaları görülmektedir. PVMR’de elde edilen dönüşümler SBR’e göre daha yüksektir. Bu, oluşan izobutil asetatın sürekli olarak

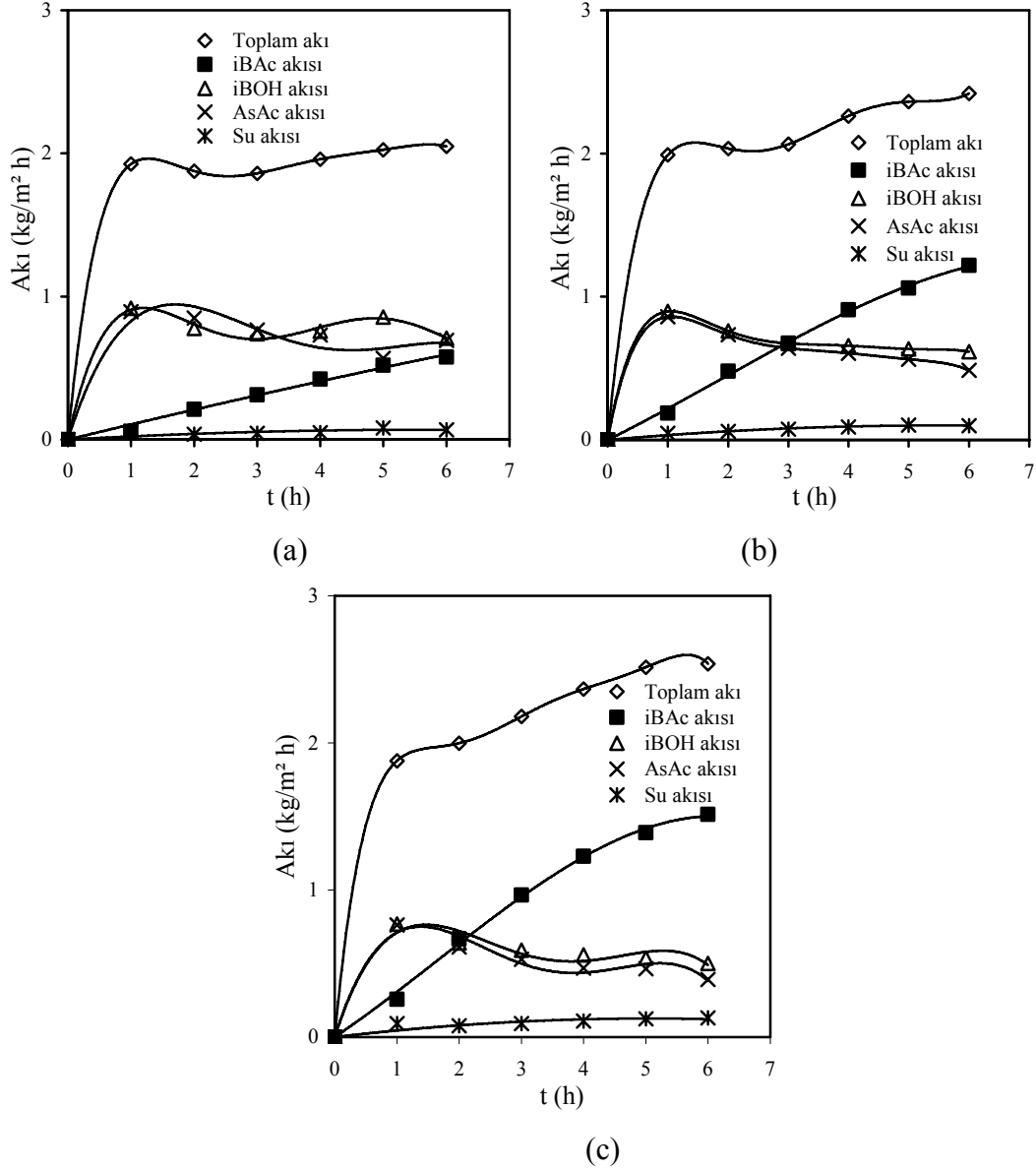
membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.



Şekil 5.126 Farklı Amberlyst 15 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, a) zamanın ve b) katalizör derişiminin bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).

Direkt olarak esterleşme kinetiğini etkileyen faktör olan katalizör derişimi (C) reaksiyonu hızlandırmak suretiyle daha kısa sürelerde yüksek dönüşümlere ulaşılmasını sağlamaktadır. Amberlyst 15 katalizör derişimi arttıkça reaksiyon daha hızlı bir şekilde gerçekleşerek birim zamanda üretilen iBac hızı arttığından dolayı dönüşümler de artmıştır.

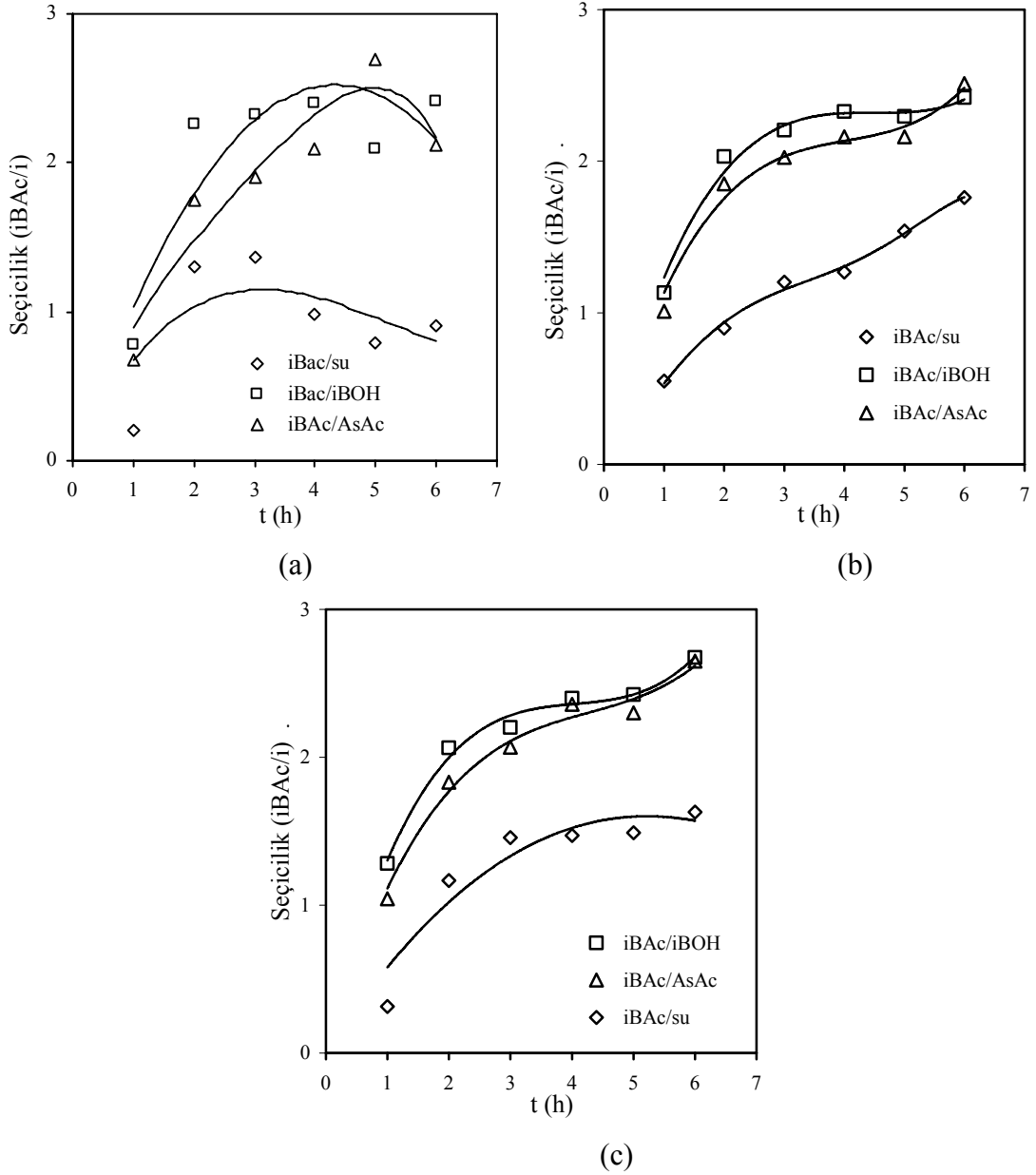
Şekil 5.127’de Amberlyst 15 katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar görülmektedir. İzobutil asetat akıları, katalizör derişimi arttıkça iBac üretimi hızlandığı için aynı reaksiyon süresinde daha çok üretildiğinden dolayı artmıştır. Genel olarak reaksiyonun ilerledikçe artan iBac miktarına bağlı olarak kısmi akı sıralaması şu şekildedir: $J_{iBac} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$. Bu sonuç bileşenlerin polariteleriyle uyumludur.



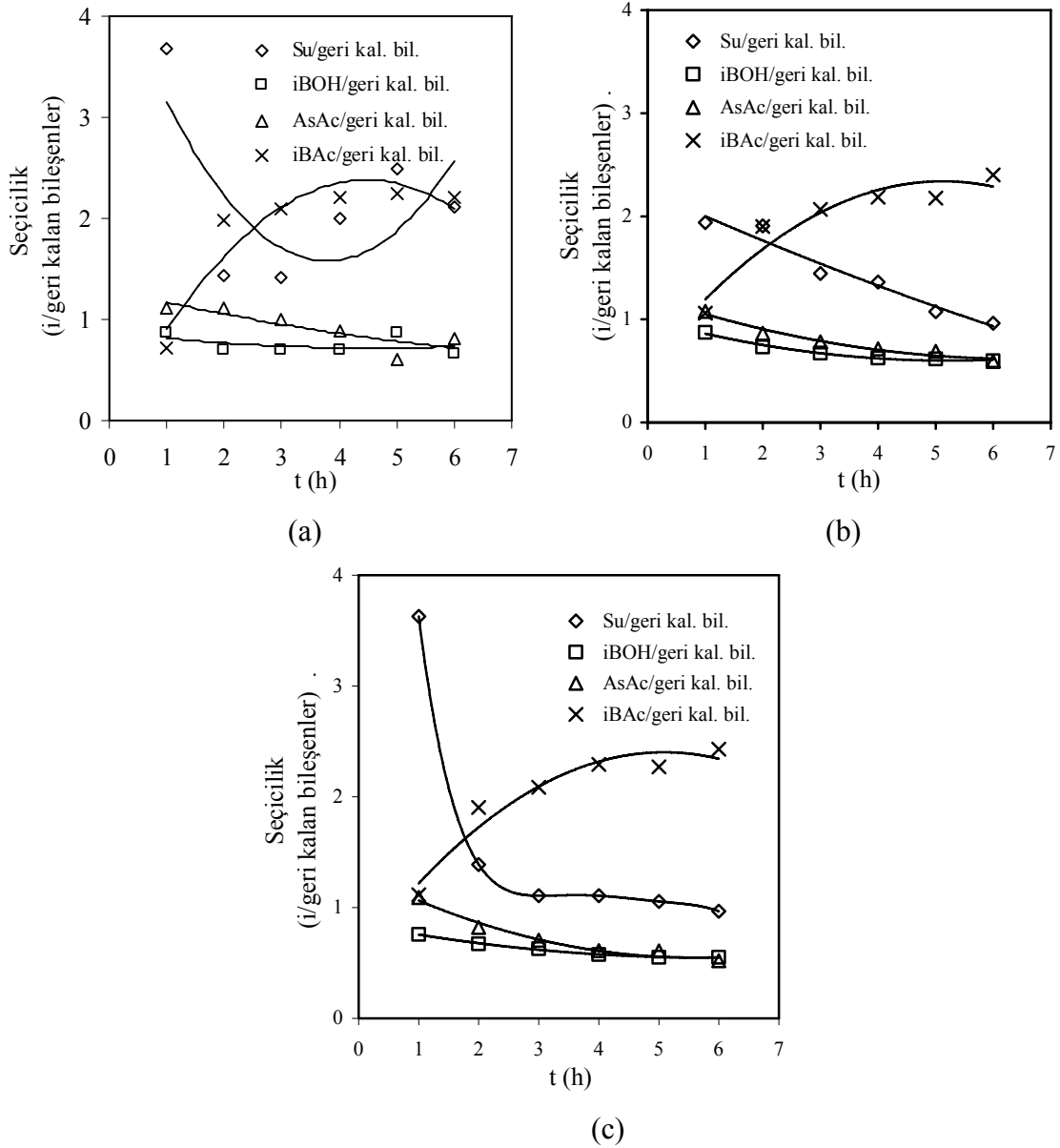
Şekil 5.127 Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 15.

Şekil 5.128’de, yapılan PVMR deneylerinde, iBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçicilikleri görülmektedir. iBac’ın iBOH’e karşı seçiciliğinin diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBac’ın suya karşı seçiciliğinin diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, PDMS membranının ayırmada izobutil asetata karşı en az iBOH’ü; görece de olsa iBac’a karşı suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. Bu durum, iBac’e karşı membran seçici geçiş sıralamasının molekül boyutundan etkilendiğini göstermektedir. Membranın kısıtlı serbest hacminden suyun geçişi, suyun AsAc ve iBOH’dan çok daha küçük bir molekül olması (Molar Hacim_{su}: 18.07 cm³/mol,

Molar Hacim_{AsAc}: 57.53 cm³/mol, Molar Hacim_{iBOH}: 92.91 cm³/mol [71]) sayesinde kolaylaşır ve suyun permeattaki yüzdesi görece olarak artar. Genel olarak, Amberlyst 15' li PVMR deneylerinde iBac'e karşı seçicilik sıralaması $\alpha_{\text{izobutanol}} < \alpha_{\text{asetik asit}} < \alpha_{\text{su}}$ şeklinde olmuştur.

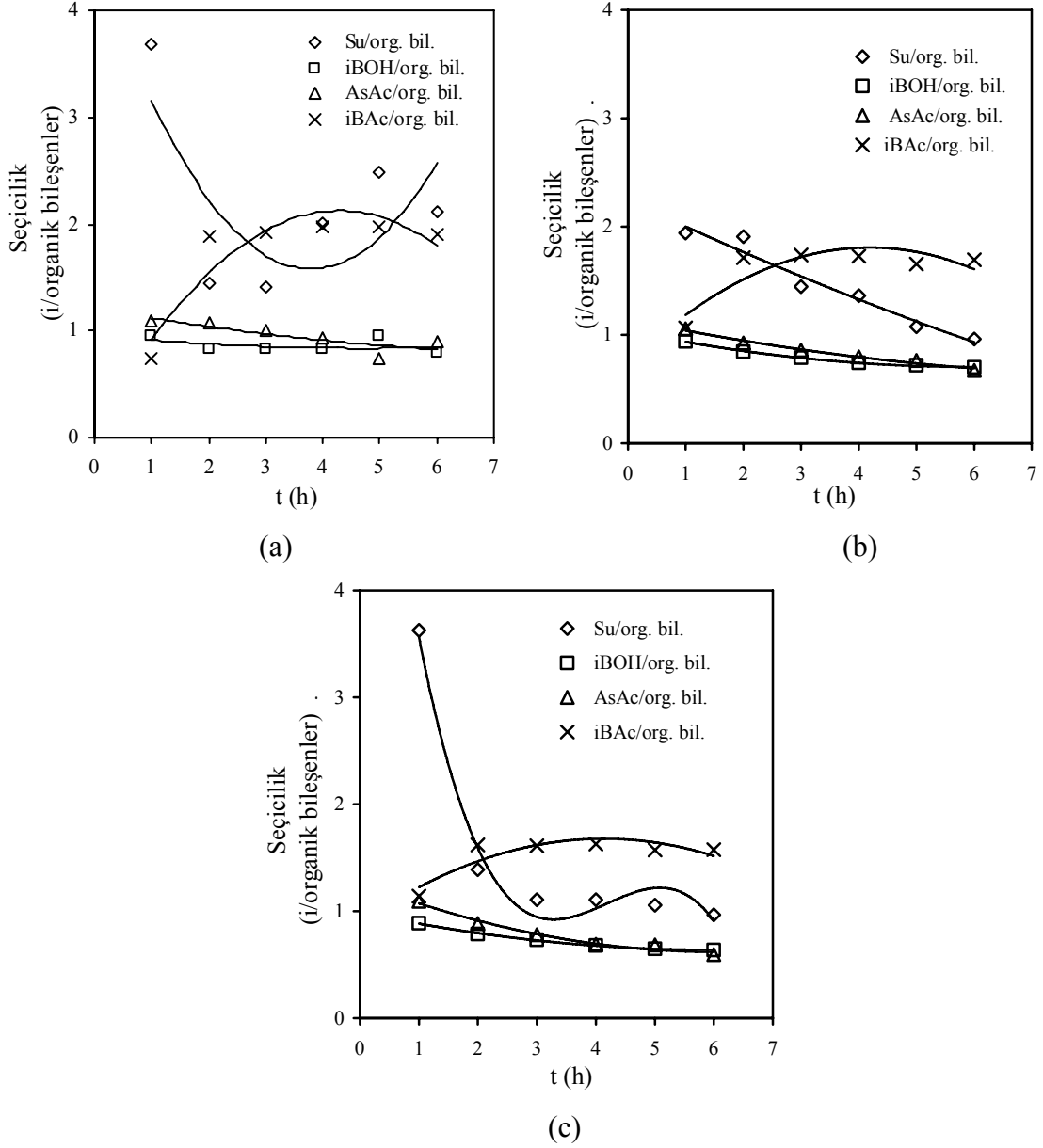


Şekil 5.128 Farklı derişimlerdeki Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 15.



Şekil 5.129 Farklı derişimlerdeki Amberlyst 15 katalizörü ile pervaporasyon PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 15.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine (Şekil 5.129) bakıldığında izobutil asetat seçiciliklerinin diğer bileşenlere nazaran oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde, kendisi de organik bir bileşik olan iBAC’ın geri kalan diğer toplam organiklere olan seçicilikleri (Şekil 5.130) de diğer bileşenlerin toplam organiklere olan seçiciliklerine göre biraz daha yüksektir. Bu iki durum PDMS membranın bu organik bileşenler arasında en fazla iBAC’ı seçici olarak geçirdiğini bir kez daha göstermektedir.

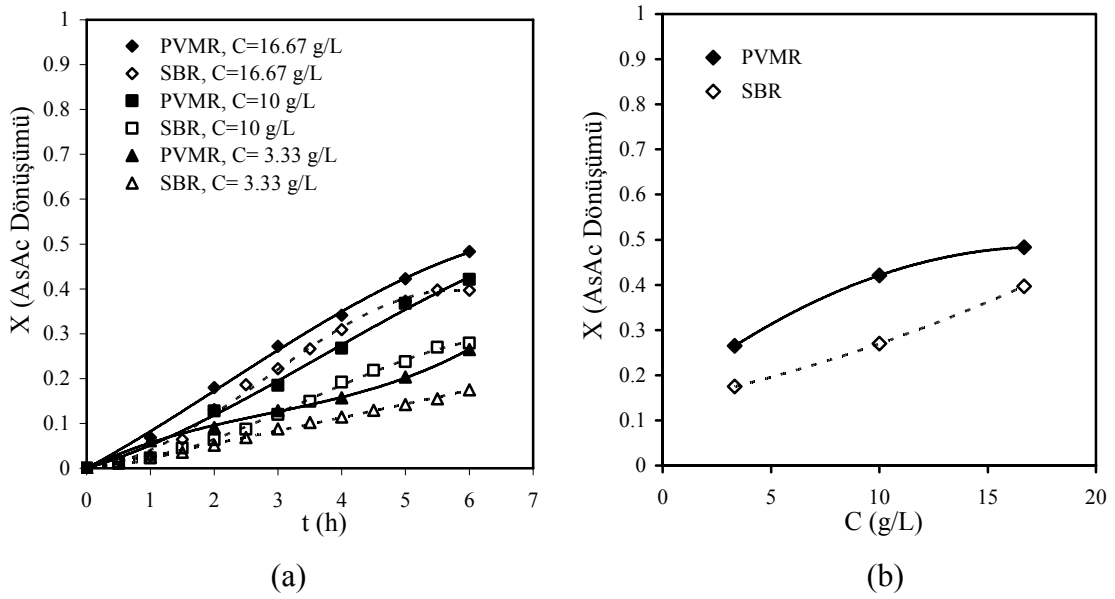


Şekil 5.130 Farklı derişimlerdeki Amberlyst 15 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 15.

5.4.3 Amberlyst 35 katalizörü ile yapılan deneyler

Amberlyst 35 katalizörü ile 60°C’de, eşit molar durumda (M=1:1), çeşitli katalizör derişimlerinde, pervaporasyon membran reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.131’de PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve bu dönüşümlerin birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. Bu, oluşan izobutil asetatın sürekli olarak

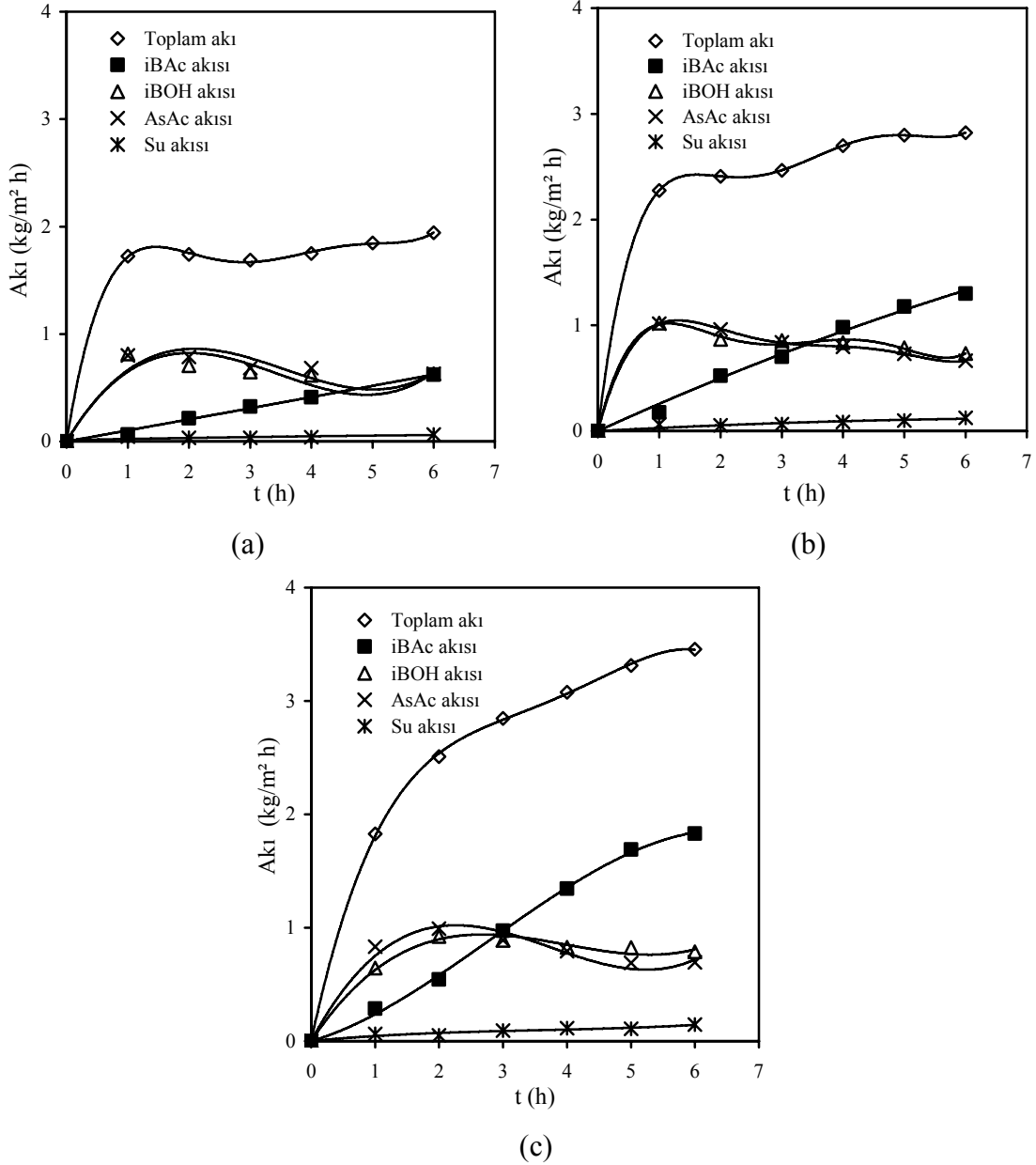
membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.



Şekil 5.131 Farklı Amberlyst 35 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, a) zamanın ve b) katalizör derişiminin bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).

Amberlyst 35 katalizör derişimi arttıkça reaksiyon hızı artmış, dolayısıyla reaksiyon süresi kısalmıştır. Membran seçici bileşen olan iBac üretimi katalizör derişiminin artmasıyla hızlanmış, ortamda yeteri kadar iBac bulunması PDMS membranın iBac ürünün etkin olarak uzaklaştırabilmesine olanak sağlamıştır.

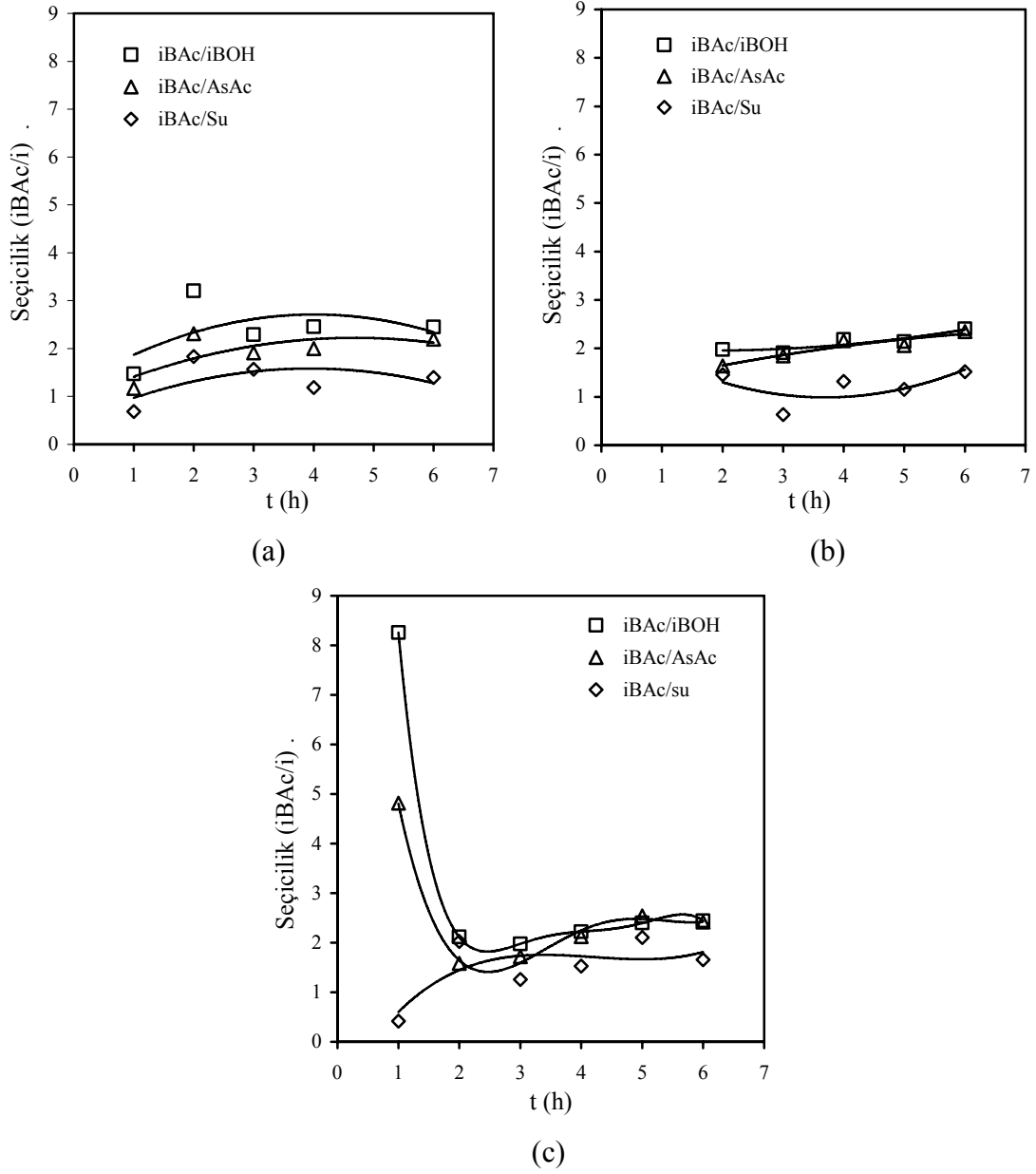
Şekil 5.132’de Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar görülmektedir. Toplam akı ve membrandaki taşınımaya yön veren bileşen olan iBac kısmi akıları da katalizör derişimi arttıkça artmıştır. AsAc ve iBOH kısmi akıları birbirine çok yakın seyretmekte ve aralarında rekabet bulunmaktadır.



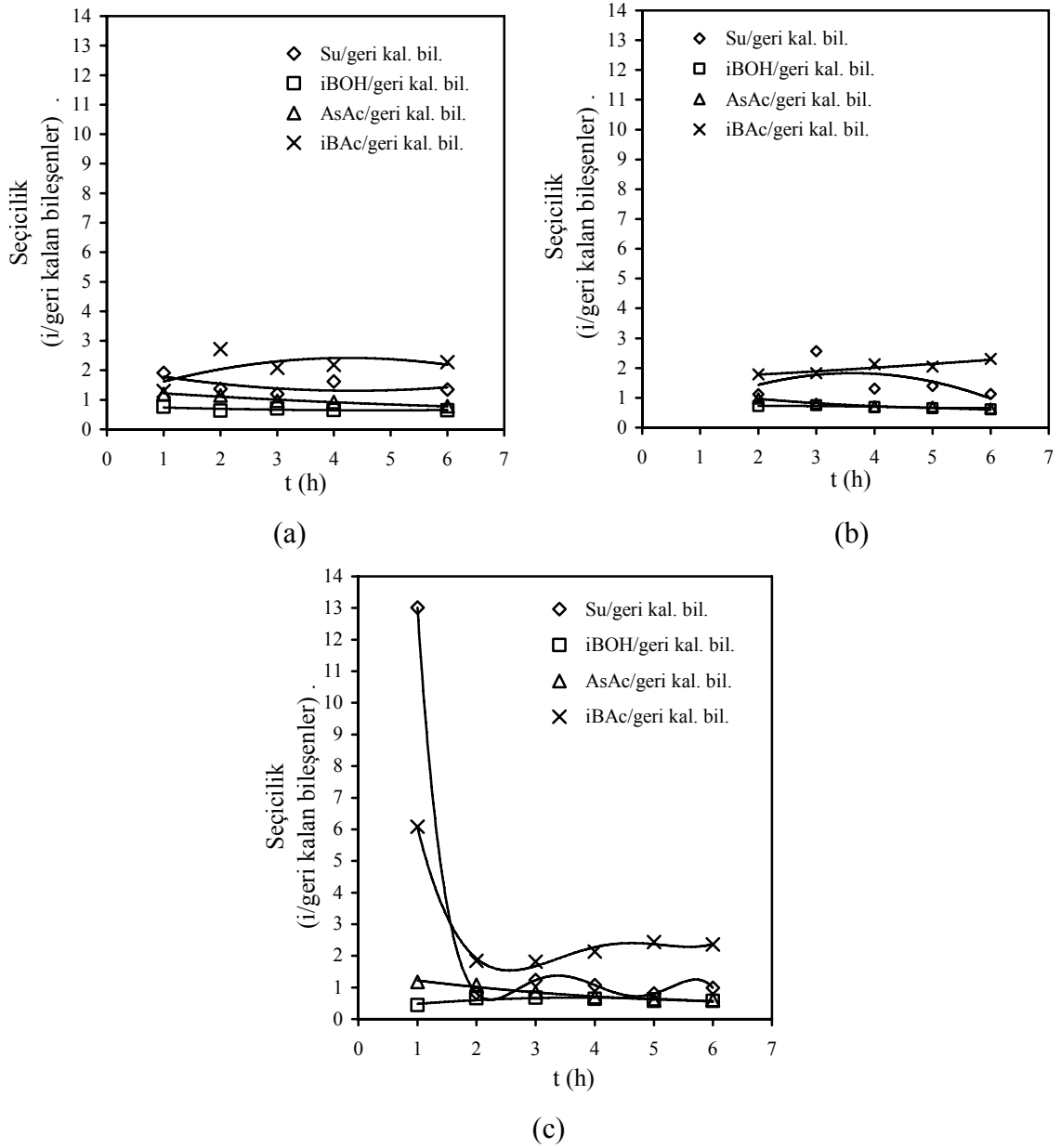
Şekil 5.132 Farklı derişimlerdeki Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33, b) C=10, c) C=16.67 g/L Amberlyst 35.

Şekil 5.133-135’de, sırasıyla iBac’ın tek tek diğer bileşenlere, toplam geri kalan diğer bileşenlere ve organik bileşenler toplamına karşı seçicilikleri görülmektedir. iBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.133) baktığımızda, iBac’ın iBOH’e karşı seçiciliğinin, bütün katalizör derişimleri (C) için, genel olarak diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, suya karşı seçiciliğinin diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, PDMS membranın ayırmada iBac’a karşı en az izobutanolü; görelî de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. PDMS

membranın iBac'a karşı su seçiciliğinde görülen değişkenliğin sebebi ise suyun diğer bileşenlere göre küçük olan boyutunun membran gevşedikçe daha fazla etkili olmasından kaynaklanmaktadır.



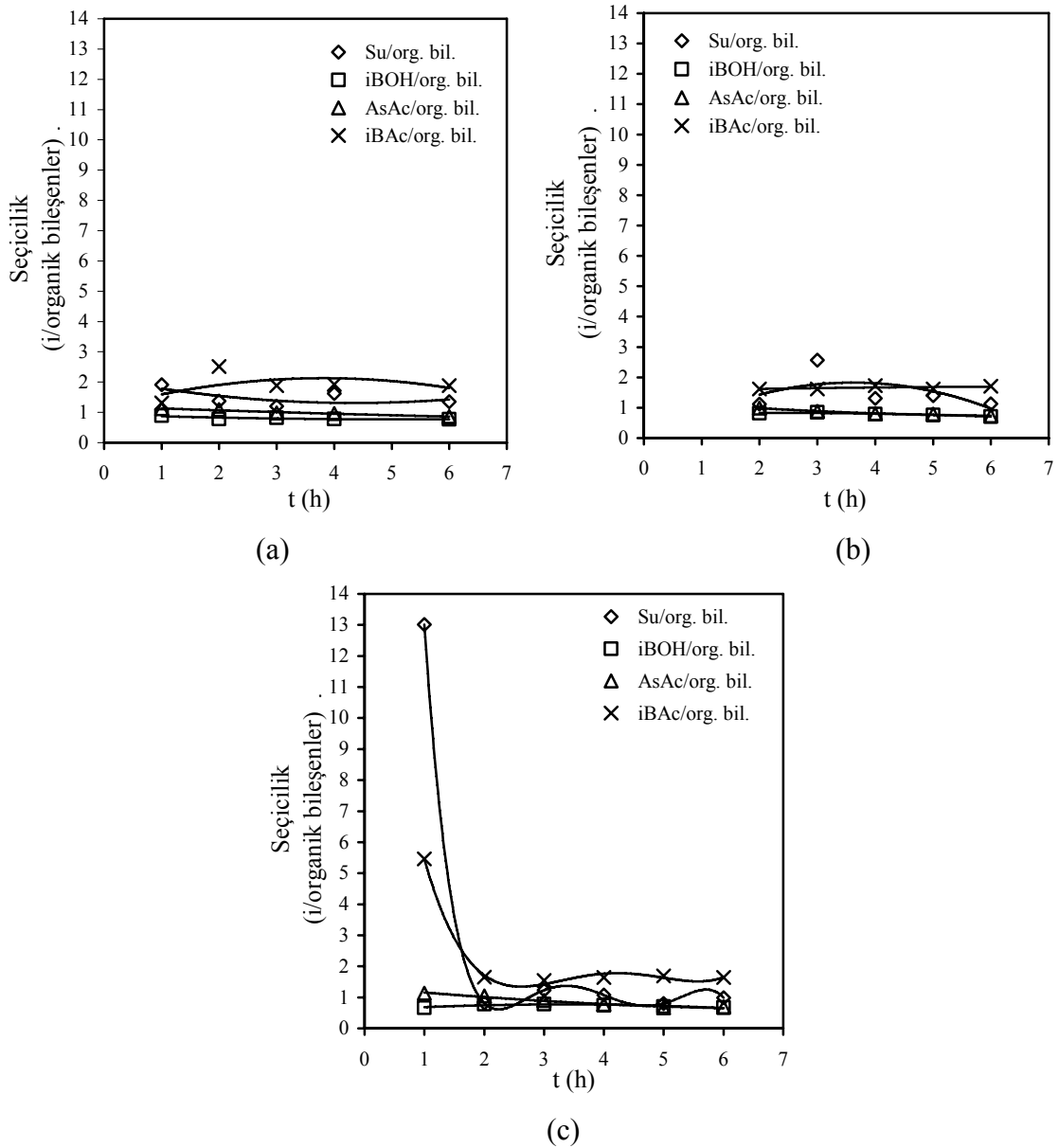
Şekil 5.133 Farklı derişimlerdeki Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 35.



Şekil 5.134 Farklı derişimlerdeki Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 35.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine bakıldığında iBAC seçiciliklerinin iBAC’ın toplam organiklere olan seçiciliklerinde olduğu gibi genelde en yüksek olduğu gözlenmektedir. Organofilik PDMS membran bu organik bileşenler arasında en fazla iBAC’ı seçici olarak geçirmektedir. Su seçiciliğinde

görülebilen oynamaların nedeni suyun görece küçük molekül boyutundan kaynaklanmaktadır.

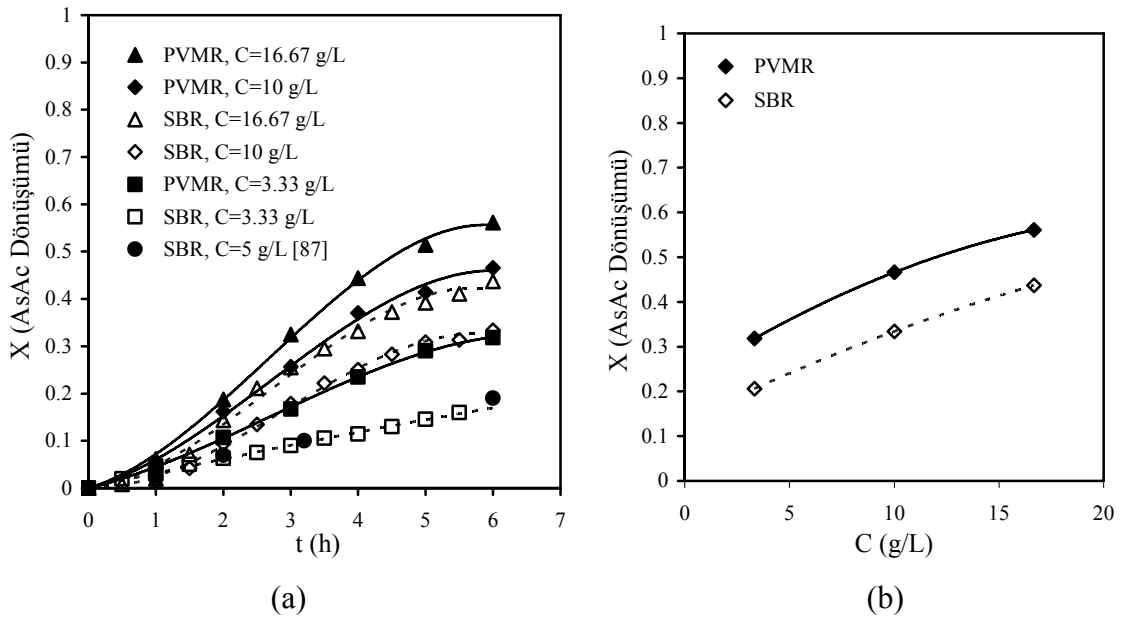


Şekil 5.135 Farklı derişimlerdeki Amberlyst 35 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlyst 35.

5.4.4 Amberlite IR-120 katalizörü ile yapılan deneyler

Amberlite IR-120 katalizörü ile 60°C’de, eşit molar durumda (M=1:1), çeşitli katalizör derişimlerinde, PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.136’da PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve bu dönüşümlerin birbiriyle

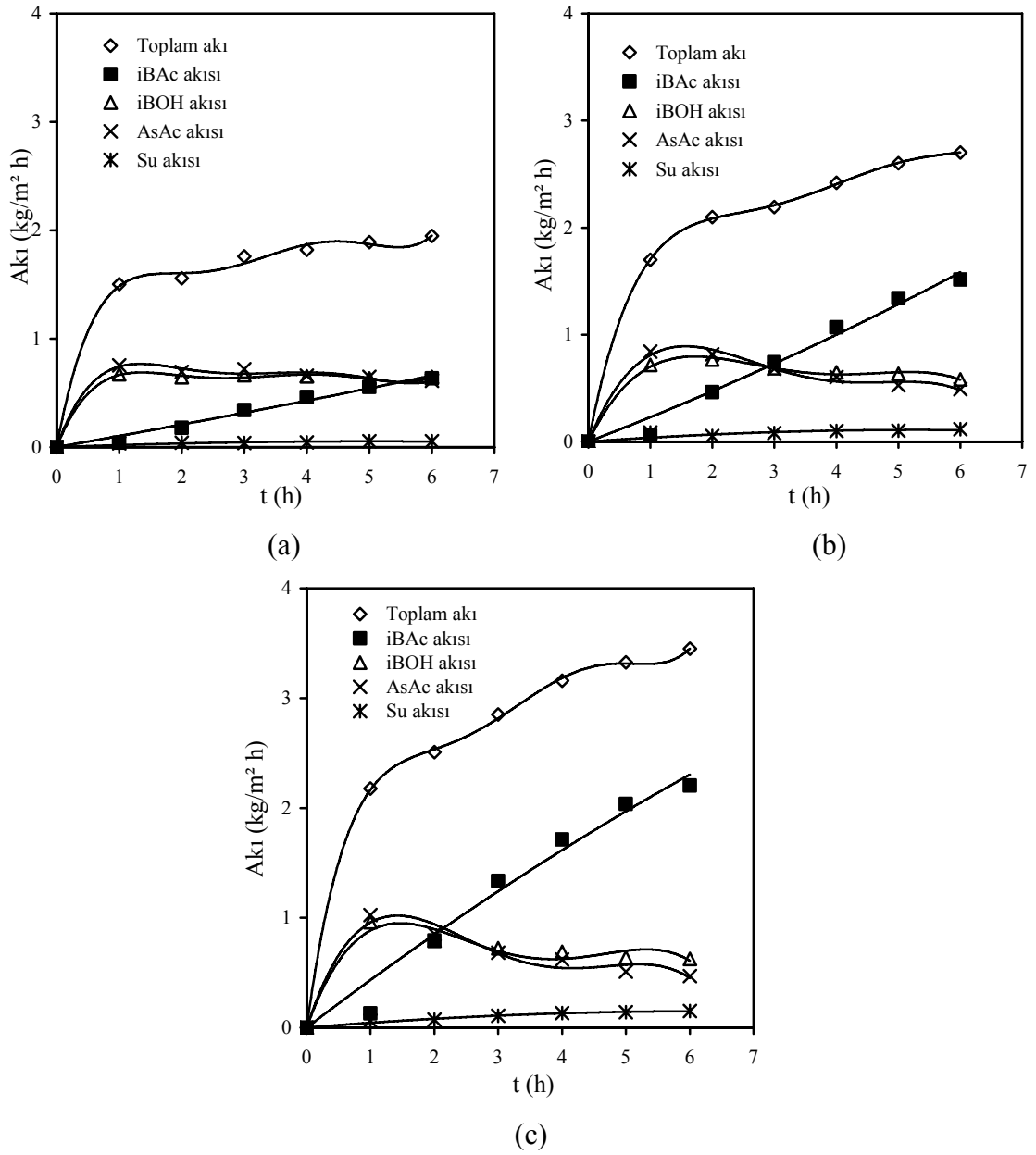
karşılaştırılması görülmektedir. Ayrıca Şekil 5.136 (a)'da, literatürde Amberlite IR-120 katalizörüyle izobutanol-asetik asit esterleşme reaksiyonu için SBR'de elde edilmiş bazı dönüşüm değerleri de [87] karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Literatürde geçen dönüşüm değerleriyle, bu doktora tezi kapsamında yapılmış SBR dönüşüm değerlerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. Bu, oluşan iBac'ın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucudur. Katalizör derişimi arttıkça dönüşümler artmıştır.



Şekil 5.136 Farklı Amberlite IR-120 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR'de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, a) zamanın ve b) katalizör derişiminin bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).

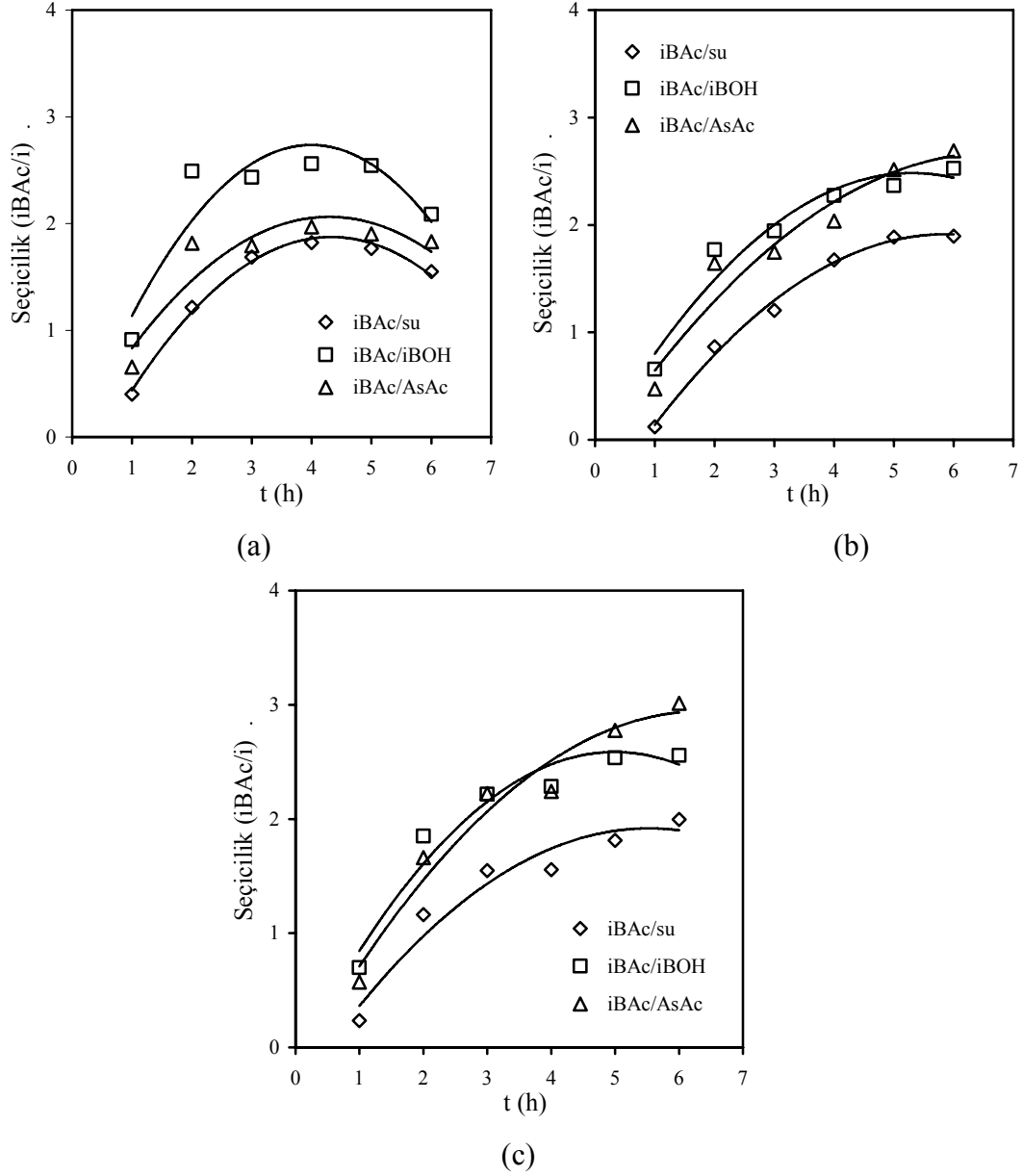
Şekil 5.137'de Amberlite IR-120 katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar görülmektedir. İzobutil asetat akıları, katalizör derişimi arttıkça artmıştır. Membran seçici bileşen olan iBac'ın reaksiyonla daha kısa sürelerde elde edilmesine dayanan iBac kısmi akısının artışı toplam akı artışını da beraberinde getirmiştir. Ayrıca bu bileşenin PDMS membran üzerindeki plastikleştirici etkisi sayesinde diğer bileşenlerin kısmi akılarında da ufak bir artışın olduğu gözlenmiştir. İBOH kısmi akıları katalizör derişimi arttıkça (dönüşüm arttıkça) AsAc kısmi akılarının üstünde çıkmıştır. Bu durumun oluşmasında iBOH'ün

AsAc'ten daha büyük olan molekül boyutunun membran serbest hacmini kaplayarak AsAc'in difüzyonunu zorlaştırmasının payı vardır.



Şekil 5.137 Farklı derişimlerdeki Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33, b) C=10, c) C=16.67 g/L Amberlite IR-120.

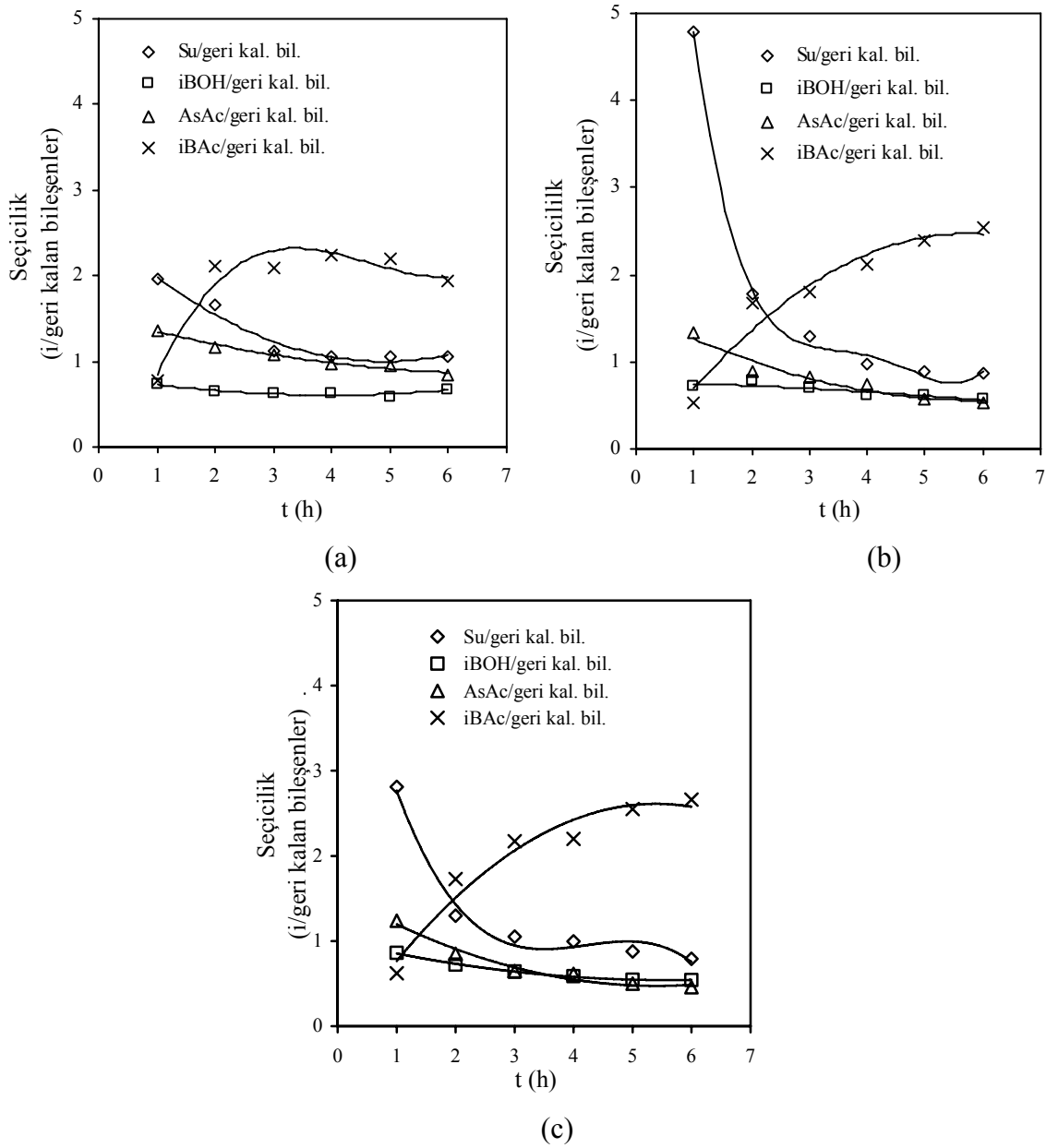
Şekil 5.138-140 arasında izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere karşı, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir.



Şekil 5.138 Farklı derişimlerdeki Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlite IR-120.

iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.138) baktığımızda iBac’ın iBOH’e karşı seçiciliğinin, bütün katalizör derişimleri (C) için, genel olarak diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, iBac’ın suya karşı seçiciliğinin diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu katalizör derişimleri için PDMS membranın ayırmada izobutil asetata karşı en az izobutanolü; görelî de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. PDMS membranın iBac’e karşı su seçiciliğinde görülen

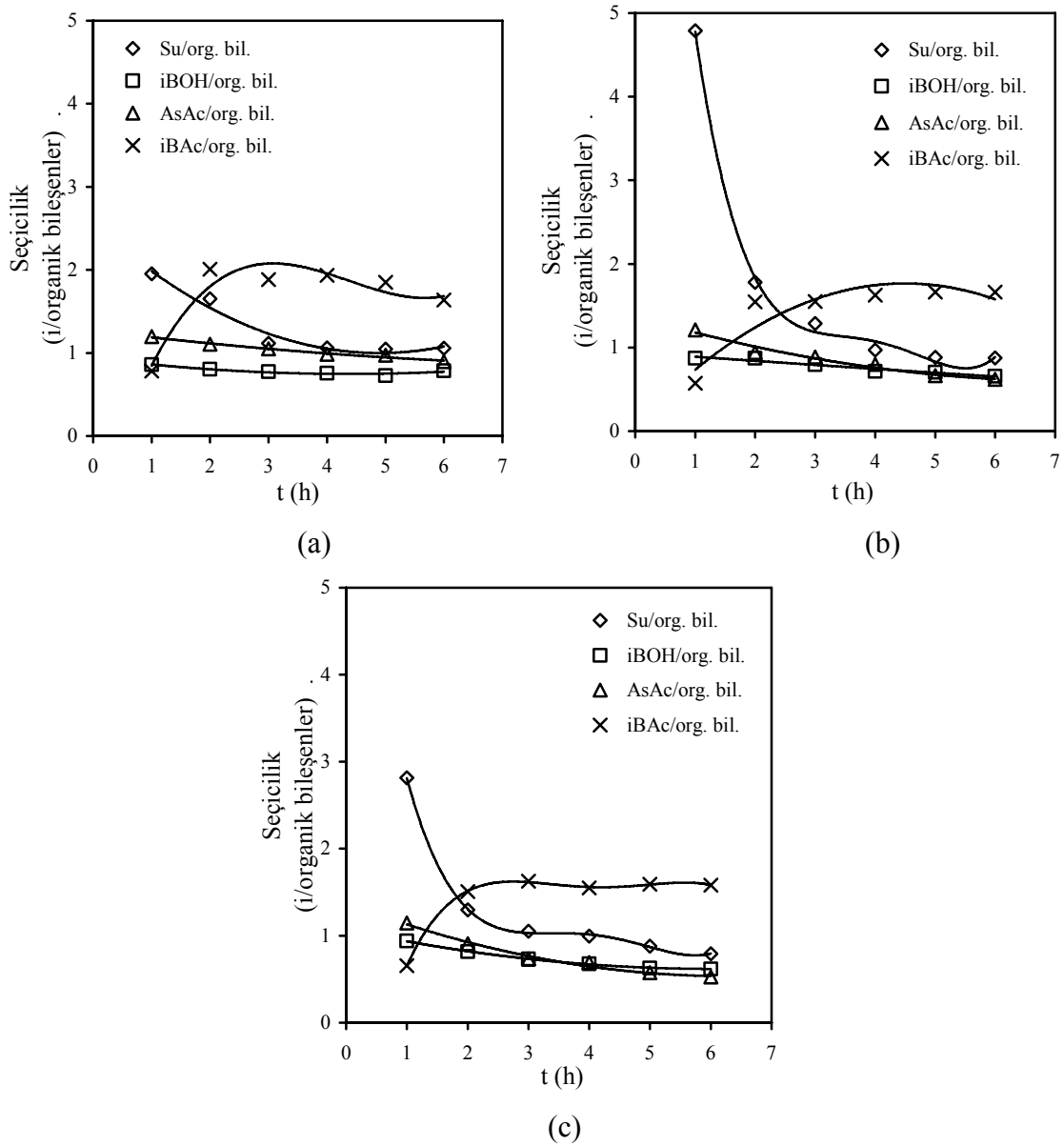
değişkenliğin sebebi ise suyun diğer bileşenlere göre oldukça küçük olan boyutunun membran gevşedikçe daha fazla etkinlik kazanmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.139 Farklı derişimlerdeki Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($M=1:1$, $T=60^{\circ}\text{C}$), a) $C=3.33$ g/L, b) $C=10$ g/L, c) $C=16.67$ g/L Amberlite IR-120.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin ve organik bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine bakıldığında membran seçici bileşen olan izobutil asetat seçiciliklerinin genelde beklendiği üzere en yüksek olduğu gözlenmektedir. İBOH seçicilikleri ise her iki seçicilik türü için de, katalizör derişimi arttıkça (dönüşüm arttıkça) AsAc

seçiciliklerinin üstüne çıkmaya başlamıştır. Bu durumun oluşmasında molekül boyutu farkının etkisi pay sahibidir.

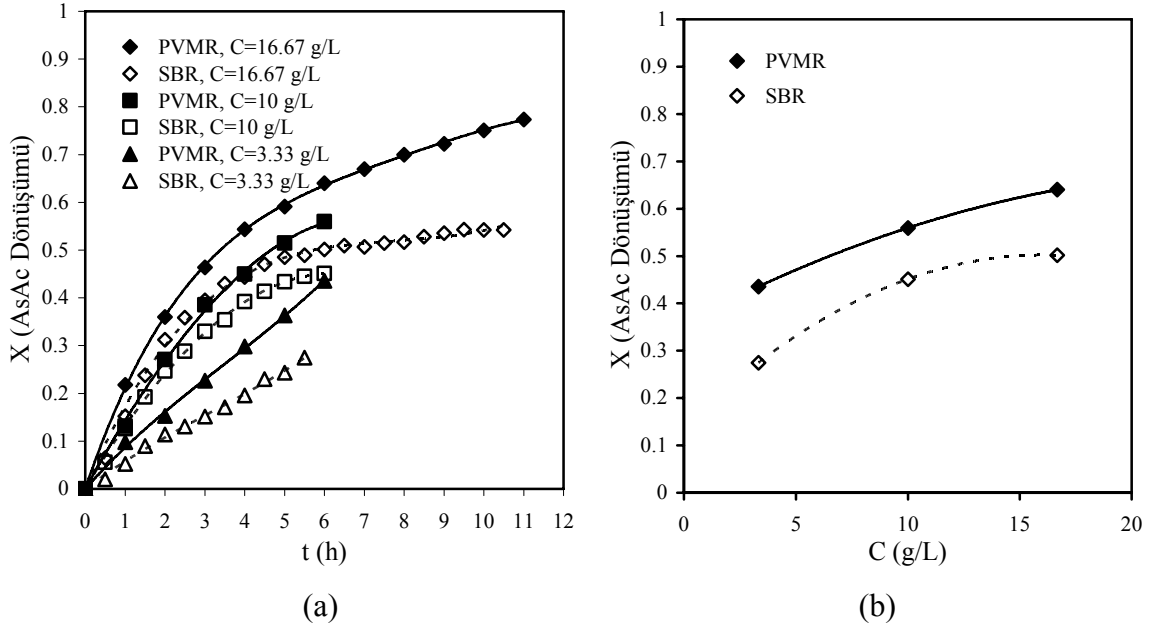


Şekil 5.140 Farklı derişimlerdeki Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Amberlite IR-120.

5.4.5 Dowex 50W-X8 katalizörü ile yapılan deneyler

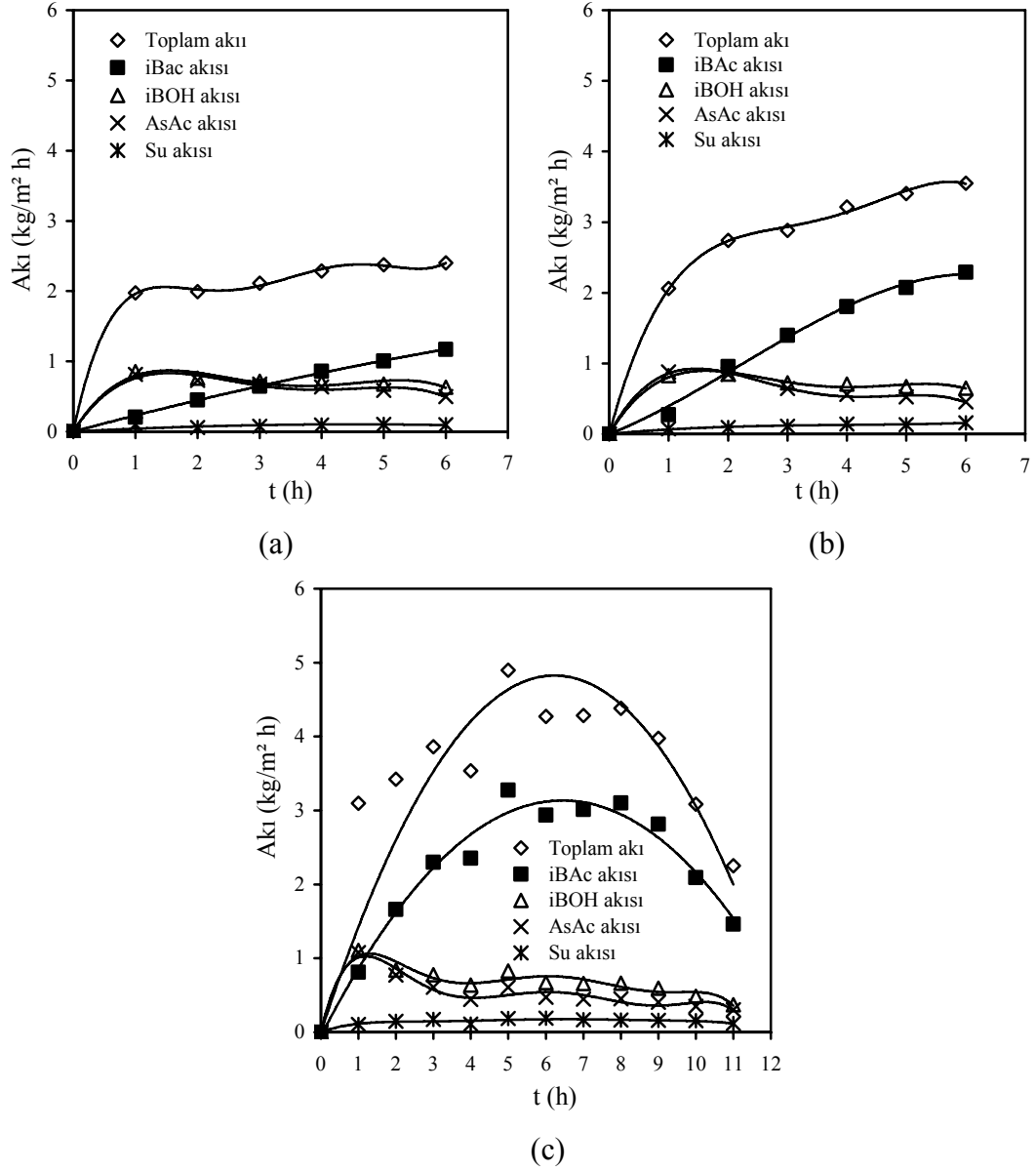
Dowex 50W-X8 katalizörü ile 60°C’de, eşit molar durumda (M=1:1), çeşitli katalizör derişimlerinde, pervaporasyon membran reaktör ve basit kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır [66], [67]. Şekil 5.141’de PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümlerin

zamanla değişimleri ve bu dönüşümlerin birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. Bu, oluşan izobutil asetatın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.



Şekil 5.141 Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın a) ve katalizör derişiminin b) bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C).

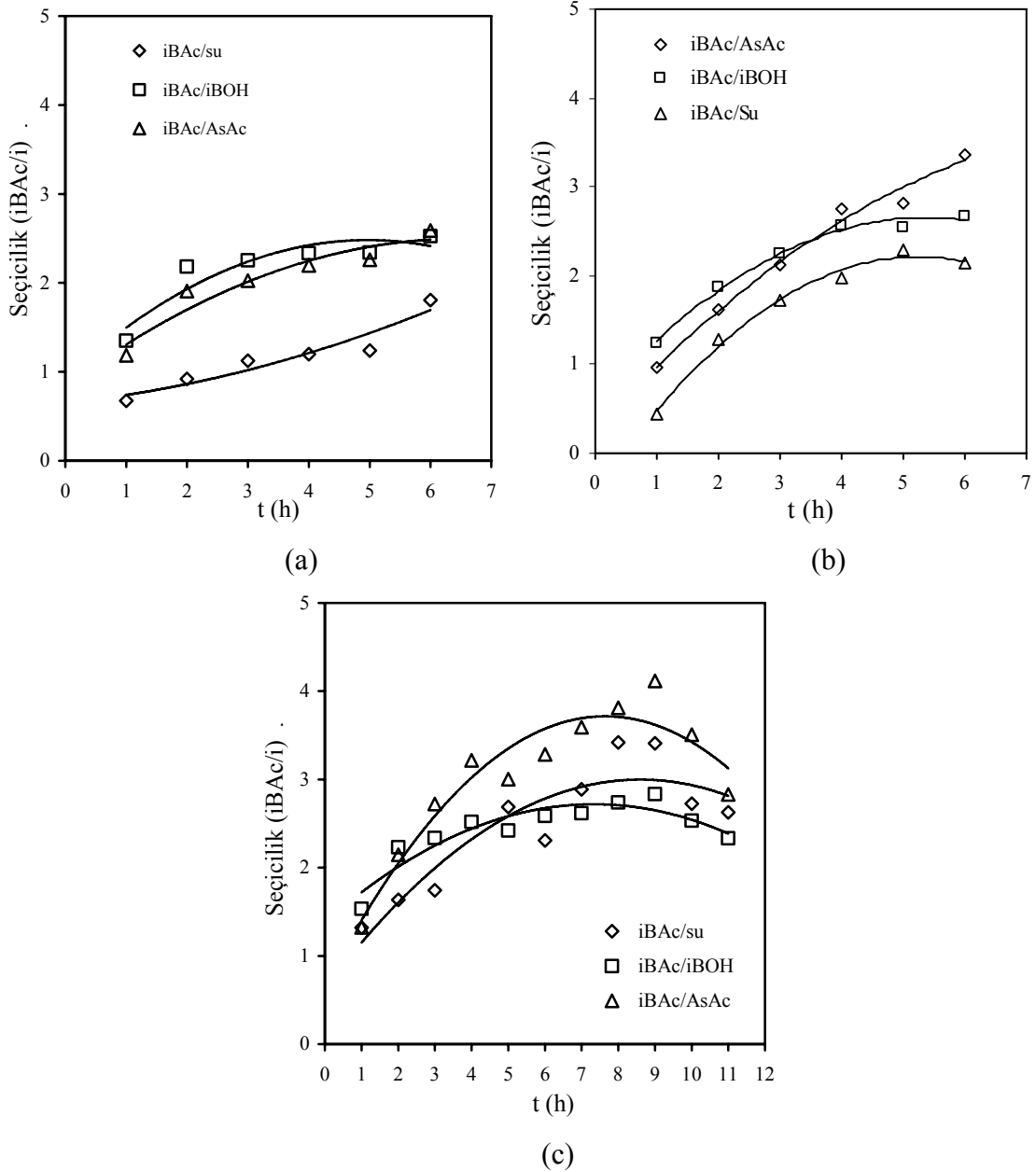
Şekil 5.142’de Dowex 50W-X8 katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar görülmektedir. Toplam ve kısmi akılar katalizör derişimi arttıkça artmıştır. Kısmi akılarda en yüksek akı membrandan daha çok geçerek dengeyi ürünler lehine kaydıran izobutil asetata aittir. İzobutil asetat akıları, katalizör derişimi arttıkça iBAC üretimi hızlandığı için aynı reaksiyon süresinde daha çok üretildiğinden dolayı artmış diğer bileşenlerin akılarına da plastikleştirici etki sayesinde katkı sağlamıştır. Kısmi akıların sıralaması şu şekildedir: $J_{iBAC} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$. Apolara yakın bir polaritesi olan PDMS membrandaki bu sıralama bileşenlerin polariteleri ile uyum göstermektedir.



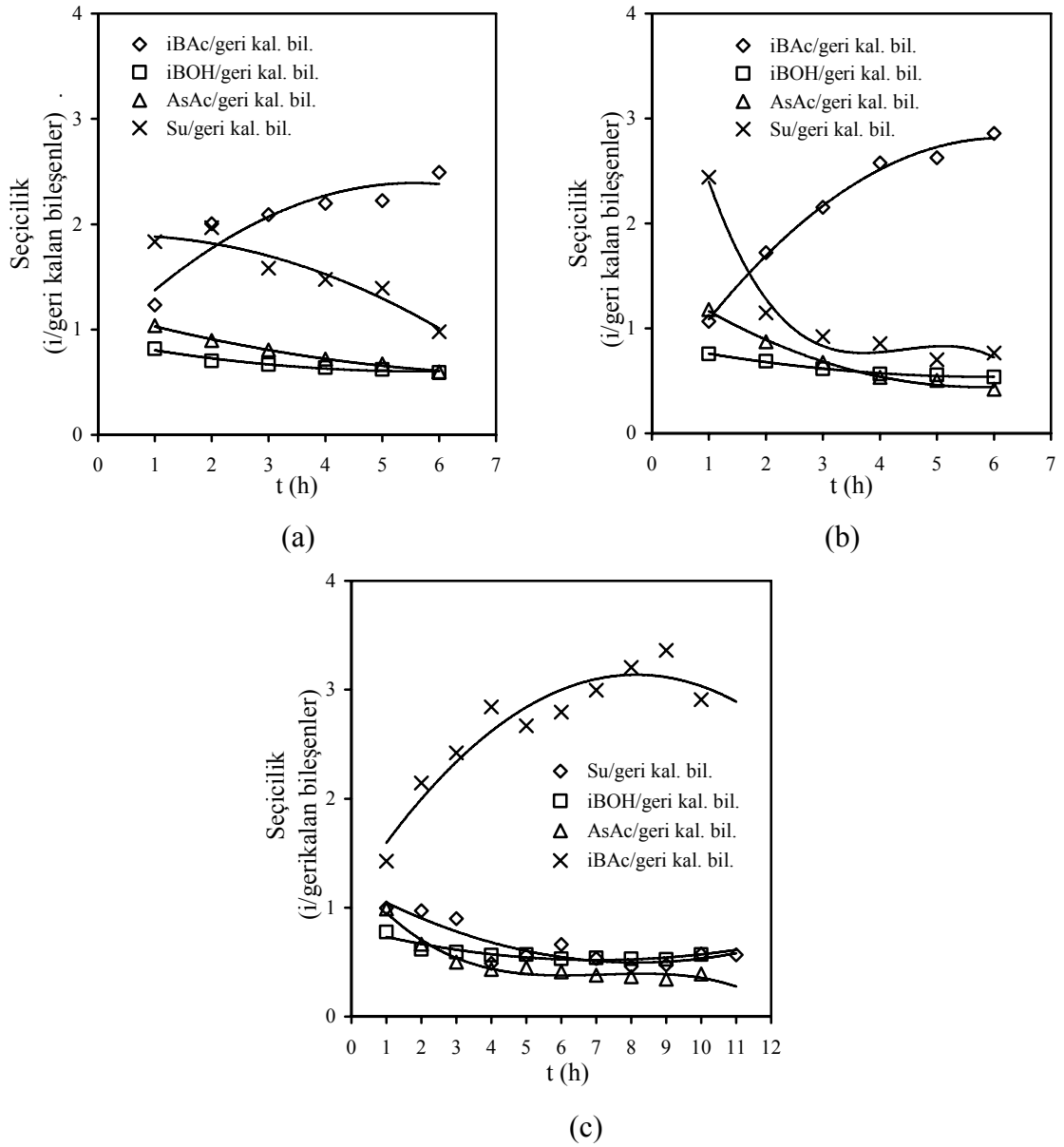
Şekil 5.142 Farklı derişimlerdeki Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Dowex 50W-X8.

Şekil 5.143-145 arasında iBac’ın tek tek diğer bileşenlere karşı, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir. iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.143) baktığımızda, iBac’ın iBOH’e karşı seçiciliğinin, daha düşük katalizör derişiminde, iBac’ın AsAc’e karşı seçiciliğinin ise daha yüksek katalizör derişiminde diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek; iBac’ın suya karşı seçiciliğinin C=3.33 ve 10 g/L için diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu

katalizör derişimleri için PDMS membranin ayırmada iBAc'a karşı en az AsAc'i; görelide olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. $C=16.67$ g/L katalizör derişimi için PDMS membranin iBAc'e karşı su seçiciliğinde görülen değişkenliğin sebebi ise suyun diğer bileşenlere göre küçük olan boyutunun membran gevşedikçe daha fazla etkili olmasından kaynaklanmaktadır.



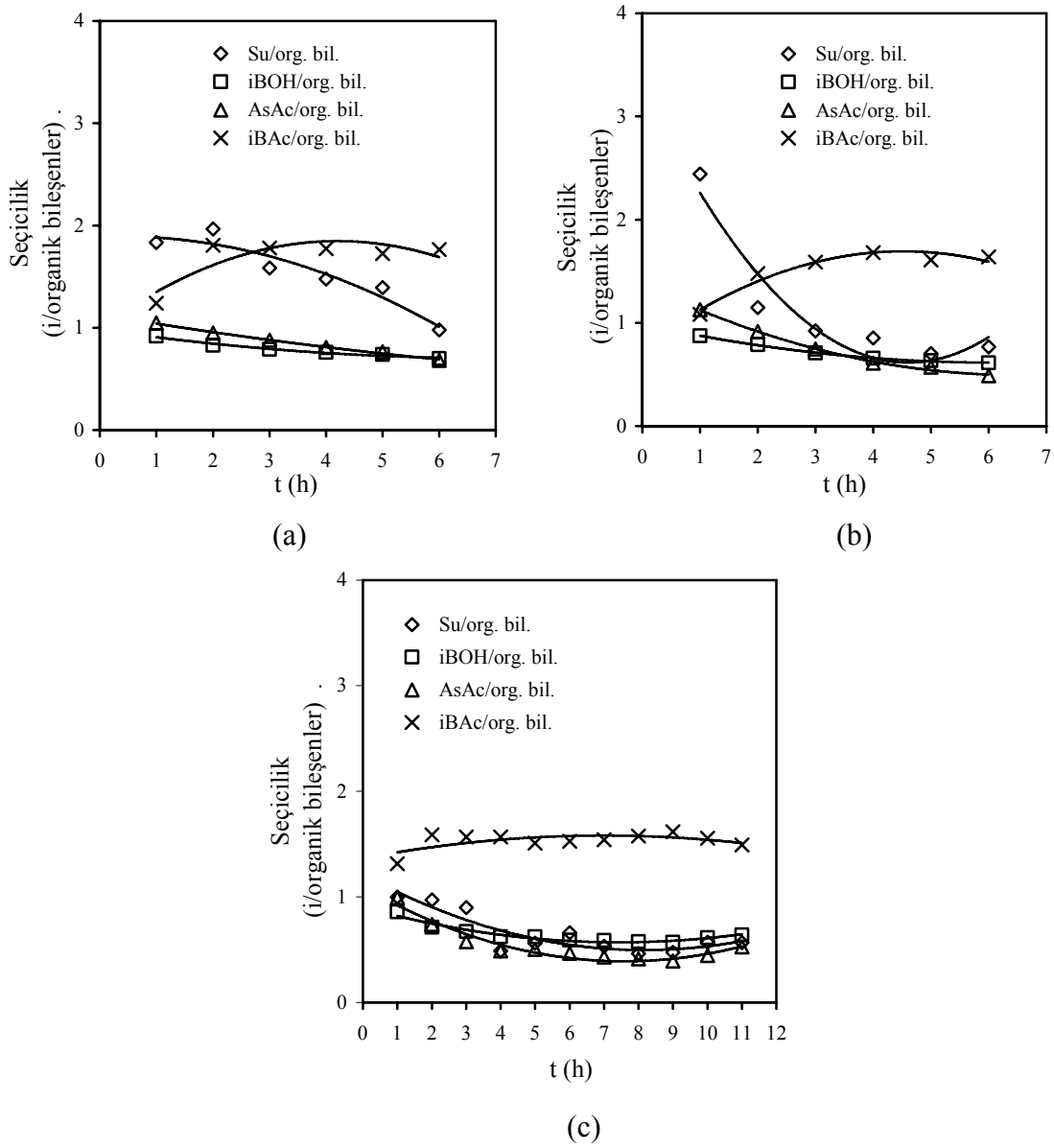
Şekil 5.143 Farklı derişimlerdeki Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, $T=60^{\circ}\text{C}$), a) $C=3.33$ g/L, b) $C=10$ g/L, c) $C=16.67$ g/L Dowex 50W-X8.



Şekil 5.144 Farklı derişimlerdeki Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Dowex 50W-X8.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine (Şekil 5.144) bakıldığında iBAC seçiciliklerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde, kendisi de organik bir bileşik olan iBAC’ın geri kalan diğer toplam organiklere olan seçicilikleri (Şekil 5.145) de diğer bileşenlerin toplam organiklere olan seçiciliklerine göre biraz daha yüksektir. Bu iki durum da, organofilik PDMS

membranın bu organik bileşenler arasında en fazla iBAc'ı seçici olarak geçirdiğini ortaya koymaktadır.

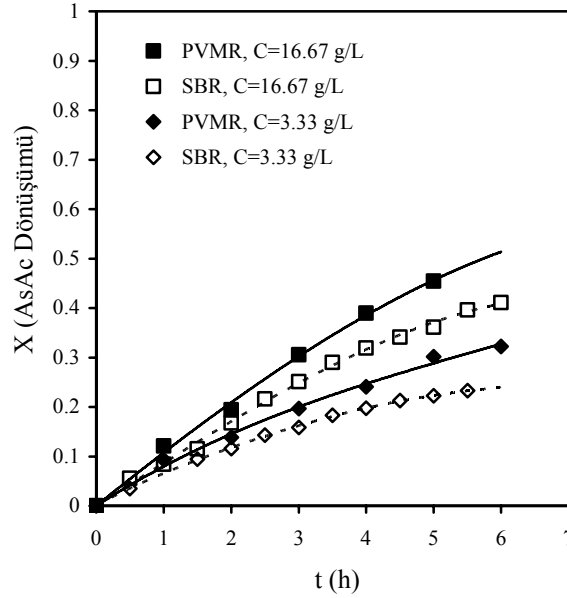


Şekil 5.145 Farklı derişimlerdeki Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=10 g/L, c) C=16.67 g/L Dowex 50W-X8.

5.4.6 Zr(SO₄)₂·4H₂O katalizörü ile yapılan deneyler

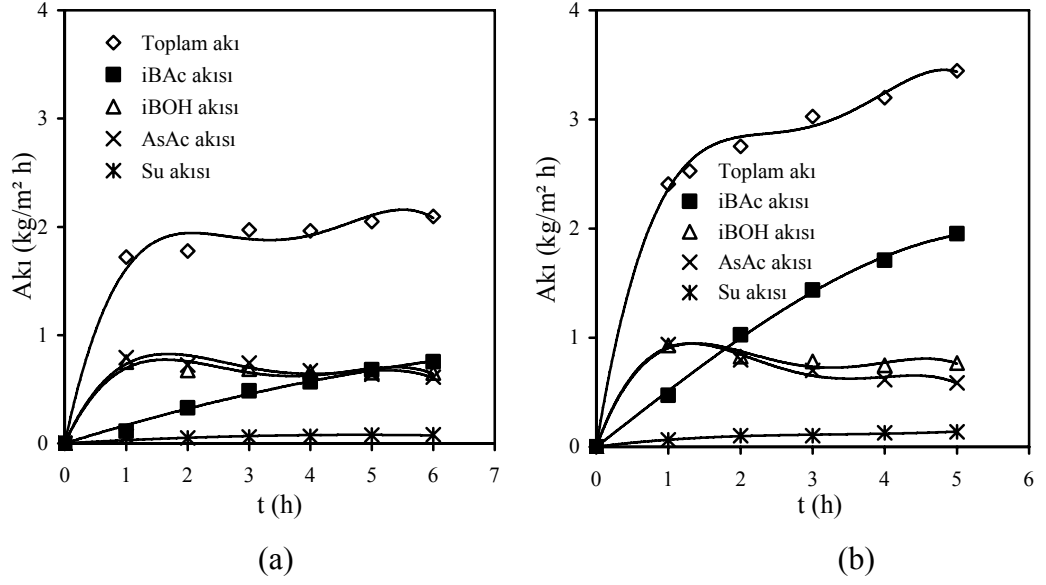
Zr(SO₄)₂·4H₂O katalizörü ile 60°C'de, eşit molar durumda (M=1:1), çeşitli katalizör derişimlerinde, PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.146'da membransız reaktör ve membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve bu

dönüşümlerin birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. Bu, oluşan iBAC'ın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.



Şekil 5.146 Farklı $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR'de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması ($M=1:1$, $T=60^\circ C$).

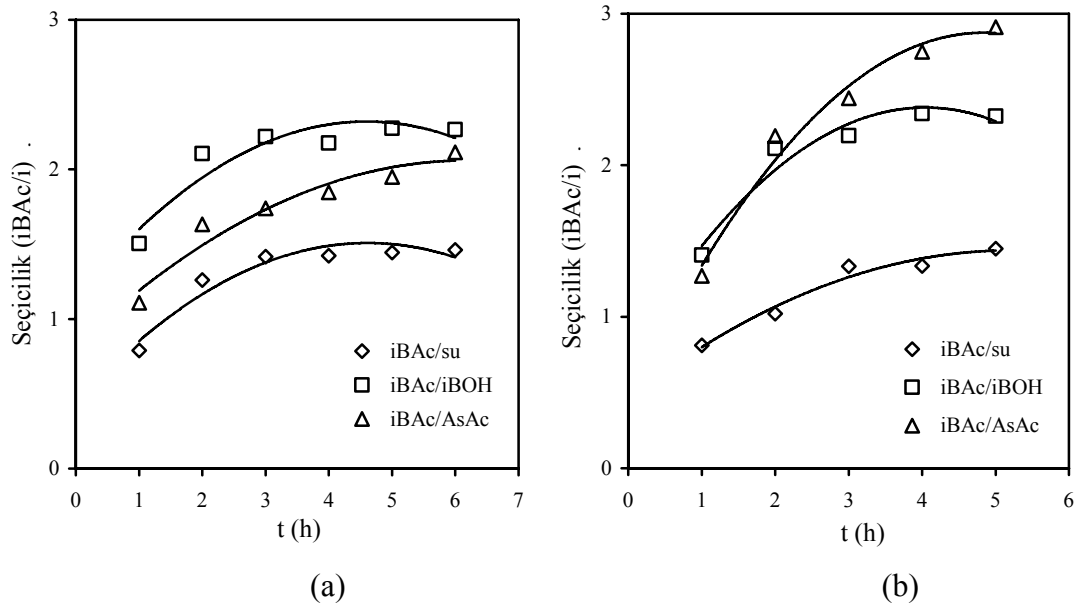
Şekil 5.147'de $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akılar görülmektedir. İzobutil asetat akıları, katalizör derişimi arttıkça artmıştır. iBOH kısmi akıları, daha düşük katalizör derişiminde AsAc'in kısmi akısından daha düşük elde edilmiştir. Katalizör derişimi arttıkça (birim zamandaki dönüşüm arttıkça) membrandan iBOH geçişi AsAc'e göre daha fazla gerçekleşmektedir. Bu durumun oluşmasında katalizör derişimi arttıkça iBAC'ın plastikleştirici etkisiyle genişleyen membran yapısında iBOH'ün AsAc'ten daha büyük olan molekül boyutunun membran serbest hacmini kaplayarak AsAc'in difüzyonunu zorlaştırmasının payı vardır.



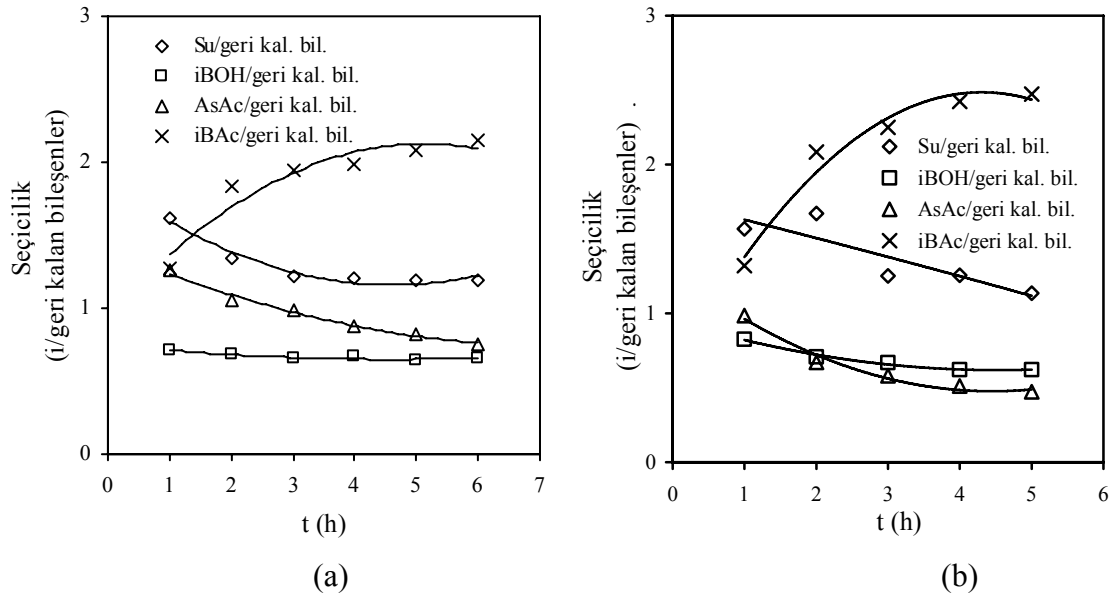
Şekil 5.147 Farklı derişimlerdeki $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Şekil 5.148-150 arasında izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere karşı; her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve toplam geri kalan diğer organik bileşenlere karşı seçicilikleri görülmektedir. İBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 5.148) baktığımızda, iBac'ın iBOH'e karşı seçiciliğinin, daha düşük katalizör derişiminde, iBac'ın AsAc'e karşı seçiciliğinin ise daha yüksek katalizör derişiminde diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek; her iki katalizör derişiminde de iBac'ın suya karşı seçiciliğinin diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, düşük katalizör derişimi için PDMS membranın ayırmada izobutil asetata karşı en az izobutanolü, daha yüksek katalizör derişiminde asetik asiti; her iki derişimde de görelî de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. Bu durumun nedeni ise katalizör derişimi nedeniyle elde edilen farklı dönüşüm oranlarında membran seçici bileşen olan iBac'ın ortamda bulunma miktarına göre PDMS membrandan seçici taşınımın plastikleştirici etken ve molekül boyutu farklılıklarından etkilenmesidir. Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin ve organiklerin toplamına karşı seçiciliklerine bakıldığında izobutil asetat seçiciliklerinin genelde en yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu iki durum da, organofilik PDMS membranın bu organik bileşenler arasında en fazla izobutil asetatı seçici olarak

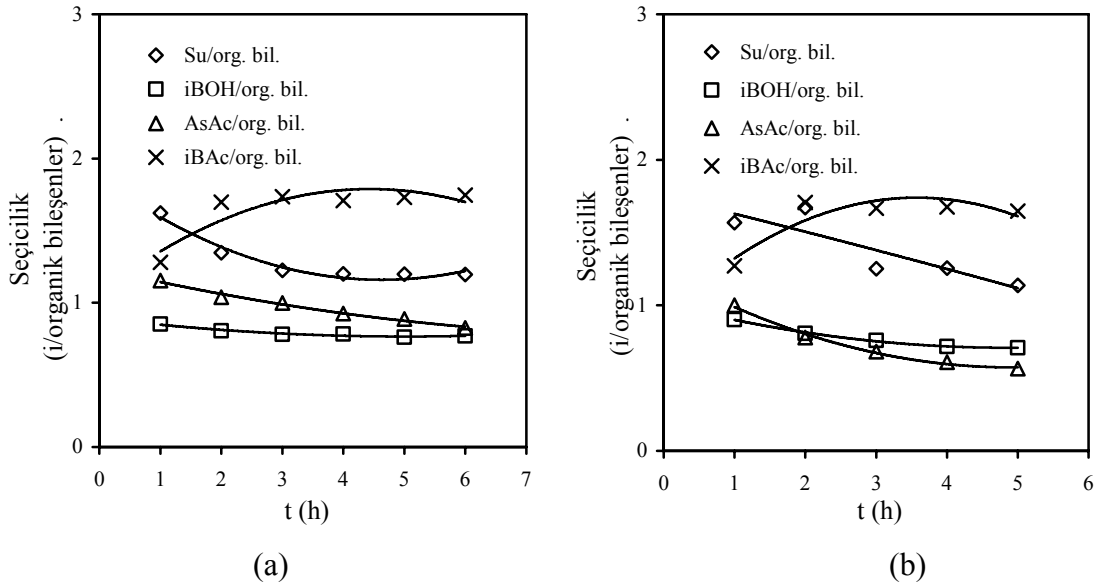
geçirdiğini ortaya koymaktadır. Su seçiciliğinde görülebilen oynamaların nedeni suyun görece küçük molekül boyutundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.148 Farklı derişimlerdeki $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac'ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.



Şekil 5.149 Farklı derişimlerdeki $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

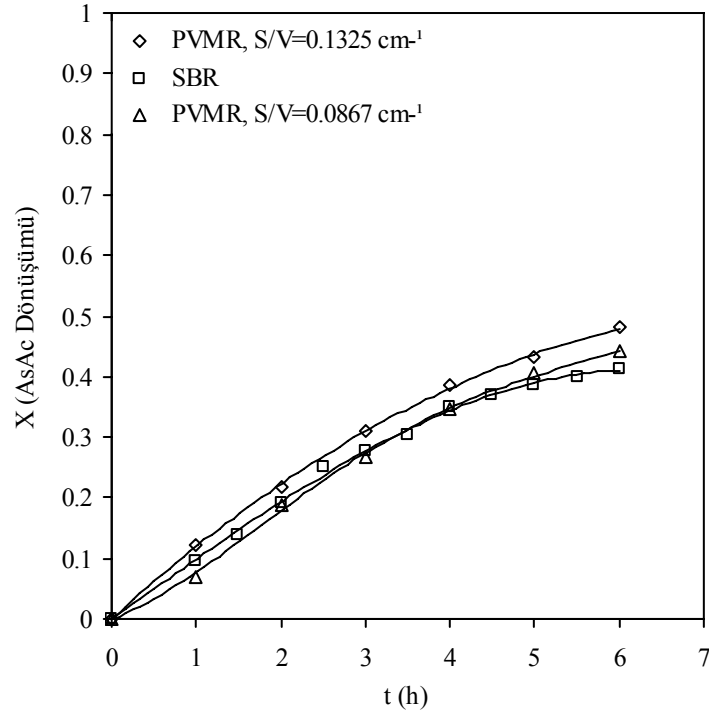


Şekil 5.150 Farklı derişimlerdeki Zr(SO₄)₂·4H₂O katalizörü PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (M=1:1, T=60°C), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L Zr(SO₄)₂·4H₂O.

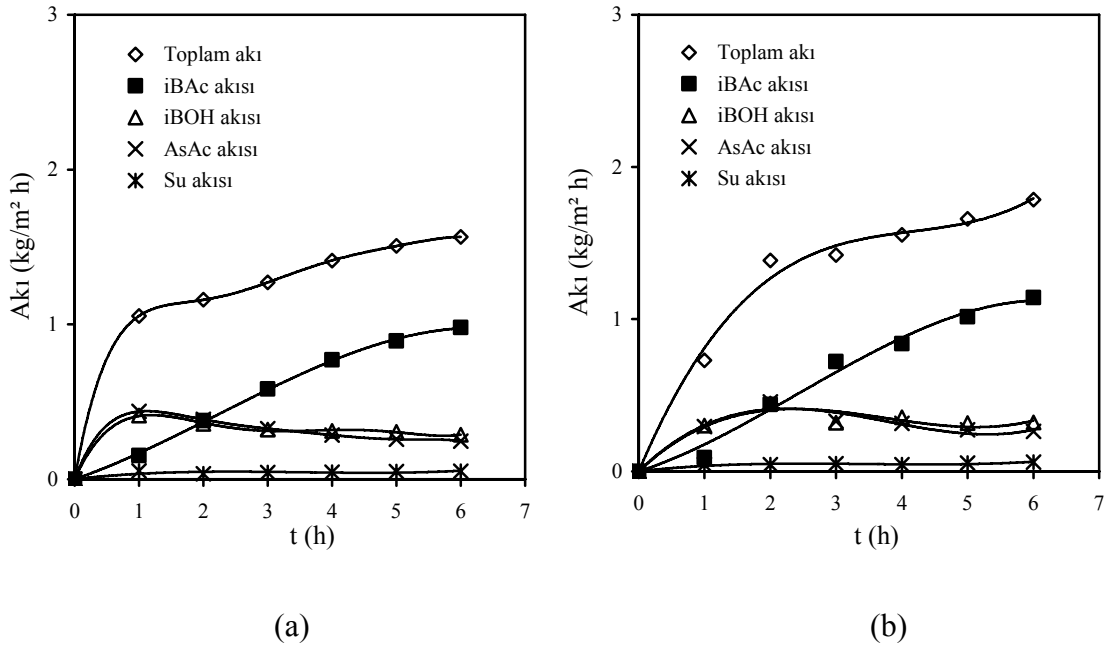
5.5 PVMR Deneylerinde Efektif Membran Alanı/Reaksiyon Hacmi (S/V) Oranının Etkisi

PVMR deneylerinde farklı efektif membran alanı/reaksiyon hacmi (S/V) oranı kullanımının izobutil asetat eldesine yönelik gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunun dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Çalışılan S/V oranları 0.0867 ve 0.1325 cm⁻¹’ dir. Şekil 5.151’de söz konusu S/V oranlarında ve 50°C’ de PDMS membran kullanılarak gerçekleştirilen PVMR deneylerinde elde edilen dönüşümlerin birbirleriyle ve SBR deney sonuçlarıyla karşılaştırılması verilmektedir.

S/V oranı pervaporasyon kinetiğini direkt olarak etkiler [50]. Şekil 5.151’de de görüldüğü gibi asetik asit dönüşüm oranı, iBAc’ın PV ile uzaklaştırılmasının artmasına karşılık üretim hızının farklı S/V oranlarında da sabit kalması dolayısıyla S/V arttıkça artmaktadır. Reaksiyon karışımının membran alanıyla daha fazla temas edebilmesi sebebiyle reaktörün içinde daha az iBAc birikmesi sayesinde ileri reaksiyon hızlanmıştır. İlave olarak, farklı efektif membran alanı/reaksiyon hacmi (S/V) oranı kullanımının izobutil asetat eldesine yönelik gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunun dönüşümüne etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerde de PVMR’de elde edilen dönüşümlerin SBR’de elde edilenlerden daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz.



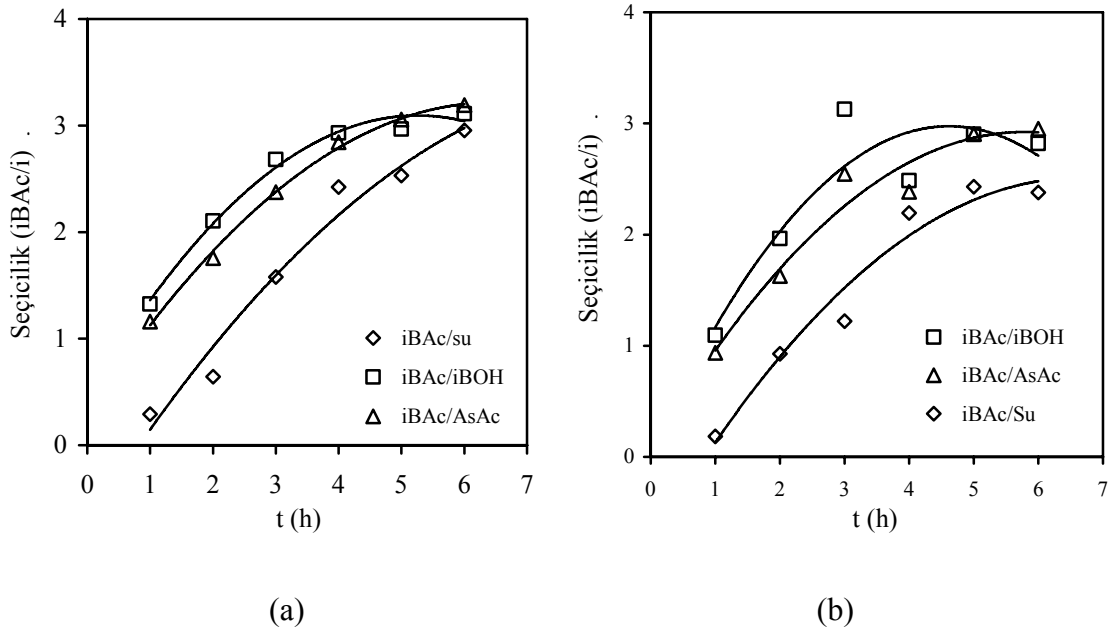
Şekil 5.151 Farklı efektif membran alanı/reaksiyon hacmi (S/V) oranlarının PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması ($T=50^{\circ}\text{C}$, $C=16.67 \text{ g/L}$, $M=1:1$).



Şekil 5.152 Farklı S/V oranlarıyla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($T=50^{\circ}\text{C}$, $C=16.67 \text{ g/L}$, $M=1:1$), a) $S/V=0.0867 \text{ cm}^{-1}$, b) $S/V=0.1325 \text{ cm}^{-1}$.

Şekil 5.152’de farklı S/V oranı ile gerçekleştirilen PVMR deneylerinde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmektedir. Toplam ve kısmi akılar dönüşümün artmasına bağlı olarak S/V oranının artmasına az da olsa artış göstermiştir. Her iki oranda yapılan deneylerde de kısmi akı sıralaması genel olarak şu şekildedir: $J_{iBac} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$. Bu durum bileşenlerin polariteleriyle uyumludur. J_{iBOH} ve J_{AsAc} kısmi akıları birbirine çok yakındır. Bunun nedeni her ikisi de organik bir bileşen olan bu maddelerin organofilik PDMS membrandan geçişinin birbirine yakın oranlarda gerçekleşmesindendir.

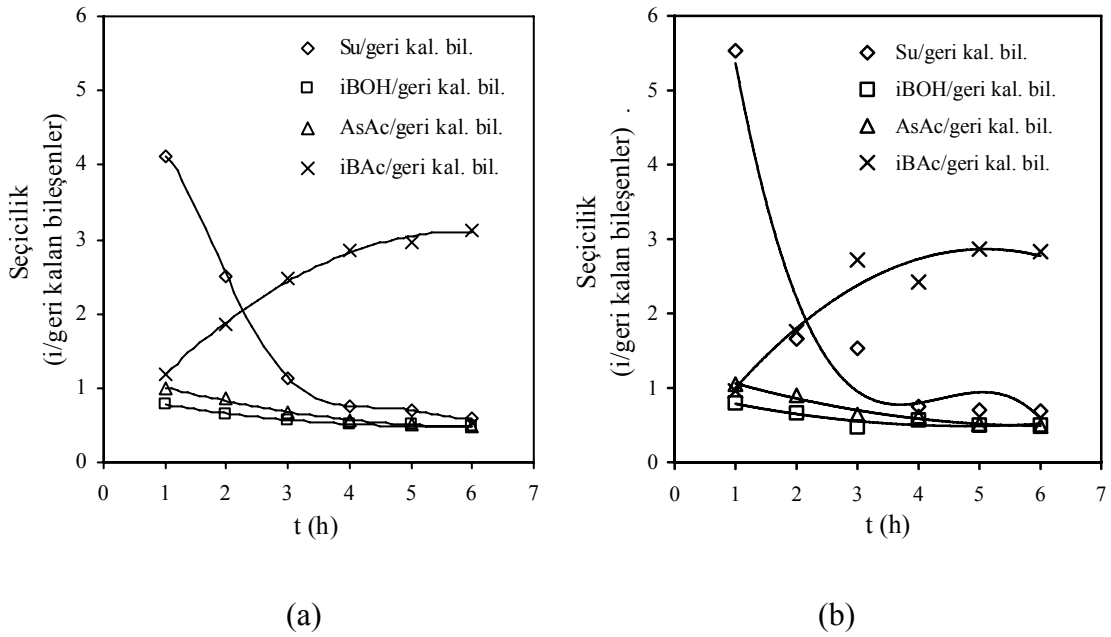
Şekil 5.153-155 arasında izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere karşı, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir. Her iki S/V oranı için de iBac’ın suya karşı seçicilikleri en düşük; iBac’ın iBOH’a karşı seçicilikleri ise genelde en yüksek çıkmıştır. iBac’a karşı su diğer bileşenlere göre daha fazla, iBOH ise daha az membrandan geçmiştir.



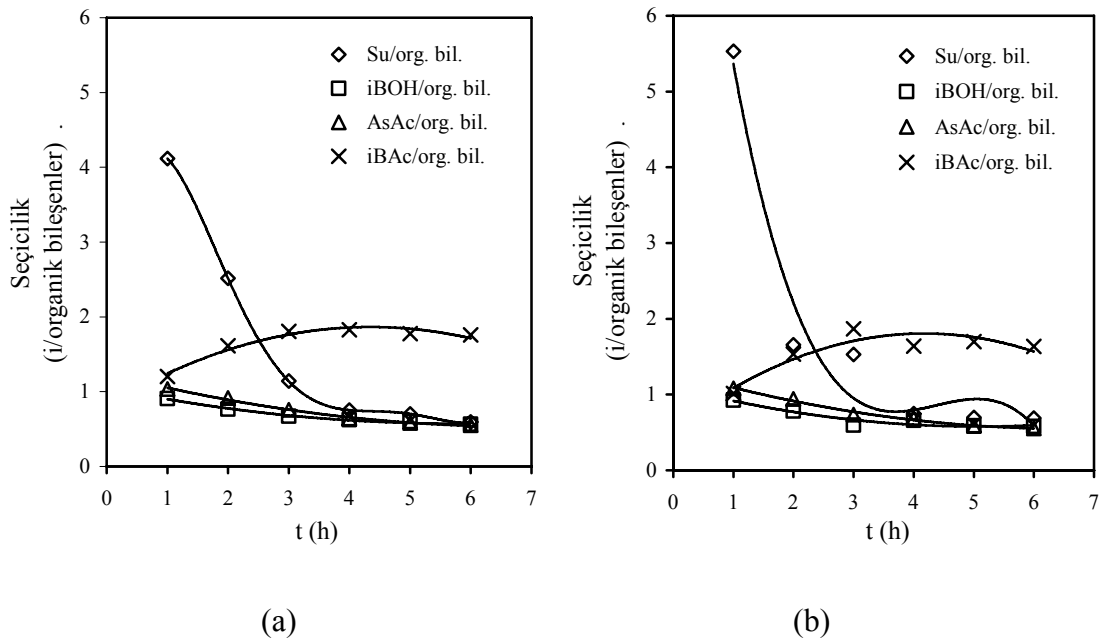
Şekil 5.153 Farklı S/V oranlarıyla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBac’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=50°C, C=16.67 g/L, M=1:1), a) S/V= 0.0867 cm-1, b) S/V=0.1325 cm⁻¹.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin ve organiklerin toplamına karşı seçiciliklerine bakıldığında organofilik PDMS membranın en fazla izobutil asetatı seçici olarak geçirdiğini ortaya koyacak şekilde izobutil asetat seçiciliklerinin genelde en yüksek olduğu gözlenmektedir. Asetik asit seçicilikleri ise az farkla iBOH

seçiciliklerinin üstünde yer almıştır. Su seçiciliğinde görülebilen oynamaların nedeni suyun görece küçük molekül boyutundan kaynaklanmaktadır.



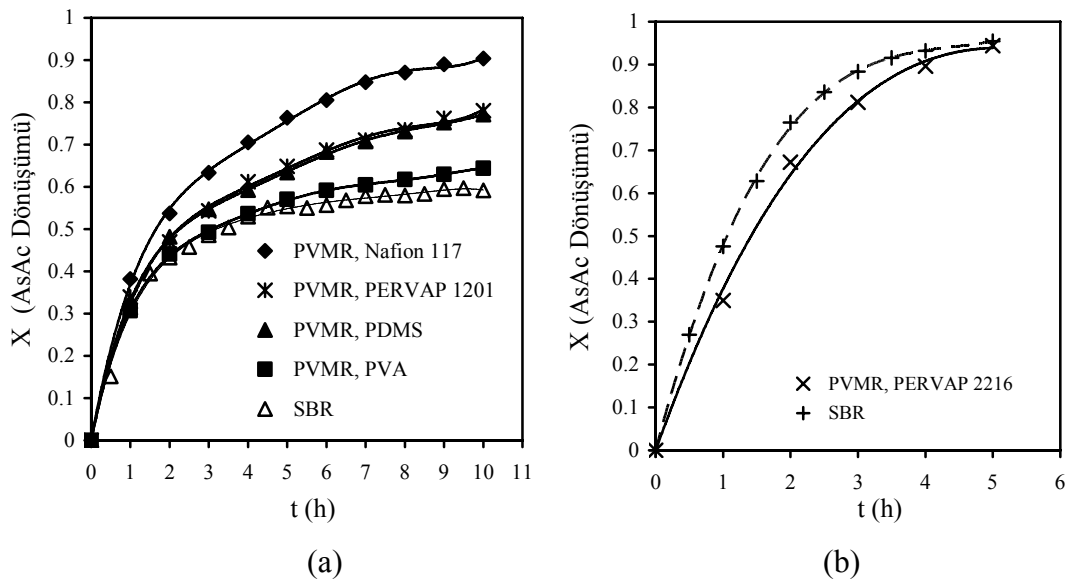
Şekil 5.154 Farklı S/V oranlarıyla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=50°C, C=16.67 g/L, M=1:1), a) S/V= 0.0867 cm⁻¹, b) S/V=0.1325 cm⁻¹.



Şekil 5.155 Farklı S/V oranlarıyla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=50°C, C=16.67 g/L, M=1:1), a) S/V= 0.0867 cm⁻¹, b) S/V=0.1325 cm⁻¹.

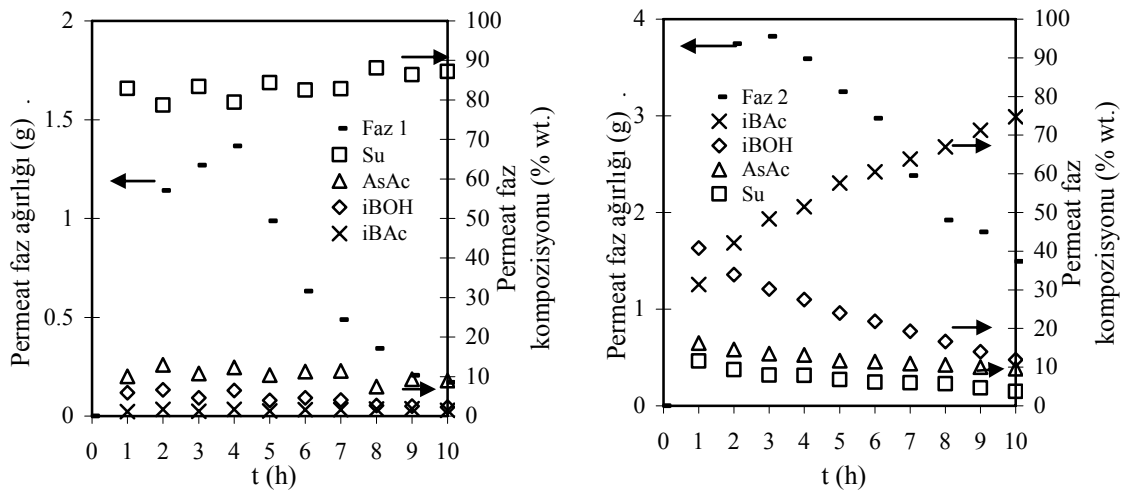
5.6 PVMR Deneylerinde Membran Tipinin Etkisi

Bu doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen PVMR deneylerinde farklı membran tipleri kullanımının izobutil asetat eldesine yönelik gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunun dönüşümüne etkileri de araştırılmıştır [69]. Laboratuvarımızda hazırlanıp kullanılan PDMS haricindeki diğer tip membranlar hidrofilik olarak seçilmiş olup polivinil alkol (PVA) membran gene kendi laboratuvarımızda hazırlanmak suretiyle, ticari PERVAP 1201, PERVAP 2216 ve Nafion 117 membranlar ise satın alınmak suretiyle temin edilmiştir. Kullanılan değişik membranların kullanılan membran tipine özgü olan akı ve seçicilik değerleri hesaplanmıştır. Kullanılan değişik tipteki membranlara ait deneysel sonuçları aşağıda verilmektedir. Şekil 5.156’da, PDMS, PERVAP 1201, PERVAP 2216, Nafion 117 ve PVA membranlarıyla membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve bu dönüşümlerin birbirleri ve basit kesikli reaktör deneysel sonuçlarıyla karşılaştırılması görülmektedir. Çalışma koşulları $T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$ ve PDMS, PERVAP 1201, Nafion 117 ve PVA membranlar için $M=1:1$; PERVAP 2216 için ise $M=8:1$ ’dir. PERVAP 2216 membranının besleme ortamı derişim sınırları nedeniyle bu M oranında çalışılmıştır. Kullanılan katalizör, diğer kullanılmış olan katalizörler arasından en iyi dönüşüm değerini vermiş olan Dowex 50W-X8 katalizörüdür. Nafion 117 membranla elde edilen dönüşümler, permeatın çift fazlı olması dolayısıyla her iki fazın da analizi sonucu hesaplanmıştır.



Şekil 5.156 Farklı membran tiplerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{ cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) $M=1:1$ ve b) $M=8:1$

Her bir membranın, membran kalınlığı, polimerik yapı ve çapraz bağlanma derecesi gibi pervaporasyondaki taşınımı etkileyen kendine has bazı özellikleri vardır. Bu sebeple Şekil 5.156’da verilen dönüşüm değerlerinin, membranları birbirleri arasında karşılaştırmak için kullanılması doğru olmaz. Bununla birlikte, ayrı ayrı bu membranlarla elde edilen deneysel sonuçlar her bir membranın PVMR performansı hakkında bize bilgi verebilir. Şekil 5.156’dan da görüldüğü gibi farklı membranlarla elde edilen dönüşüm sıralaması $X_{\text{PERVAP 2216}} > X_{\text{Nafion 117}} > X_{\text{PERVAP 1201}} \approx X_{\text{PDMS}} > X_{\text{PVA}}$ şeklindedir. Ayrıca PERVAP 2216 membranla yapılan PVMR deneyi hariç çalışılan bütün membranlar için PVMR sonucu elde edilen dönüşümler, membranların ürünlerden birini seçici olarak ortamdan uzaklaştırmaları sayesinde dengeyi ürünler lehine kaydırması sonucunda, SBR’ de elde edilen dönüşümlerden daha yüksek çıkmıştır. M=8:1 oranında, PERVAP 2216 membran ile yapılan deneylerde çalışılan S/V oranında ($S/V=0.1325 \text{ cm}^{-1}$) suyun yavaş uzaklaştırılma hızı yüzünden SBR dönüşümleri PVMR dönüşümlerinin üzerine çıkmıştır. Pervaporasyon kinetiğini direkt olarak etkileyen S/V oranındaki bir artış istenilen ürünün daha hızlı olarak uzaklaştırılmasını mümkün kılarak daha hızlı bir dönüşüm sağlar.



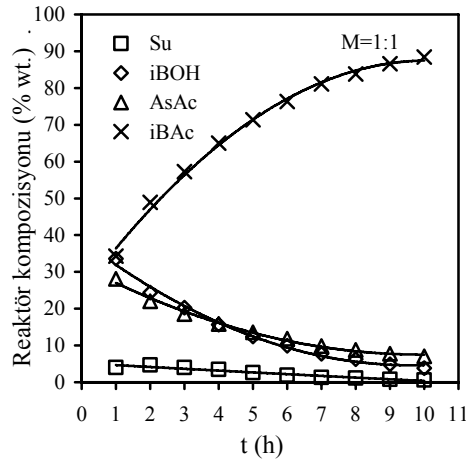
Şekil 5.157 Nafion 117 membranla elde edilen çift fazlı permeatın faz kompozisyonları ve faz ağırlıkları: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$, $C=16.67 \text{ g/L}$, $S/V=0.1325 \text{ cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8).

Şekil 5.157’de Nafion 117 membranla yapılan PVMR deneylerinde elde edilen çift fazlı permeatın faz kompozisyonları ve faz ağırlıkları verilmiştir. Nafion 117 membran, geniş oranda kabul gören ve moleküler taşınımında birbiriyle bağlantılı silindirik kanalların rol oynadığını varsayan küme-ağ modeline [119] göre suyu absorplamaktadır. Küçük su

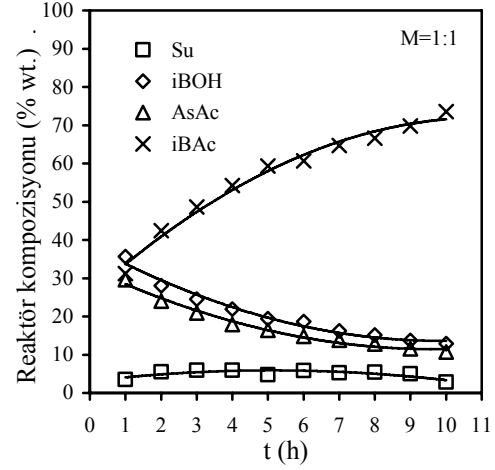
molekülleri, Nafion 117 membranının bu hidrofilik iyonik kanallarından kolaylıkla geçebilmektedir. Suyun polimer üzerindeki plastikleştirici etkisi sayesinde daha büyük moleküller de suyun reaksiyon karışımındaki derişimi arttıkça daha kolay geçebilmektedir. Sonuç olarak permeatta suyun yanı sıra diğer reaksiyon bileşenleri de bulunur. Permeattaki bileşenlerin derişimleri, karışabilirlik limitlerinin üstünde olduğu için de çalışılan deneysel koşullar altında permeat faz ayırımına girmiştir. İyi bir ayırım sağlayamadığı için ilave bir faz ayırımına gerek duyulması sebebiyle, proses ekonomisi düşünüldüğünde Nafion 117 membranının kullanılmasının uygun olmadığı görülmektedir.

Şekil 5.158’de hidrofilik membranların kullanıldığı deneyler için reaktör kompozisyonları, hidrofobik PDMS membranının kullanıldığı deney için ise permeat kompozisyonu verilmiştir. Hidrofilik membranlar için iBAC’ın reaktör fraksiyonu reaksiyon zamanının artmasıyla artmaktadır; oysaki asetik asit ve izobutanol fraksiyonları azalmaktadır. Gene hidrofilik membranlar için su kesrindeki başlangıçta görülen artış suyun pervaporasyonla uzaklaştırılma hızının üretim hızından daha düşük olduğunu göstermektedir. PVMR’ün performansı kullanılan membranın performansı ile sınırlıdır. Daha yüksek iBAC fraksiyonları, çalışma koşulu M=8:1 olan PERVAP 2216 membran hariç, daha yüksek dönüşüm veren membranlarla elde edilmiştir

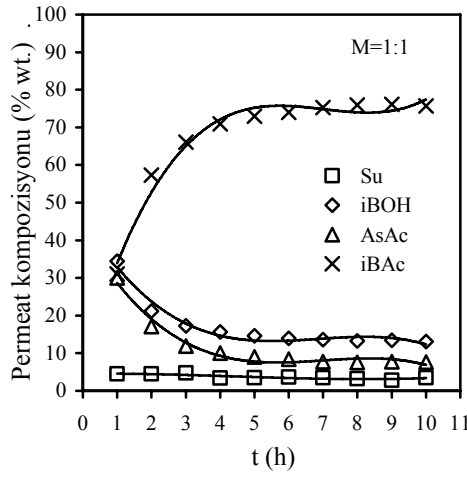
Şekil 5.159’da çalışılan membranların PVMR deneyleri sonucu elde edilen toplam ve kısmi akı sonuçları verilmiştir. su ve/ve ya iBAC ürünün reaksiyon karışımındaki miktarı reaksiyonun başlangıcında görülen bir artıştan sonra düşüş göstermiştir. Bileşenlerin toplam ve kısmi akıları kullanılan membran tipine temel olarak bağlıdır. Hidrofilik PVA ve PERVAP 1201 membrandaki kısmi akı sıralaması: $J_{su} > J_{iBOH} \approx J_{AsAc} \approx J_{iBAC} \approx 0$ şeklindeyken hidrofobik PDMS membran için bu sıralama: $J_{iBAC} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$ şeklindedir. Hidrofobik bir omurga ve hidrofilik bir ağa [112] sahip Nafion 117 membran için kısmi akı sıralaması: $J_{iBAC} > J_{su} > J_{iBOH} > J_{AsAc}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Akı sonuçları kullanılan membran tipine bağlı olarak bileşenlerin polariteleriyle uyumludur. Ayırma karakteristiğini belirlemede bileşenlerin polaritesinin önemi literatürde değinilmiştir [120]. PERVAP 2216 membranının besleme ortamı derişim sınırları nedeniyle M oranı, M, 8:1 olarak alınmıştır. Bu sebeple, bu membranda gerçekleşen kısmi akı sıralaması bu besleme koşulundan etkilenecek $J_{iBOH} > J_{iBAC} > J_{su} > J_{AsAc}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Membranların toplam akı sıralaması ise şu şekildedir: $J_{PDMS} > J_{Nafion\ 117} > J_{PERVAP\ 2216} > J_{PERVAP\ 1201} > J_{PVA}$.



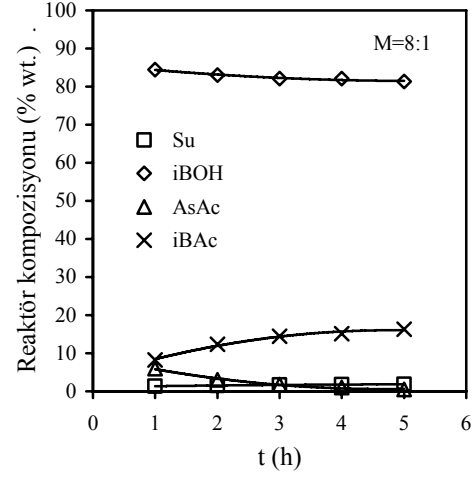
(a)



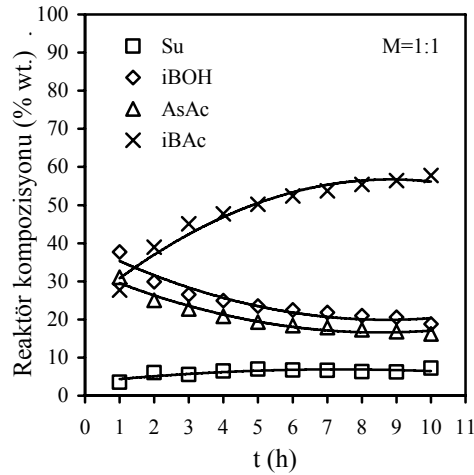
(b)



(c)

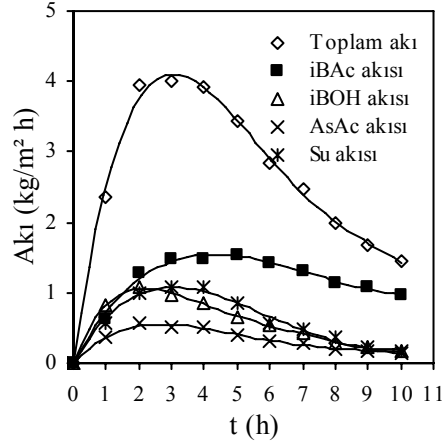


(d)

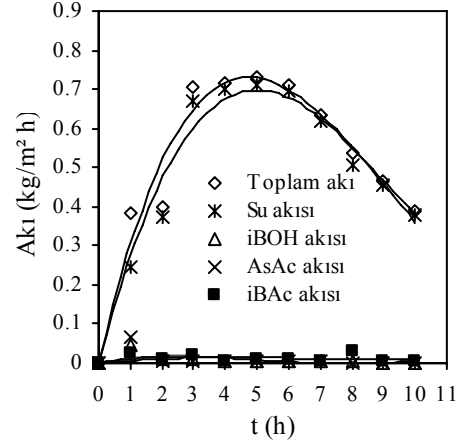


(e)

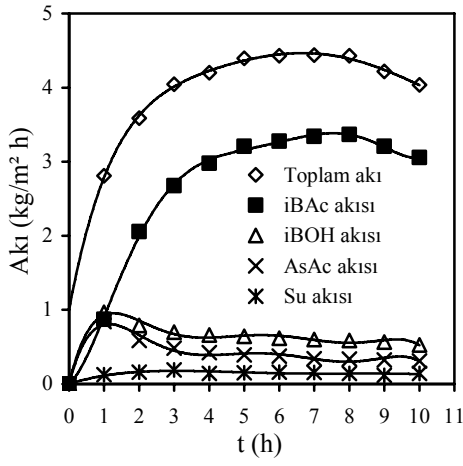
Şekil 5.158 PVMR deneylerinde, hidrofilik membranlar için reaktör kompozisyonları ve hidrofobik PDMS membran için permeat kompozisyonu ($C=16.67$ g/L, $T=70^{\circ}\text{C}$, $S/V=0.1325\text{cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA.



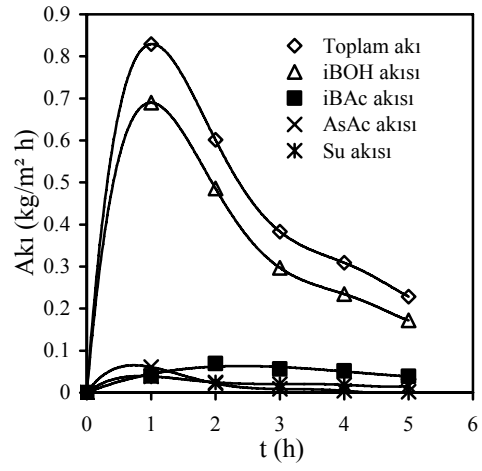
(a)



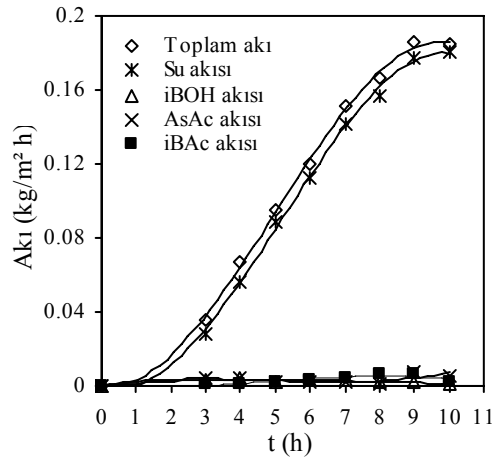
(b)



(c)



(d)

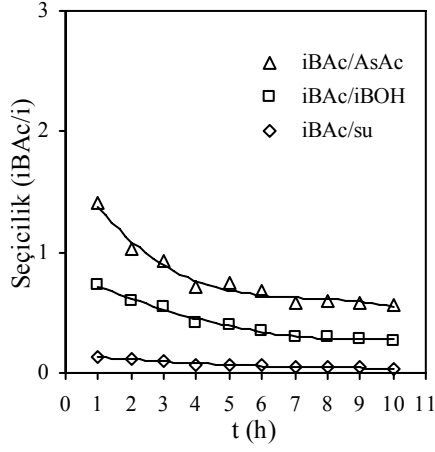


(e)

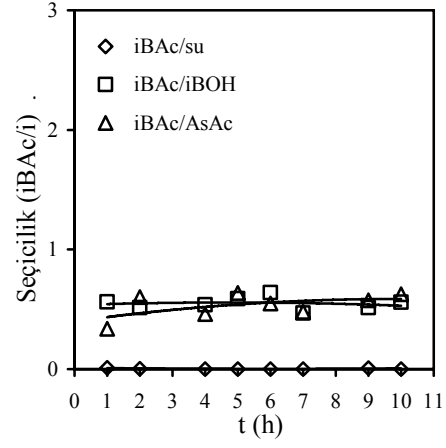
Şekil 5.159 Farklı membranlarla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA.

Polimerik yapı, çapraz-bağlanma derecesi ve efektif membran kalınlığı, farklı membranlarla elde edilen bu akı değerlerini etkileyen ana parametreler arasındadır. Ayrıca, membranlarda elde edilen toplam ve kısmi akılar reaksiyonun başlangıcındaki bir artıştan sonra reaksiyon karışımındaki su ve/veya iBac (ürün) miktarının azalmasına bağlı olarak düşüş göstermiştir. Reaksiyon maksimum bir ürün derişimine kadar ilerlemiş, bu noktadan sonra ürün uzaklaştırımı reaksiyonla üretim hızından daha hızlı gerçekleşmiştir. Bu yüzden, reaksiyon ortamındaki ürün miktarı azaldıkça akılar da azalmaktadır [49], [53]. PVA membranlı deneyde ise maksimum ürün derişimine prosesin dokuzuncu saatinde ulaşılmıştır.

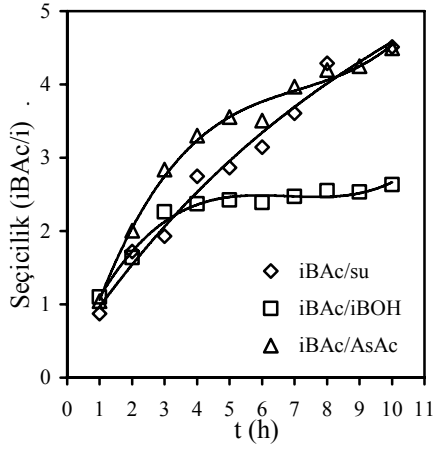
Şekil 5.160-162 arasında çalışılan membranların PVMR deneyleri sonucu hesaplanan izobutil asetatın tek tek diğer bileşenlere karşı, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak her bir bileşenin toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir. iBac'ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerinde (Şekil 5.160) hidrofilik membranlarda iBac/su seçicilikleri en düşük çıkmış; hidrofilik membranlarda beklendiği üzere iBac'a karşı suyu en fazla geçirmiştir. PDMS membranda ise reaksiyon ilerledikçe ortamda iBac üretiminin artışına bağlı olarak iBac/su seçiciliği artmış; membran iBac'a karşı suyu en az geçirmiştir. Besleme ortamının M=8:1 koşulunda olduğu PERVAP 2216 hariç iBac/AsAc seçiciliği genelde tüm membranlar için en yüksek çıkmış; membranlar iBac'a karşı AsAc'i en az geçirmiştir. PERVAP 1201 membranda iBac/AsAc ve iBac/iBOH seçicilikleri birbirine çok yakındır. Bunun nedeni membranın çok yüksek bir seçicilikle suyu geçirmesidir. Her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve her bir bileşenin toplam organik bileşiklere karşı seçiciliklerinde (Şekil 5.161 ve 5.162) yüksek bir çapraz-bağlanma derecesine sahip PERVAP 1201 membranın hidrofilik membranlar arasında en yüksek su seçiciliğine sahip olduğu gözlenmektedir. Hidrofilik membranlar arasında reaksiyon ilerledikçe genelde su seçiciliğinin de arttığı görülmüştür. Bu artışın reaktör tarafında suyun üretiminin artmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Hidrofobik PDMS membranda ise beklendiği üzere hesaplanan her iki seçicilik türü için de iBac seçicilikleri en yüksek çıkmıştır. Bu sonuç iBac'ın membrandan seçici permeasyonunu gösteren akı datasıyla uyumludur. PDMS ve hem polar hem de polar olmayan gruplar içeren [113] Nafyon 117 için, gene her iki seçicilik türü için de iBOH seçicilikleri genelde AsAc seçiciliklerinin üstündedir. Bu sonuç ayrıca iBOH'un daha düşük polaritesiyle uyumludur.



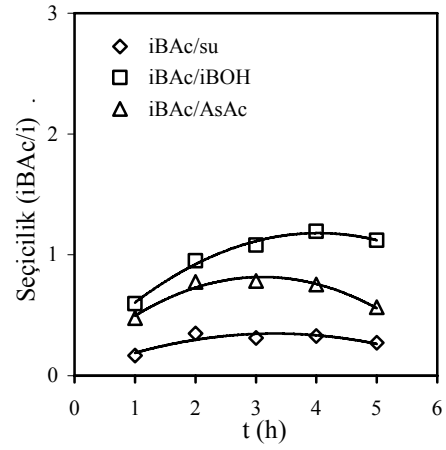
(a)



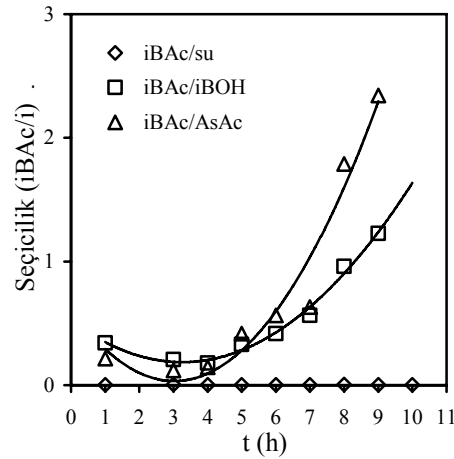
(b)



(c)

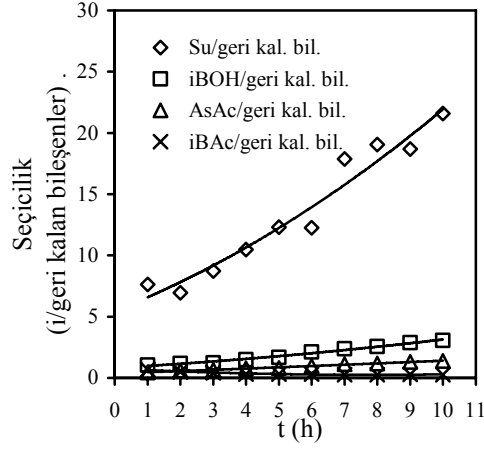


(d)

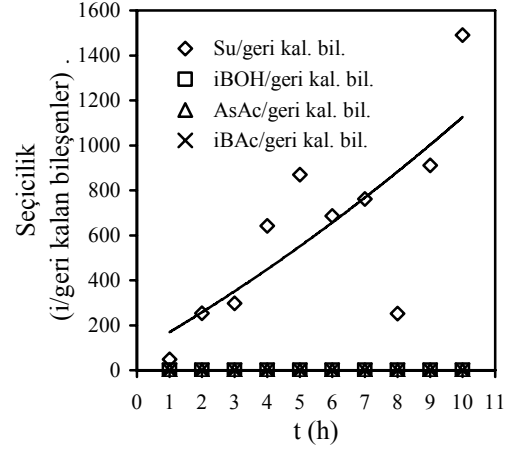


(e)

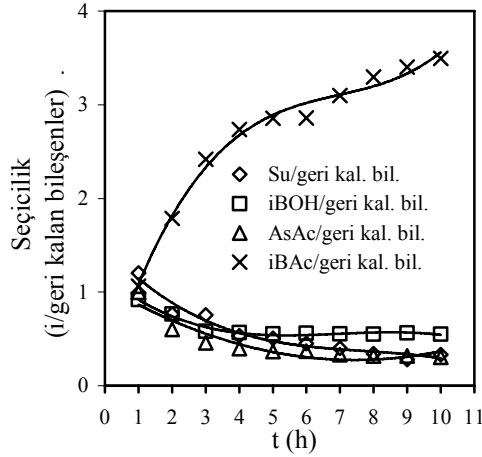
Şekil 5.160 Farklı membranlarla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, iBAc’ın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA.



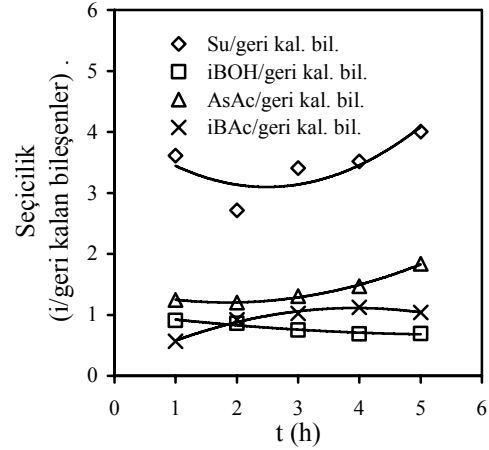
(a)



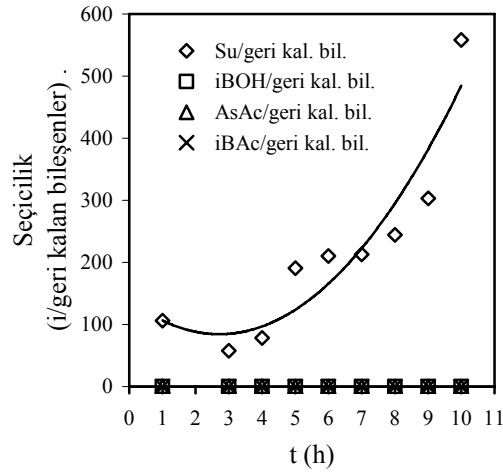
(b)



(c)

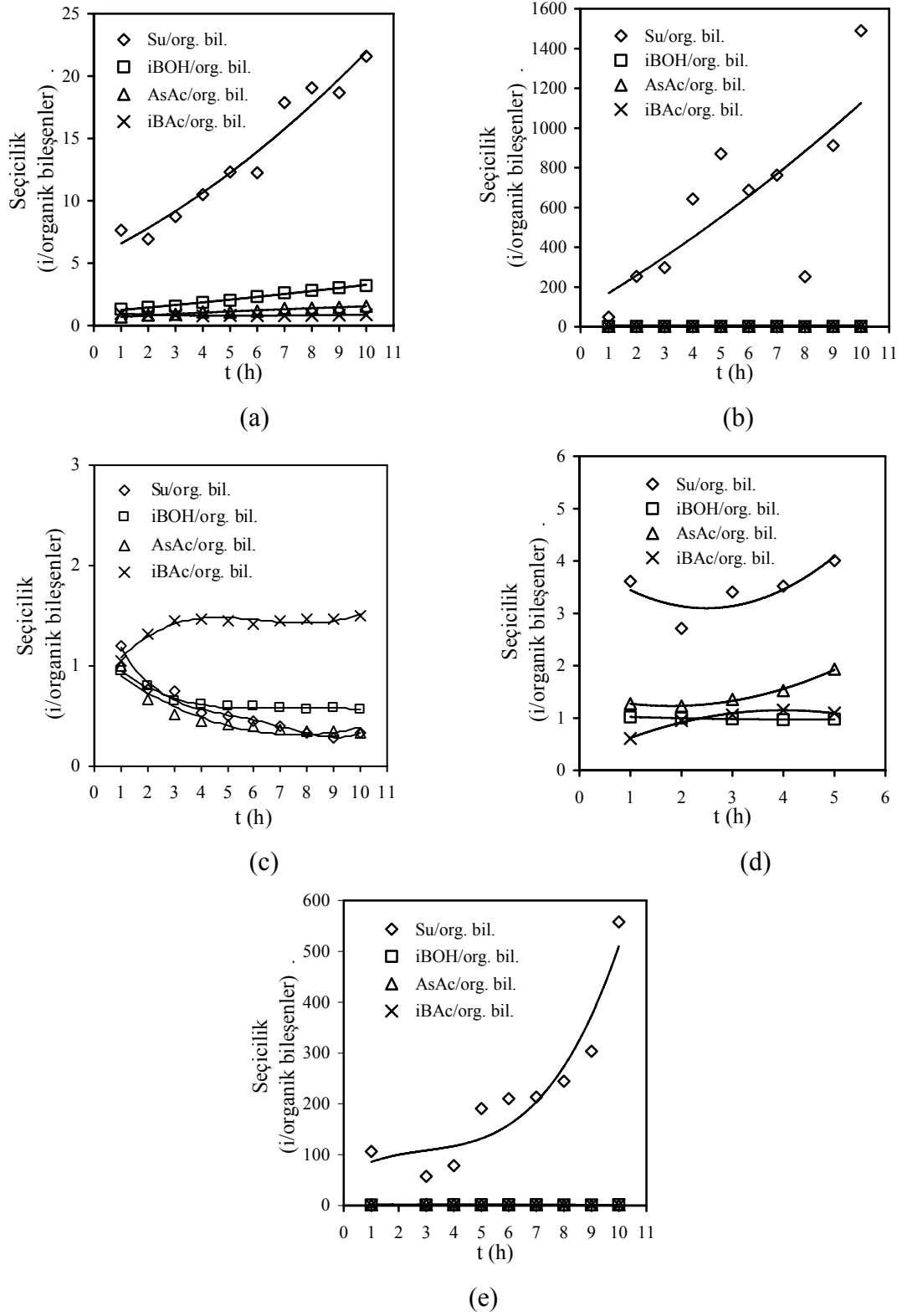


(d)



(e)

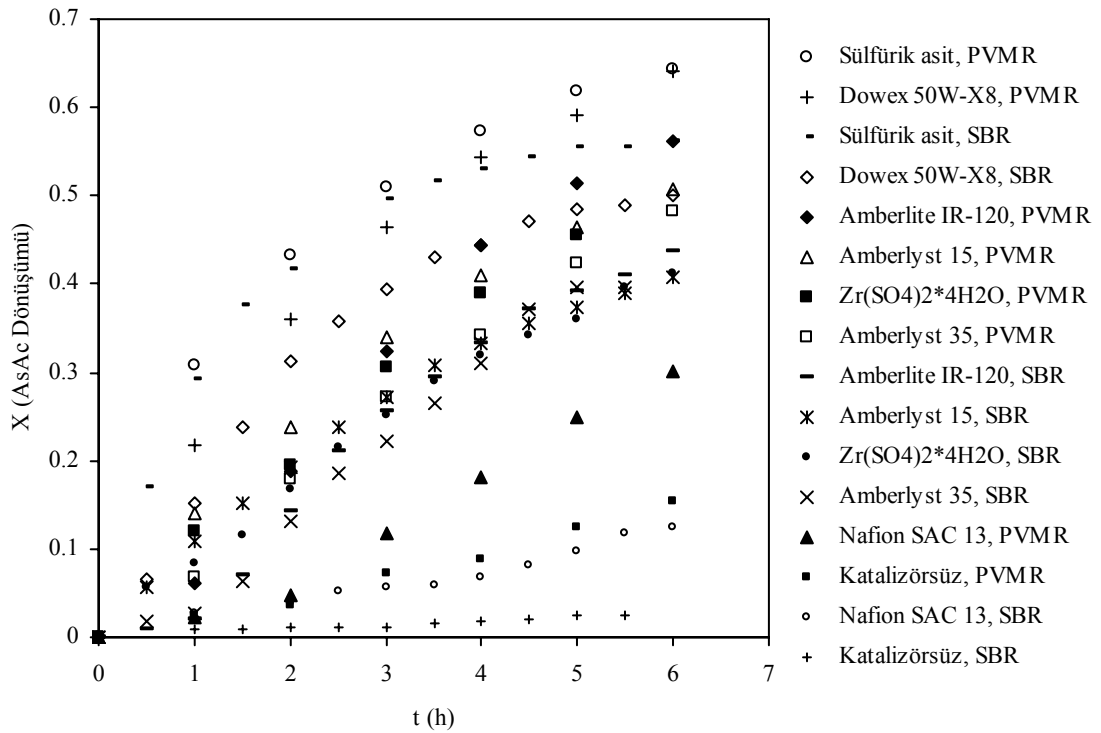
Şekil 5.161 Farklı membranlarla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA.



Şekil 5.162 Farklı membranlarla PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (izobutanol+asetik asit+izobutil asetat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=70^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, $S/V=0.1325\text{cm}^{-1}$, Katalizör: Dowex 50W-X8), a) Nafion 117, b) PERVAP 1201, c) PDMS, d) PERVAP 2216, e) PVA.

5.7 PVMR ve SBR Deneylerinde Katalizör Tipinin Etkisi

Farklı katalizör tipleri kullanımının izobutil asetat eldesine yönelik gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunun dönüşümüne etkileri katalizörsüz durum da göz önünde bulundurularak araştırılmıştır. Şekil 5.163’de farklı katalizör tiplerinin PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümleri ve birbirleri ile karşılaştırılması verilmektedir. Deneylerde çalışma sıcaklığı 60°C, başlangıç reaktan mol oranı 1:1, sülfürik asit harici katalizörler için kullanılan katalizör derişimi 16.67 g/L, sülfürik asit katalizörü için 1.667 g/L’dir.



Şekil 5.163 Farklı katalizör tiplerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (T=60°C, M=1:1).

Şekil 5.163’den de görüleceği üzere katalizörlü ve katalizörsüz deneylerde dönüşüm sıralaması şu şekilde gerçekleşmiştir: katalizörsüz<Nafion SAC 13<Amberlyst 35<Zr(SO4)2*4H2O<Amberlyst 15<Amberlite IR-120<Dowex 50W-X8<sülfürik asit. Kullanılan heterojen katalizörler arasında en yüksek dönüşümü Dowex 50W-X8 katalizörü verirken tüm katalizörler arasında sülfürik asit (H2SO4) homojen katalizörü en yüksek dönüşümü sağlamıştır. Bunun nedeni homojen bir katalizör olarak sülfürik asitin heterojen katalizöre göre daha iyi bir dağılım katsayısı olmasıdır [118].

BUTİL PROPİYONAT ELDESİNE YÖNELİK ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN PERVAPORASYON MEMBRAN REAKTÖRDE DOWEX 50W-X8 KATALİZÖRÜYLE İNCELENMESİ

Bu doktora tezinde ilave olarak daha uzun moleküllü bir ester (butil propiyonat) üretimine yönelik esterleşme reaksiyonu da PVMR ve SBR’de sadece Dowex 50W-X8 katalizörü varlığında, izobutil asetat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonu için yapılan deneylerle karşılaştırmak için, çeşitli sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranları ve katalizör derişimlerinde çalışılmıştır. Çoğu kaplama reçinelerine karşı iyi bir çözücülüğe sahip üretan sınıfı bir çözücü olan butil propiyonat (BuP), iyi bir uçucu olmayan bileşiktir (non-VOC) ve uçucu organik bileşiklerin (VOC) çevreye salınımını sınırlayan yeni çevre koruma yasaları doğrultusunda son yıllarda kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır [76], [121], [122]. Etil asetat gibi yaygın çözücülerin yerini almaya başlayan BuP, çözücü olarak akrilik reçine polimerizasyonlarında, çözücü-kaplamalarında ksilenin uzaklaştırılmasında, elektriksel direncinin yüksek olması sayesinde elektrostatik olarak yapılan sprey kaplamalarda ve mürekkep yapımında da kullanılmaktadır [121], [123]. Şekil 6.1’ de butil propiyonat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 6.1 Butil propiyonat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonu

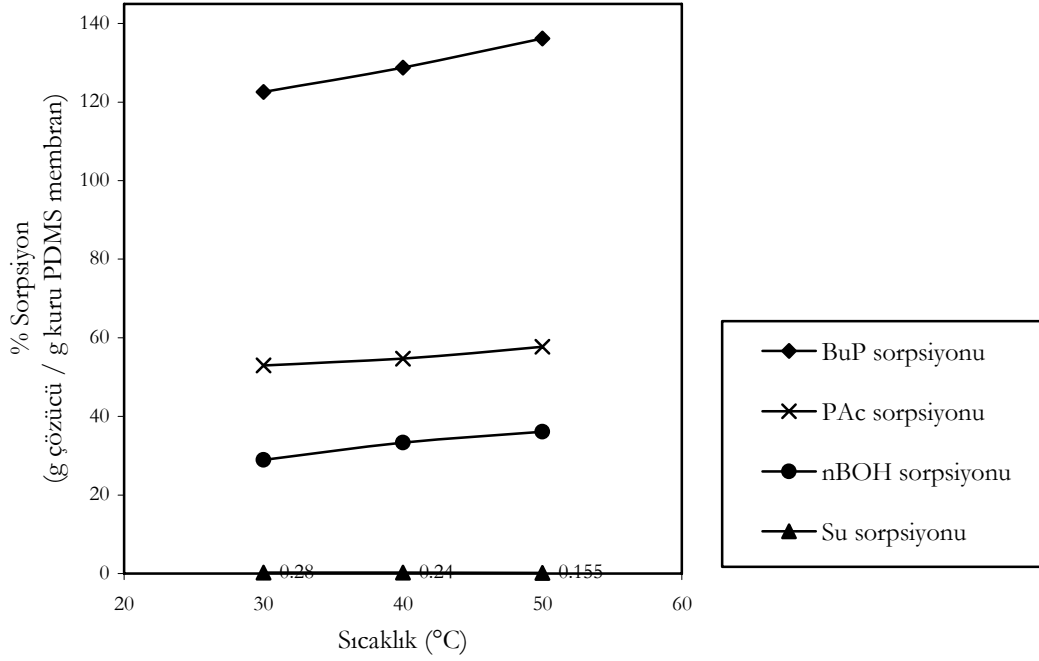
Bu doktora tezi kapsamında BuP eldesine yönelik olarak Dowex 50W-X8 katalizörü varlığında farklı sıcaklıklar, $T=60$ ve 70°C için, $M=1:1$ koşulunda çalışılmış; katalizör derişimi, $C=16.67$ g/L olmak üzere PDMS membran kullanılarak PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır. Deneysel veriler, bu veriler için EXCEL aracılığıyla elde edilen eğilim eğrileri kullanılarak grafiksel olarak gösterilmiştir. Farklı başlangıç reaktan oranları, $M=1:1$ ve $2:1$ için, $T=60^{\circ}\text{C}$ ve $C=16.67$ g/L koşullarında çalışılmıştır. Farklı katalizör derişimleri, $C=3.33$ ve 16.67 g/L için, $M=1:1$ oranı ve $T=60^{\circ}\text{C}$ 'de deneyler gerçekleştirilmiştir. Dowex 50W-X8 katalizörü ile çalışmaya karar vermeden önce aralarında Amberlyst 15 ve Amberlyst 35'in olduğu başka katalizörler de $M=1:1$, $T=60^{\circ}\text{C}$ ve $C=16.67$ g/L koşullarında denenmiş, ayrıca katalizörsüz ortamı değerlendirebilmek için katalizörsüz deneyler de gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.1' de yukarıda anlatılan çalışma planının bir özeti verilmektedir.

Çizelge 6.1 Butil propiyonat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonunun PDMS membran kullanarak PVMR' da incelenmesine yönelik deney planı

Katalizör Derişimi M oranı		Katalizörsüz	KATALİZÖR TÜRÜ		
			Dowex 50W-X8	Amberlyst 15	Amberlyst 35
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	60	1	16.67 3.33	16.67	16.67
	70	-	16.67	-	-

6.1 Saf Madde Sorpsiyonu Sonuçları

Membranın hangi bileşene karşı seçici davrandığını ortaya koymak için 'n-butanol+propiyonik asit+butil propiyonat+su' sistemi için de saf madde sorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.2' de, BuP esterleşmesine yönelik olarak PDMS membranda, (4.1) denkliğine göre hesaplanmış sorpsiyon deney sonuçları [63] gösterilmektedir.



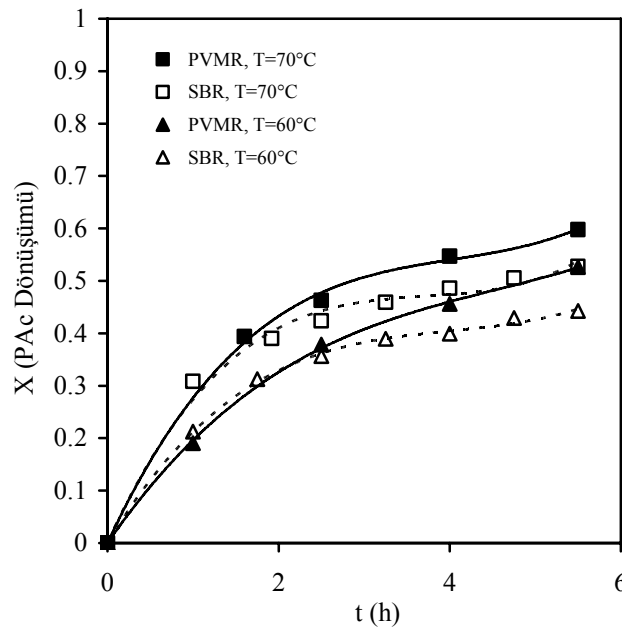
Şekil 6.2 Butil propiyonat esterleşmesine yönelik PDMS membrandaki toplam sorpsiyon sonuçlarının grafiksel gösterimi [63].

Sorpsiyon deney sonuçlarından da görüleceği gibi PDMS membran iBac gibi esterleşme ürünü olan ester BuP'ı daha çok sorplamaktadır. Bu PDMS membranın esterlere karşı seçiciliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, iBac esterleşmesine yönelik olarak yapışan saf madde sorpsiyon sonuçlarıyla karşılaştırma yapacak olursak PAc sorpsiyonun iBac sistemindeki muadili AsAc sorpsiyonu değerlerinden ciddi oranda yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç PVMR prosesindeki taşınımında PDMS membranın BuP sistemindeki davranışının iBac sisteminde olduğundan daha farklı olacağının sinyalini vermektedir. Çalışılan esterleşme reaksiyonu değiştikçe kullanılan PV membranının performansı da farklılaşacaktır. Son olarak, su hariç geri kalan tüm bileşiklerin sorpsiyonlarında sıcaklıkla beraber artış görülmektedir. Organofilik PDMS membranın serbest hacmindeki sıcaklıkla beraber segmental hareketlerdeki artışla gelen artış membranın organik bileşiklere karşı sorpsiyonunun artmasına neden olmuş, organik olmayan su bileşiğinin ise PDMS sorpsiyonunda artma görülmemiştir.

6.2 Sıcaklığın (T) Etkisi

Dowex 50W-X8 katalizörü ile eşitmolar (M=1:1) koşulda, C=16.67 g/L katalizör derişiminde sıcaklığın etkisini gözlemleyebilmek için değişik sıcaklıklarda (T=60 ve

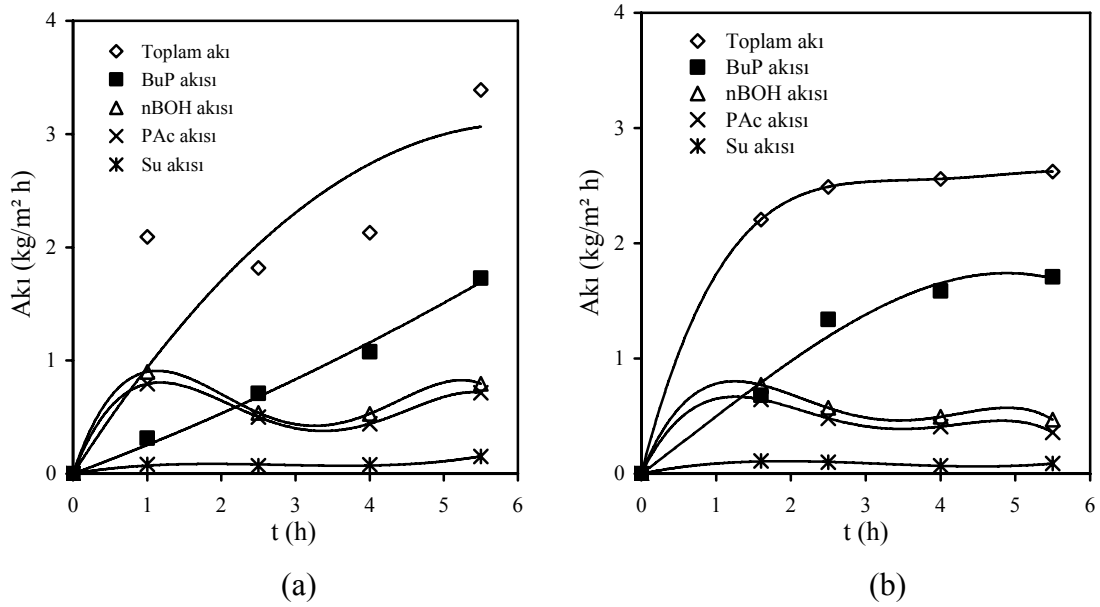
70°C), PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.3’de, farklı sıcaklıklarda membransız reaktör ve membran reaktörde elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Genel olarak PVMR’de elde edilen dönüşümler SBR’ dekinden daha büyüktür. Reaksiyonun ilk saatinde görülen SBR dönüşümlerinin daha üstün çıkmasının nedeni yavaş reaksiyon hızına bağlı olarak membran seçici bileşen olan butil propiyonatın yeteri kadar üretilmemesinden dolayı hali hazırda çalışılan katalizör derişimi, sıcaklık, S/V oranında, kullanılan PDMS membranın ürün uzaklaştırma hızının istenilen seviyeye ulaşmamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.3 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen propiyonik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması (C=16.67 g/L, M=1:1).

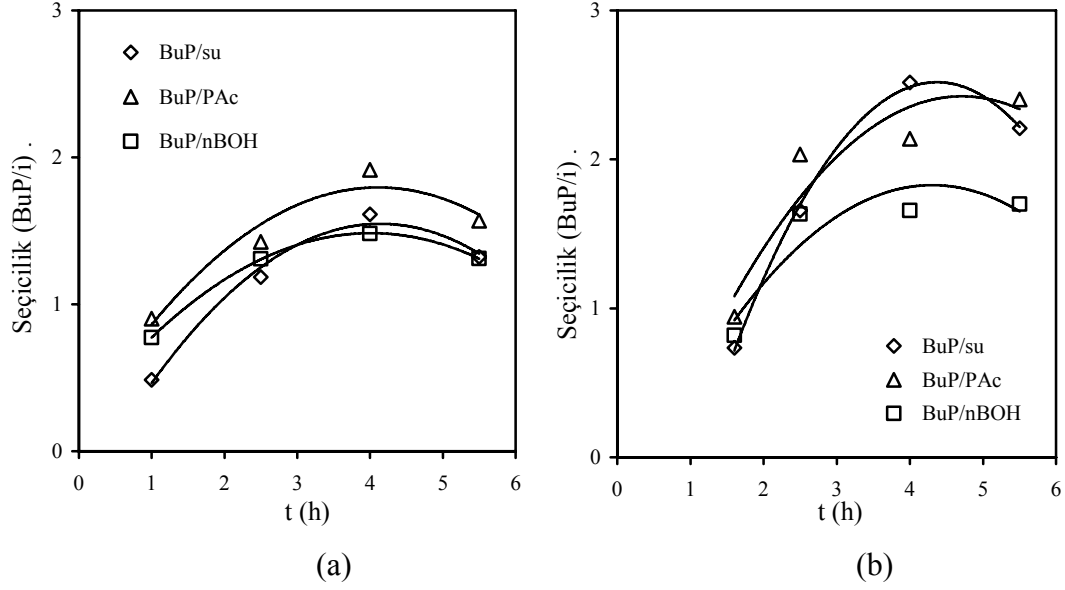
Sıcaklığın artmasıyla dönüşüm artmıştır. Bunun sebebi, sıcaklığın hem esterleşme reaksiyonu kinetiği üzerinde, hem de membran morfolojisi üzerindeki etkisi sebebiyle çifte bir etkiye sahip olmasıdır. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlanmıştır. Sıcaklığın artışıyla artan segmental hareketliliğe bağlı olarak membrandan BuP taşınımı da artmıştır. Membran reaktörde elde edilen dönüşümler membransız reaktöre göre daha yüksektir. Bu, oluşan butil propiyonatın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir. Şekil 6.4’de, Dowex 50W-X8 katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde farklı sıcaklıklarda

M=1:1 başlangıç reaktan mol oranı için elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Beklendiği gibi sıcaklığın artışıyla birlikte membranın gevşeyip segmental hareketliliğin artmasından kaynaklanan bir akı artışı görülmüştür. BuP kısmi akısı reaksiyon süresi ilerledikçe artarak en yüksek kısmi akı olmuştur. PDMS membran ester ürün BuP'ı seçici olarak geçirmektedir. Bileşenlerin PVMR deneyi sonucu kısmi akı sıralaması şu şekildedir: $J_{BuP} > J_{nBOH} > J_{PAc} > J_{Su}$. Bu sonuç bileşenlerin polariteleriyle uyumludur.



Şekil 6.4 Farklı sıcaklıklarda Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

Şekil 6.5-7 arasında farklı sıcaklıklarda (60 ve 70°C), M=1:1 koşulunda, butil propiyonatın tek tek diğer bileşenlere, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir.

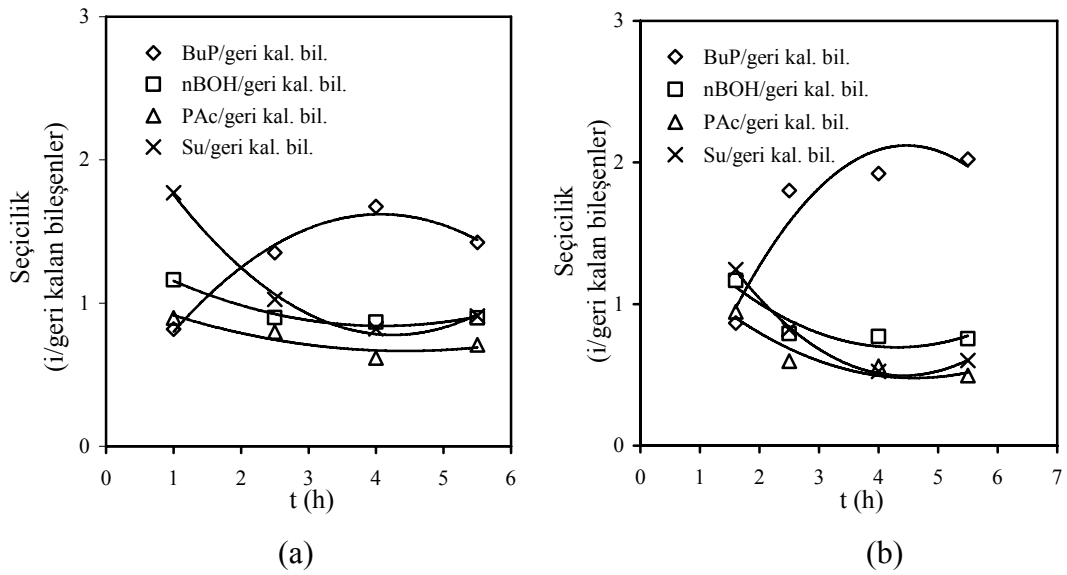


Şekil 6.5 Farklı sıcaklıklarda Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, BuP’in, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

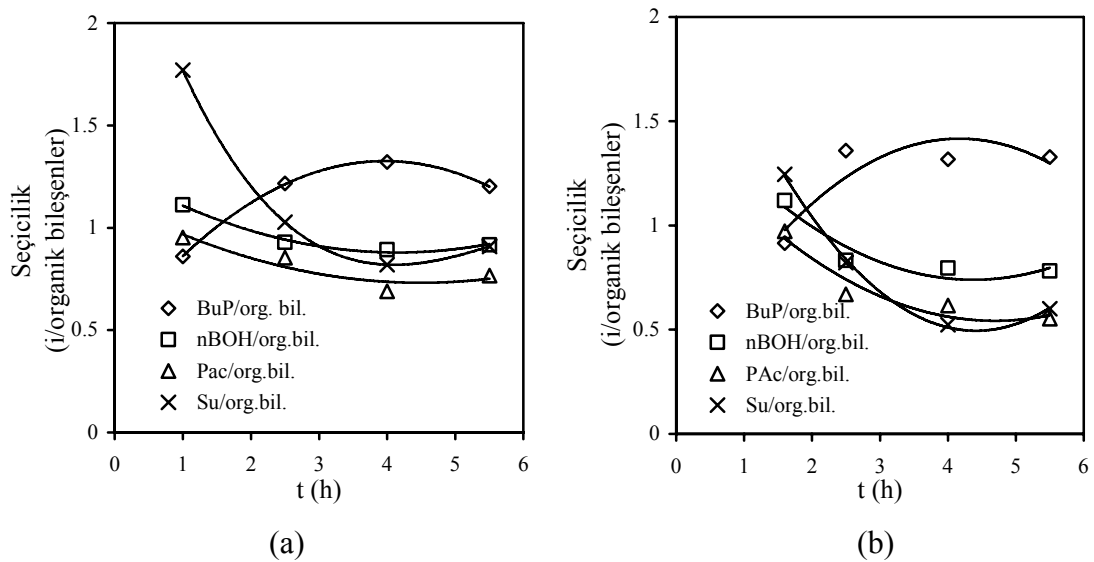
Butil propiyonatın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 6.5) baktığımızda BuP’in PAC’e karşı seçiciliğinin, 60 ve genel olarak 70°C için, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, BuP’in suya karşı seçiciliğinin ise özellikle 60°C için diğer bileşenlerinkine göre genelde daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu sıcaklıklar için PDMS membranının ayırmada butil propiyonata karşı en az propiyonik asiti; görece de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. PDMS membranının BuP’a karşı su seçiciliğinde görülen değişimlerin sebebi ise suyun diğer bileşenlere göre oldukça küçük olan boyutundan kaynaklanmaktadır.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine (Şekil 6.6) bakıldığında BuP seçiciliklerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde, kendisi de organik bir bileşik olan BuP’in geri kalan diğer toplam organiklere olan seçicilikleri (Şekil 6.7) de diğer bileşenlerin toplam organiklere olan seçiciliklerine göre daha yüksektir. Bu iki durum da, organofilik PDMS membranının bu organik bileşenler arasında en fazla BuP’ı seçici olarak geçirdiğini ortaya koymaktadır. Bileşenler arasında seçicilik sıralaması genel olarak şu şekilde seyretmiştir: $\alpha_{BuP} > \alpha_{nBOH} > \alpha_{PAC} > \alpha_{su}$. Seçiciliklerde elde edilen bu sonuç bileşenlerin polariteleriyle uyumludur.

Su seçiciliklerinde görülen değişkenliklerin sebebi bu bileşenin çok küçük olan molekül boyutundan kaynaklanmaktadır.



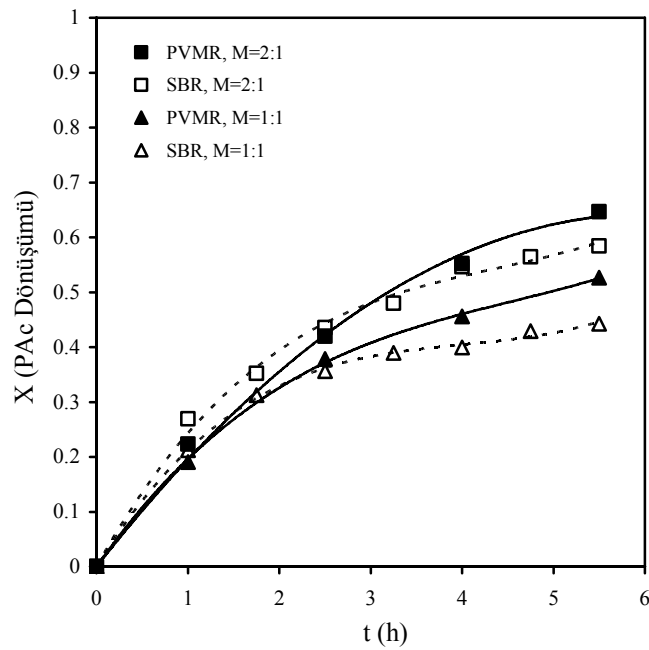
Şekil 6.6 Farklı sıcaklıklarda Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=60°C, b) T=70°C.



Şekil 6.7 Farklı sıcaklıklarda Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (C=16.67 g/L, M=1:1), a) T=60°C, b) T=70°C.

6.3 Başlangıç alkol/karboksilik asit oranının (M) Etkisi

Dowex 50W-X8 katalizörü ile $T=60^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, $C=16.67\text{ g/L}$ derişiminde, kullanılan başlangıç alkol/karboksilik asit oranının (M) etkisini gözlemleyebilmek için PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.8’ de, farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında (M) oranlarında PVMR ve SBR’ de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir. Reaksiyonun ilerleyen saatlerinde PVMR’de elde edilen dönüşümler SBR’dekinden daha büyüktür. Bu, oluşan butil propiyonatın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir.

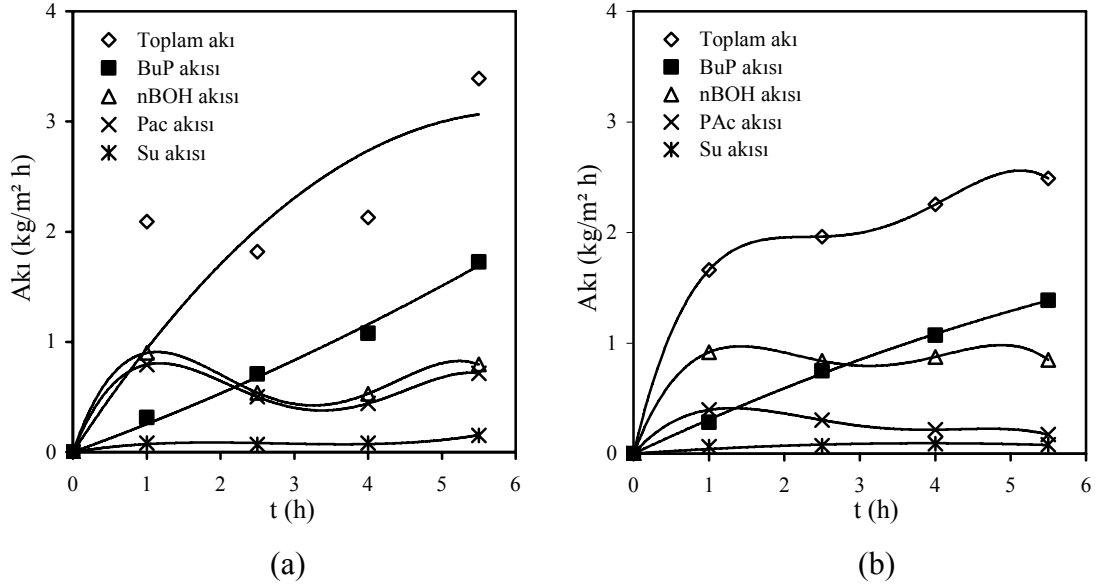


Şekil 6.8 Dowex 50W-X8 katalizörü ile farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR ve SBR’de yapılan deneylerde elde edilen propiyonik asit dönüşümlerinin karşılaştırılması ($T=60^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$)

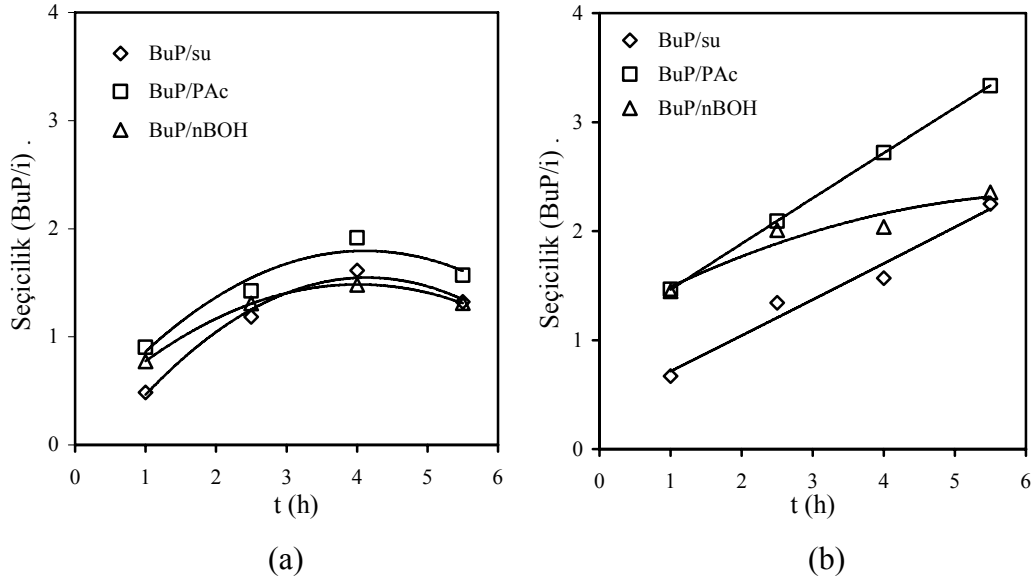
Başlangıç alkol/karboksilik asit oranının artmasıyla dönüşüm artmaktadır. PVMR’de elde edilen dönüşüm reaksiyon ilerledikçe SBR’den üstün çıkmıştır. Reaksiyon ortamında reaktanlardan bir tanesinin fazla miktarda bulunması hem reaksiyon dengesini ürünler lehine kaydırarak hem de diğer reaktanla temas olasılığını arttırarak ürünlerin üretimi için seçimliliği arttırmak suretiyle dönüşümü arttırmaktadır.

Şekil 6.9’da, farklı M ($M=1:1$ ve $2:1$) oranlarında Dowex 50W-X8 katalizörü ile pervaporasyon membran reaktörde, $T=60^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $C=16.67\text{ g/L}$ katalizör derişimi için elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Kısmi akılarda M arttıkça aşırı

izobutanolün organik bir bileşen olarak PDMS membrandan geçişi beslemedeki derişiminin artmasından dolayı artmıştır. Ancak, membran seçici bileşen olan BuP kısmi akısı reaksiyon sürecinde üretildikçe artmış; en yüksek kısmi akı olmayı başarmıştır.



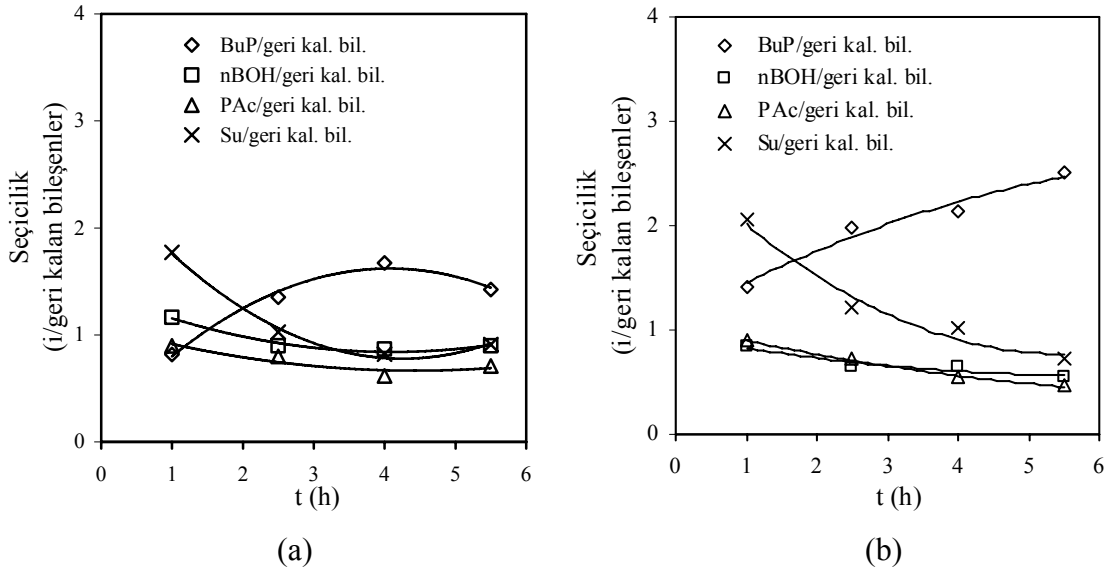
Şekil 6.9 Farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.



Şekil 6.10 Farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında Dowex 50W-X8 katalizörü ile PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, BuP’in, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, C=16.67 g/L), a) M=1:1, b) M=2:1.

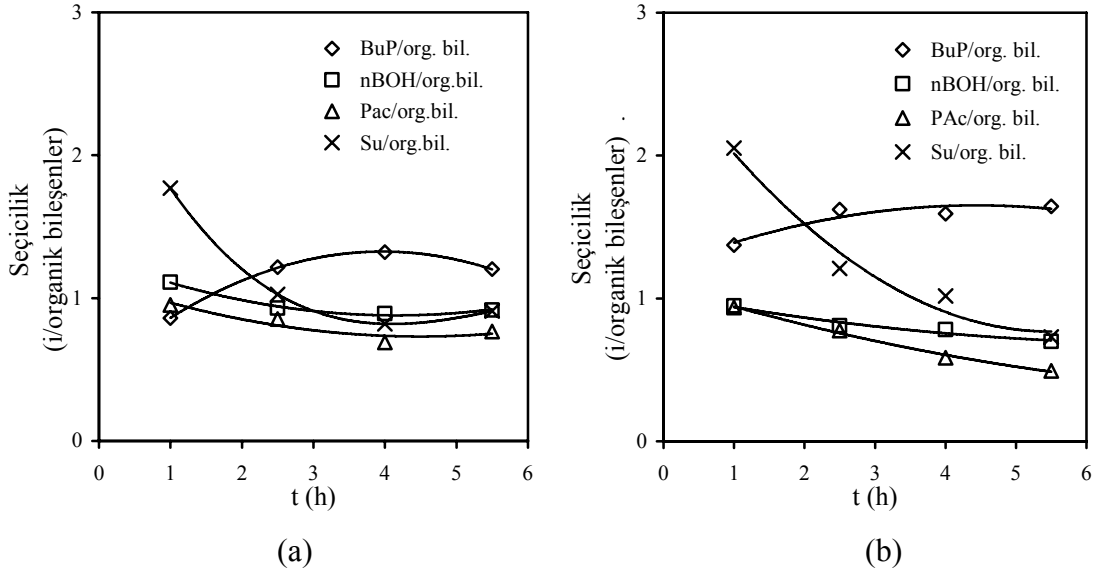
Şekil 6.10-12 arasında farklı M oranlarında ($M=1:1$ ve $2:1$), $T=60^{\circ}\text{C}$ ' de koşulunda, butil propiyonatın tek tek diğer bileşenlere, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir.

BuP'ın tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 6.10) baktığımızda BuP'ın PAc'e karşı seçiciliğinin, $M=1:1$ ve $2:1$ için, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, BuP'ın suya karşı seçiciliğinin ise özellikle $M=2:1$ için diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, söz konusu M oranları için PDMS membranın ayırmada butil propiyonata karşı en az propiyonik asiti; görece de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. PDMS membranın BuP'a karşı su seçiciliğinde görülen değişimlerin sebebi ise suyun diğer bileşenlere göre oldukça küçük olan boyutundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.11 Farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR'de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=60^{\circ}\text{C}$, $C=16.67 \text{ g/L}$), a) $M=1:1$, b) $M=2:1$.

Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliklerine (Şekil 6.11) bakıldığında BuP seçiciliklerinin yüksek olduğu gözlenmektedir. Benzer şekilde, kendisi de organik bir bileşik olan BuP'ın toplam organiklere olan seçicilikleri (Şekil 6.12) de diğer bileşenlerin toplam organiklere olan seçiciliklerine göre daha yüksektir. Bu iki durum da, organofilik PDMS membranın bu organik bileşenler arasında en fazla BuP'ı seçici olarak geçirdiğini ortaya koymaktadır.

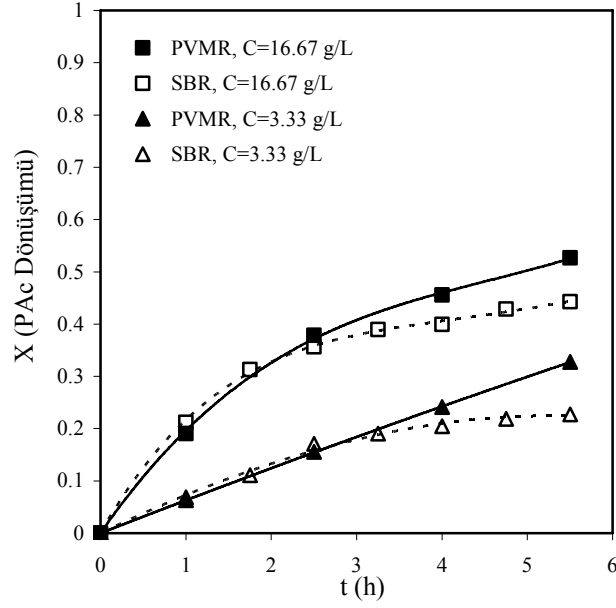


Şekil 6.12 Farklı başlangıç alkol/karboksilik asit oranlarında PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=60^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$, a) $M=1:1$, b) $M=2:1$.

6.4 Katalizör Derişiminin (C) Etkisi

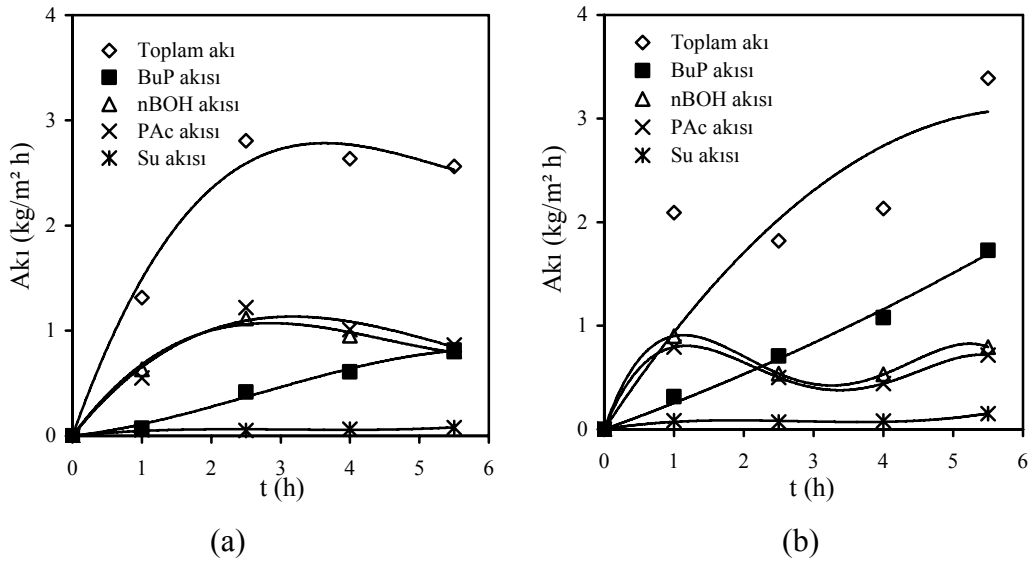
Dowex 50W-X8 katalizörü ile eşitmolar ($M=1:1$) koşulda, $T=60^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kullanılan katalizör derişiminin etkisini gözlemleyebilmek için $C=3.33\text{ g/L}$ ve 16.67 g/L katalizör derişimlerinde, PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13’de, farklı katalizör derişimlerinde PVMR ve SBR’de elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimleri ve birbiriyle karşılaştırılması görülmektedir.

Genel olarak PVMR’de elde edilen dönüşümler SBR’ dekinden daha büyüktür. Reaksiyonun ilk saatinde görülen SBR dönüşümlerinin daha üstün çıkmasının nedeni yavaş reaksiyon hızına bağlı olarak membran seçici bileşen olan butil propiyonatın yeteri kadar üretilmemesinden dolayı hali hazırda çalışılan katalizör derişimi, sıcaklık, S/V oranında, kullanılan PDMS membranın ürün uzaklaştırma hızının istenilen seviyeye ulaşmamasından kaynaklanmaktadır. Dowex 50W-X8 katalizör derişimi arttıkça reaksiyon hızı artmıştır. Membran seçici bileşen olan BuP üretimi katalizör derişiminin artmasıyla hızlanmış, ortamda yeteri kadar BuP bulunması PDMS membranın ester BuP ürünün daha hızlı olarak uzaklaştırabilmesine olanak sağlamıştır.

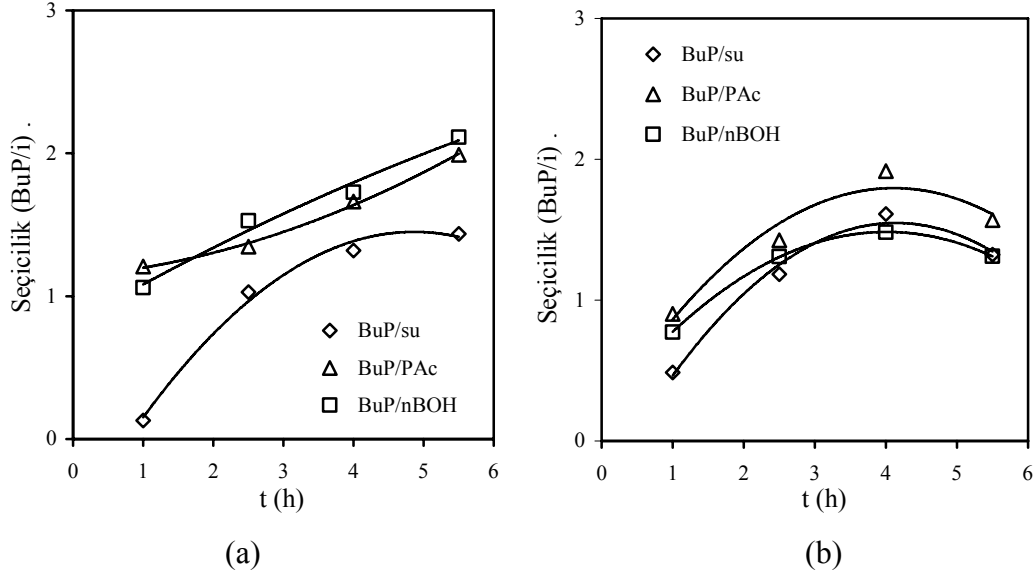


Şekil 6.13 Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinin PVMR ve SBR’de yapılan deneylerinde elde edilen propiyonik asit dönüşümlerinin, zamanın bir fonksiyonu olarak karşılaştırılması ($T=60^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$).

Şekil 6.14’de, Dowex 50W-X8 katalizörü ile, $T=60^{\circ}\text{C}$ ’de, PVMR’de farklı katalizör derişimlerinde, $M=1:1$ başlangıç reaktan mol oranı için elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir. Beklendiği gibi kullanılan katalizör derişiminin artışıyla birlikte artan reaksiyon hızıyla membran seçici bileşen iBac üretiminin birim zamanda artması nedeniyle membranın daha fazla şişmesinden kaynaklanan bir akı artışı görülmüştür.



Şekil 6.14 Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinde PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, toplam akı ve bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=60^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$), a) $C=3.33\text{ g/L}$, b) $C=16.67\text{ g/L}$.

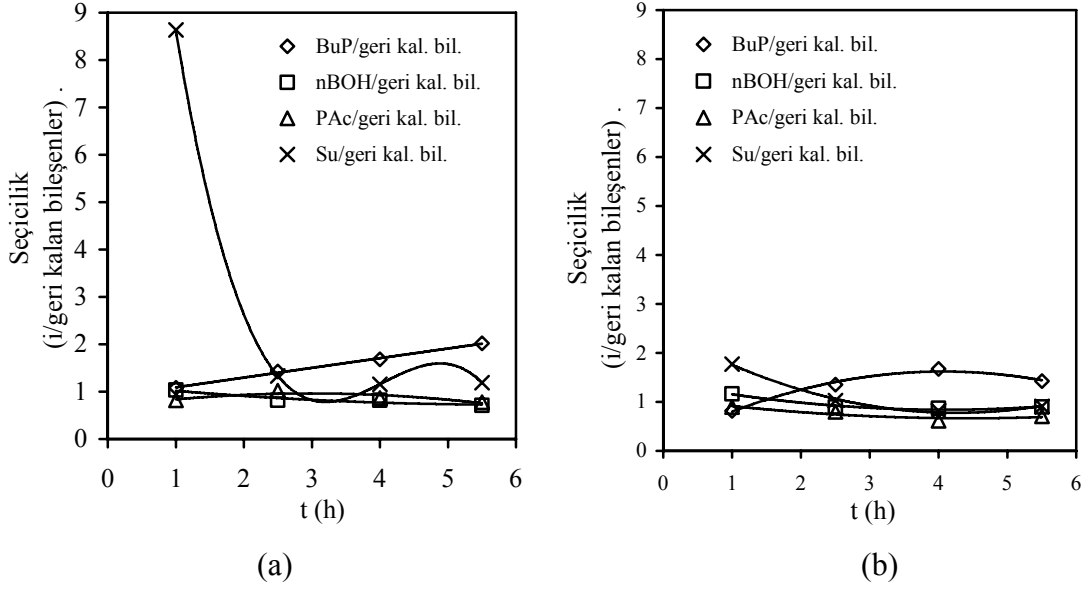


Şekil 6.15 Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinde PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, BuP’in, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L.

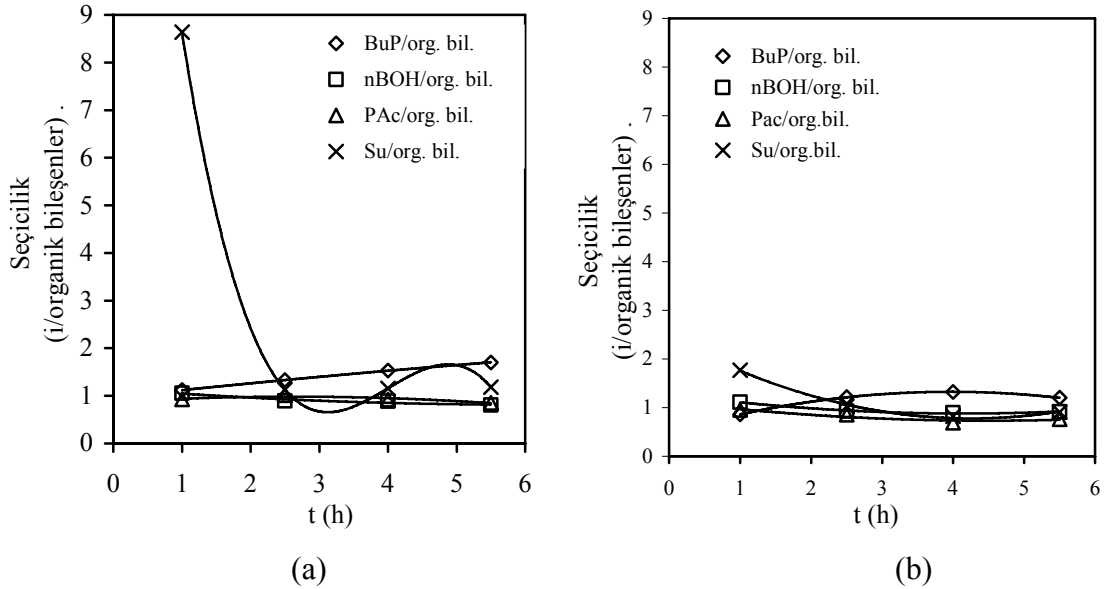
Şekil 6.15-17’de, T=60°C’de, farklı katalizör derişimlerinde (3.33 ve 16.67 g/L), M=1:1 koşulunda, BuP’in tek tek diğer bileşenlere, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir.

Butil propiyonatın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 6.15) baktığımızda, BuP’in PAC’e karşı seçiciliğinin, 16.67 g/L katalizör derişimi için diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, BuP’in suya karşı seçiciliğinin ise her iki katalizör derişimi için de genel olarak diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. BuP’in nBOH’e karşı seçiciliğinin ise 3.33 g/L için diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek olduğunu görüyoruz. Bu durum, 16.67 g/L katalizör derişimi için PDMS membranın ayırmada butil propiyonata karşı en az propiyonik asiti, 3.33 g/L için ise en az n-butanolü; her iki katalizör derişimi içinse görece de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir. PDMS membranın BuP’a karşı su seçiciliğinde görülen derişimlerin sebebi ise suyun diğer bileşenlere göre oldukça küçük olan boyutundan kaynaklanmaktadır. Membranın, büyük molekül boyutlu ve düz bir yapıya sahip butil propiyonatla şişerek oldukça kısıtlı hale gelen serbest hacminden suyun geçişi, suyun PAC ve nBOH’dan çok daha küçük bir molekül olması (Molar Hacim_{BuP}: 148.8 cm³/mol, Molar Hacim_{su}: 18.07 cm³/mol, Molar Hacim_{PAC}: 74.97 cm³/mol, Molar Hacim_{nBOH}: 91.96 cm³/mol [63], [71]) sayesinde PAC ve nBOH’e göre daha kolaydır ve böylece suyun permeattaki yüzdesi görece olarak artar. Her bir bileşenin geri kalan diğer

bileşenlerin toplamına karşı (Şekil 6.16) ve toplam organiklere karşı (Şekil 6.17) olan seçiciliklerine bakıldığında membran seçici bileşen olan BuP seçiciliklerinin beklenen şekilde genel olarak daha yüksek olduğu gözlenmektedir.



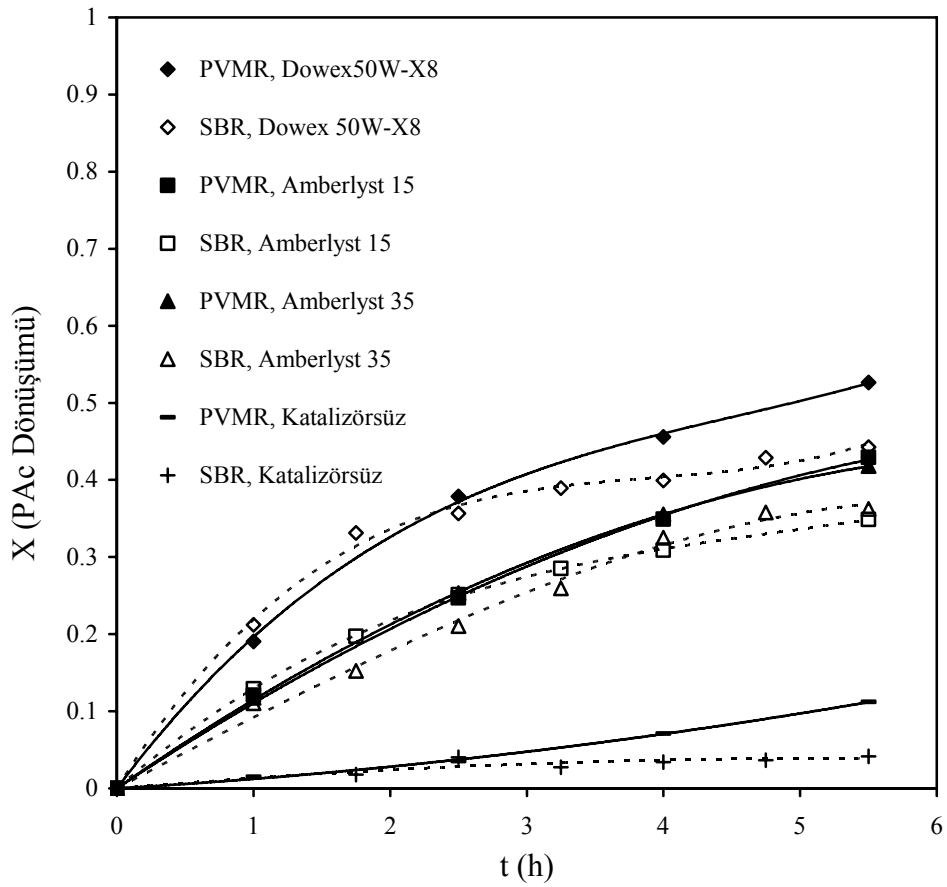
Şekil 6.16 Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinde PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, geri kalan bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L.



Şekil 6.17 Farklı Dowex 50W-X8 katalizörü derişimlerinde PVMR’de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) C=3.33 g/L, b) C=16.67 g/L.

6.5 Kullanılan Katalizör Tiplerinin Birbiriyle ve Katalizörsüz Deneylerle Karşılaştırılması

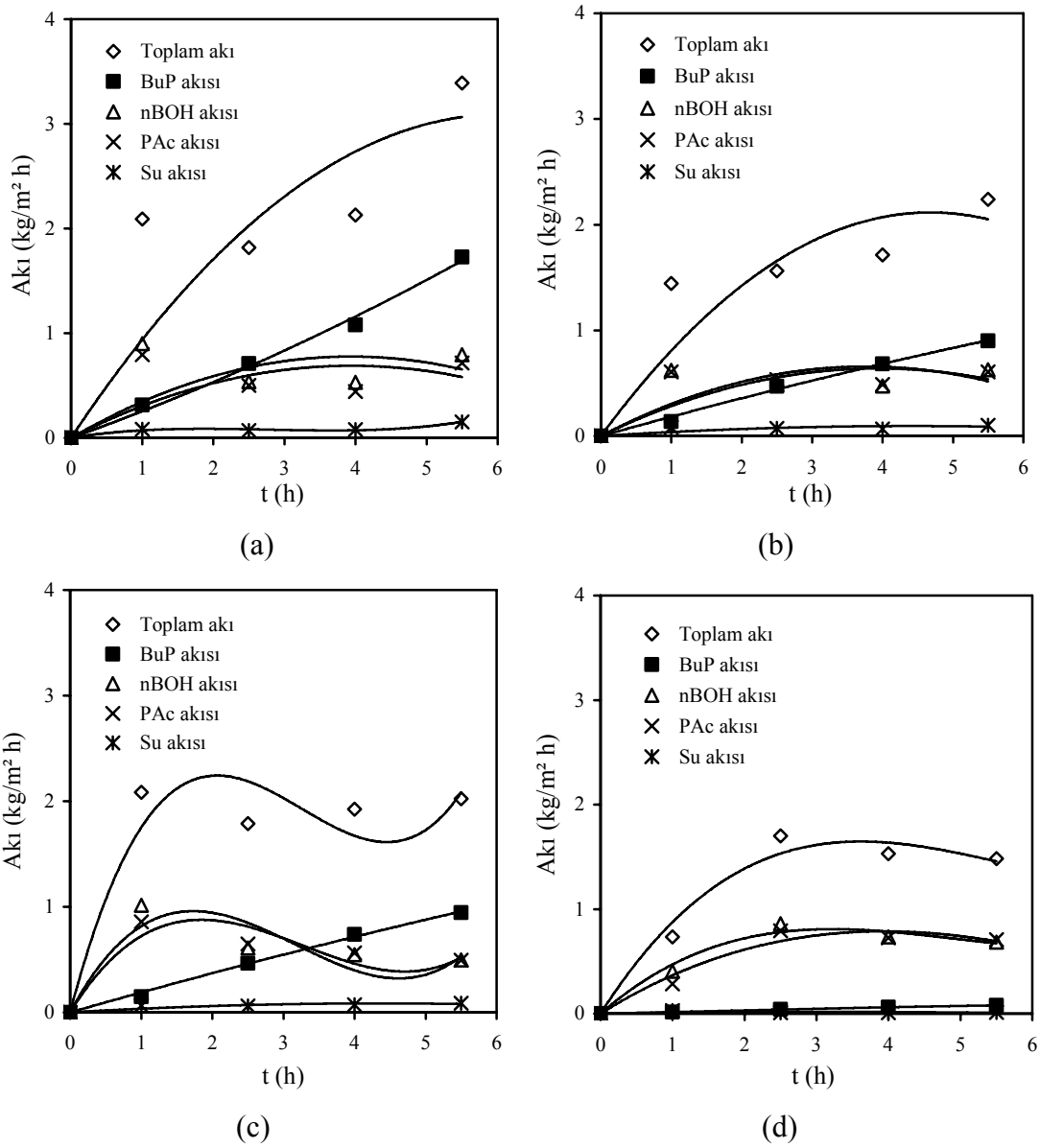
Bu doktora tezi kapsamında gerçekleştirilen PVMR ve SBR deneylerinde farklı katalizör tipleri kullanımının ve hiç katalizör kullanılmadığı durumun BuP eldesine yönelik gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunun dönüşümüne etkileri incelenmiştir. Şekil 6.18’de kullanılan farklı katalizör tiplerinin sağladığı reaksiyon dönüşümleri, birbiriyle ve katalizörsüz deneylerle karşılaştırılmıştır. Deneysel koşullar, $T=60^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$ ve katalizörlü deneyler için $C=16.67 \text{ g/L}$ ’dir.



Şekil 6.18 Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı PVMR ve SBR deneylerinde elde edilen propiyonik asit dönüşümlerinin, birbiriyle ve katalizörsüz deneylerle karşılaştırılması.

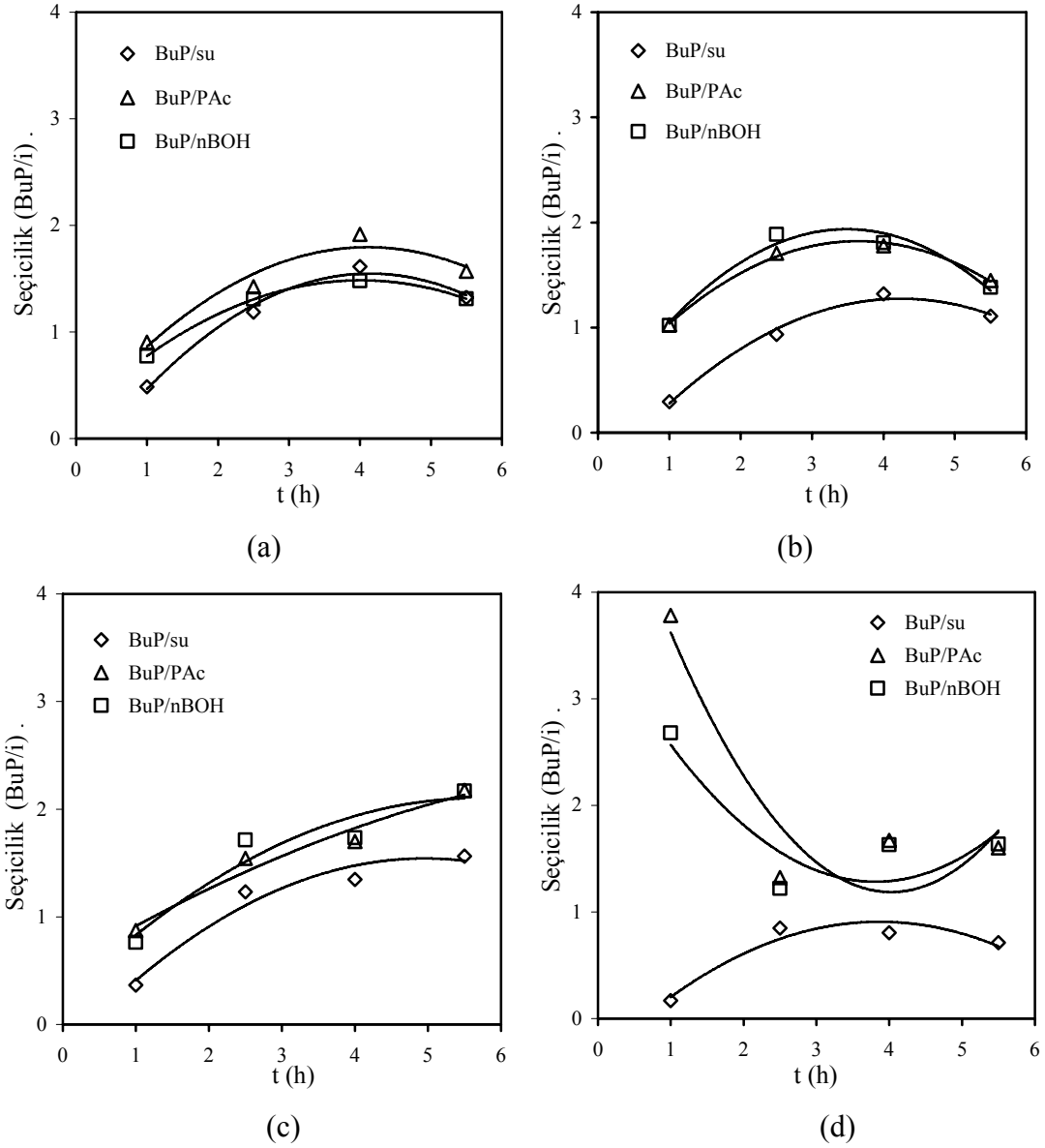
Şekil 6.18’den de görüleceği üzere katalizörlü ve katalizörsüz deneylerde dönüşüm sıralaması şu şekilde gerçekleşmiştir: katalizörsüz < Amberlyst 35 ≈ Amberlyst 15 < Dowex 50W-X8. Kullanılan katalizörler arasında en yüksek dönüşümü Dowex 50W-X8 katalizörü vermiştir. Şekil 6.19’de farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve

katalizörsüz olarak gerçekleştirilen PVMR deneylerinde elde edilen toplam ve kısmi akılar verilmiştir.



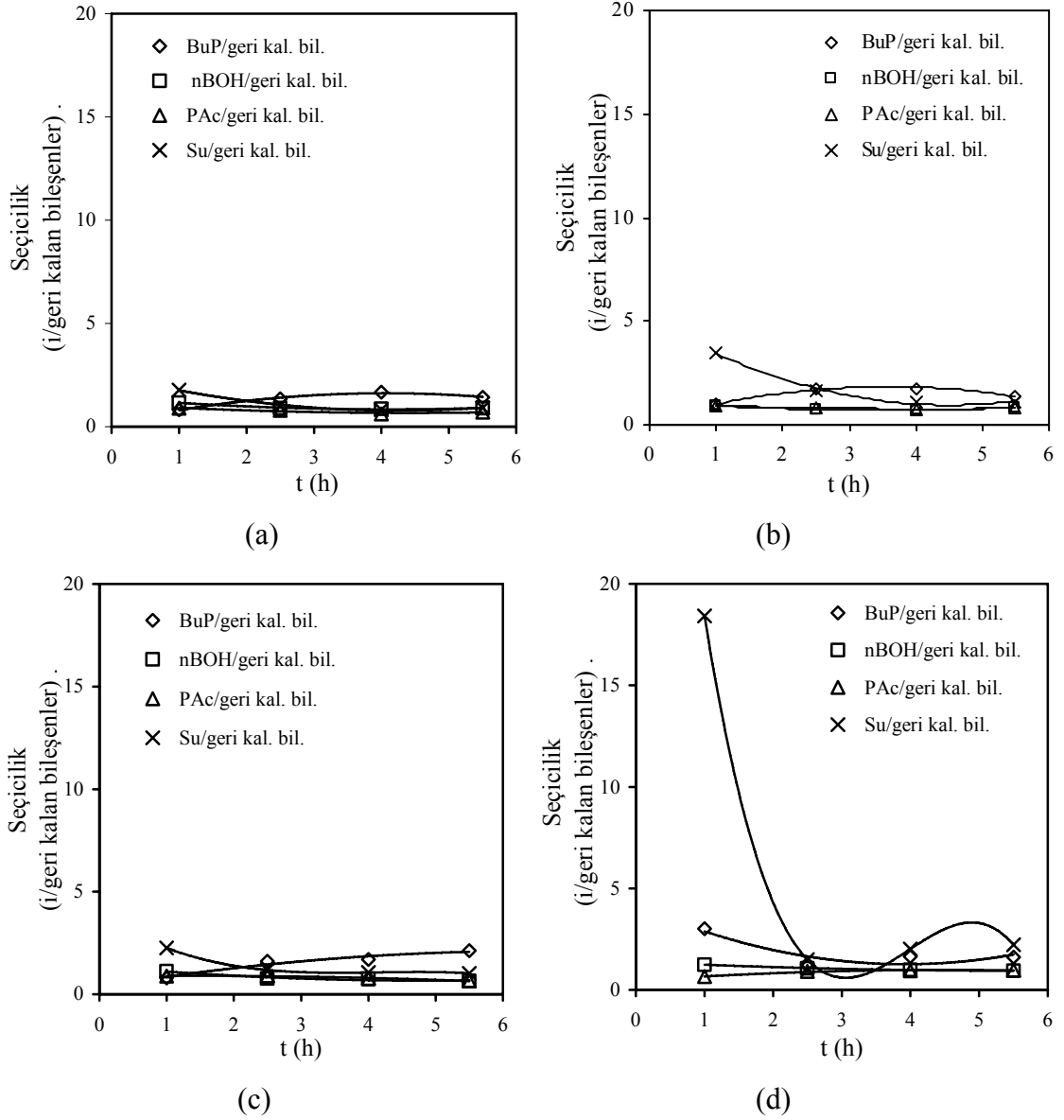
Şekil 6.19 Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve katalizörsüz olarak yapılan PVMR deneylerinde elde edilen toplam ve kısmi akılar: (T=60°C, M=1:1), a) Dowex 50W-X8, b) Amberlyst 15, c) Amberlyst 35, d) Katalizörsüz deney.

Şekil 6.18-20’de, farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen PVMR deneylerinde elde edilen, BuP’ın tek tek diğer bileşenlere, her bir bileşenin toplam geri kalan diğer bileşenlere ve son olarak toplam organik bileşiklere karşı seçicilikleri görülmektedir.



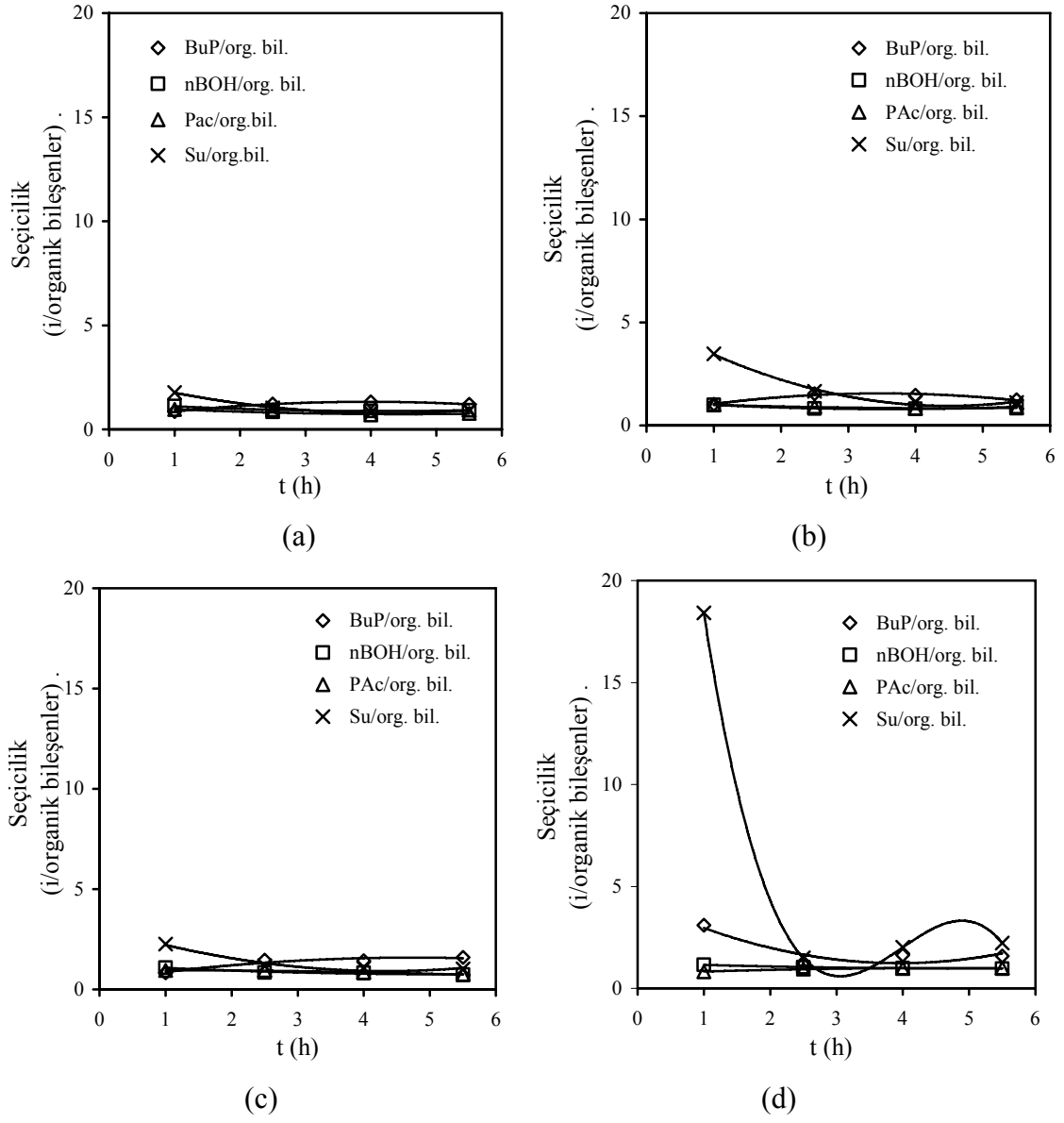
Şekil 6.20 Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve katalizörsüz olarak yapılan PVMR deneylerinde, BuP'in, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) Dowex 50W-X8, b) Amberlyst 15, c) Amberlyst 35, d) Katalizörsüz deney.

Butil propiyonatın, tek tek diğer bileşenlere karşı seçiciliklerine (Şekil 6.20) baktığımızda BuP'in PAc'e karşı seçiciliğinin, diğer bileşenlerinkine göre daha yüksek, BuP'in suya karşı seçiciliğinin ise diğer bileşenlerinkine göre daha az olduğunu görüyoruz. Bu durum, PDMS membranın ayırmada butil propiyonata karşı en az propiyonik asiti; görelî de olsa suyu en fazla geçirdiğini göstermektedir.



Şekil 6.21 Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve katalizörsüz olarak yapılan PVMR deneylerinde, her bir bileşenin, geri kalan diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı değişimi: ($T=60^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$), a) Dowex 50W-X8, b) Amberlyst 15, c) Amberlyst 35, d) Katalizörsüz deney.

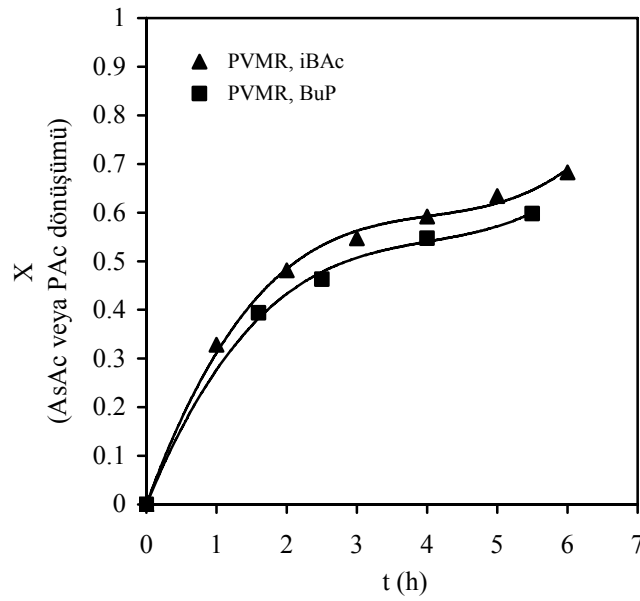
Her bir bileşenin geri kalan diğer bileşenlerin toplamına karşı (Şekil 6.21) ve toplam organiklere karşı (Şekil 6.22) olan seçiciliklerine bakıldığında membran seçici bileşen olan BuP seçiciliklerinin beklenen şekilde genel olarak daha yüksek olduğu gözlenmektedir. PDMS membranın su seçiciliğinde görülen değişimlerin sebebi ise suyun diğer bileşenlere göre oldukça küçük olan boyutundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.22 Farklı katalizör tiplerinin kullanıldığı ve katalizörsüz olarak yapılan PVMR deneylerinde, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propionat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanına bağlı olarak değişimi: (T=60°C, M=1:1), a) Dowex 50W-X8, b) Amberlyst 15, c) Amberlyst 35, d) Katalizörsüz deney.

6.6 İzobutil Asetat ve Butil Propiyonat Üretimine Yönelik Esterleşme Reaksiyonlarının PVMR’de Elde Edilen Dönüşümlerinin Karşılaştırılması

Bu doktora tezinde daha uzun moleküllü bir ester olan butil propiyonat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonu da PVMR’de izobutil asetat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonu için yapılan deneylerle karşılaştırmak için, çeşitli sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranları ve katalizör derişimlerinde çalışılmıştır. Şekil 6.23’de izobutil asetat ve butil propiyonat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonlarının PVMR’de elde edilen dönüşümlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Deneysel koşullar, $T=70^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$ ve $C=16.67\text{ g/L Dowex 50W-X8}$ ’dir.



Şekil 6.23 İzobutil asetat ve butil propiyonat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonlarının PVMR’de elde edilen dönüşümlerinin karşılaştırılması ($T=70^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$, $C=16.67\text{ g/L Dowex 50W-X8}$).

Şekil 6.23’de verilen izobutil asetat ve butil propiyonat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonlarının PVMR’de elde edilen dönüşümlerinin karşılaştırılmasına baktığımızda izobutil asetat üretimine yönelik PVMR deneylerinde elde edilen dönüşümlerin daha yüksek olduğu görülmektedir. iBAc için gerçekleştirilen PVMR dönüşümlerinin BuP PVMR dönüşümlerinden daha üstün çıkmasının nedeni yavaş reaksiyon hızına bağlı olarak butil propiyonatın yeteri kadar üretilmemesinden dolayı bu esterleşme reaksiyonu için, kullanılan PDMS membranın ürün uzaklaştırma hızının istenilen seviyeye ulaşmamasından kaynaklanmaktadır. Bu durumun oluşmasında iBAc’ a göre

daha büyük (Molar Hacim_{BuP}: 148.8 cm³/mol, Molar Hacim_{iBAc}: 133.87 cm³/mol [63], [71]) ve daha uzun moleküllü BuP'ın membrandan difüzyonunun daha yavaş olması da etkili olmuştur.

BÖLÜM 7

PVMR DENEYLERİNİN MODELLENMESİ

PVMR’de gerçekleştirilen esterleşme çalışmaları için matematiksel bir modelleme çalışması denenmiştir. Parulekar, 2007 tarafından bildirilen modelde organik asidin (A) ve alkolün (B), su (C) ve ester (D) üretmek üzere tepkimeye girdiği esterleşme reaksiyonu stokiyometrik olarak aşağıdaki gibi gösterilmektedir [124]:



Kütlenin korunumu ilkesi gereği, reaksiyon stokiyometrisi başına, M_J , J bileşeninin molekül ağırlığı olmak üzere [124]:

$$\sum_J v_J M_J = (cM_C + dM_D - aM_A - bM_B) = 0 \quad (7.2)$$

Asetik asit gibi monovalen asitlerin alkollerle esterleşmesinde $a=b=c=d=1$ ’dir. Eşitlik (7.1)’deki reaksiyonun stokiyometrisi dört bileşenin oluşma hızları arasındaki aşağıda verilen lineer bağıntıyı işaret eder [124].

$$\frac{R_J}{v_J} = r \quad (J = A, B, C, D \text{ için}) \quad (7.3)$$

Burada $v_A = -a$, $v_B = -b$, $v_C = -c$, ve $v_D = -d$ ’ dir. Mükemmel karıştırılan bir reaktörde yarı-kesikli operasyon için bileşenlerin ve toplam kütlenin korunumu eşitlikleri aşağıdaki gibi ifade edilebilir [124]:

$$\frac{dN_J}{dt} = R_J V - F_{Jp} \quad (7.4a)$$

$$F_{Jp} = A_m n_J, \quad N_J(0) = N_{J0} \quad (7.4b)$$

$$n_J = \begin{cases} 0 & (J = A, B, C \text{ için}) \\ > 0 & (J = D \text{ için}) \end{cases} \quad (7.4c)$$

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = -M_D F_{Dp} \quad (V(0) = 0 \text{ için}) \quad (7.5)$$

Burada, N_J , J bileşeninin mol sayısı, mol; R_J ve r sırasıyla, eşitlikler (7.3) ve (7.13)’de verilen reaksiyon karışımı hacmi-J’nin spesifik üretim hızı ve reaksiyon karışımı hacmi-spesifik reaksiyon hızlarıdır, mol/L·min. İntensif bir değişken olan reaksiyon hızı, bileşenlerin derişimleri cinsinden C_J , ($C_J = N_J/V$), ifade edildiğinden reaksiyon eğrisinin tanımlanabilmesi için N_J ve V değişimlerinin bilgileri gereklidir. Eşitlik (7.4)’ te verilen dört bileşenin molar dengelerinin uygun ikili lineer kombinasyonlarını ele alarak, buradaki reaksiyon hızı terimlerini elimine etmek için eşitlik (7.3)’ ü kullanarak ve sonuç eşitlikleri integre ederek aşağıdaki stokiyometrik bağıntıları her ‘t’ için elde etmiş oluruz [124].

$$\frac{N_{A0} - N_A}{a} = \frac{N_{B0} - N_B}{b} = \frac{N_C - N_{C0}}{c} = \frac{1}{d} (N_D - N_{D0} + \int_0^t F_{Dp} dt) = \frac{N_{A0} X_A}{a} = \frac{N_{B0} X_B}{b} \quad (7.6)$$

A bileşeni için dengeler ve toplam kütle yarı-boyutsuz formda aşağıdaki gibi yeniden ifade edilebilir [124]:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{av}{C_{A0}} \quad (7.7a)$$

$$v = \frac{V}{V_0} \quad (7.7b)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{M_D F_{Dp}}{\rho V_0} \quad (v(0) = 1 \text{ için}) \quad (7.8)$$

Pervaporasyonla uzaklaştırılan ester mol sayısı, $\int_0^t F_{Dp} dt$, eşitlik (7.8)'deki toplam kütle dengesinin integrasyonu ile hesaplanabilir. Böylece, (7.6) eşitliğindeki stokiyometrik bağıntılar aşağıdaki gibi tekrar ifade edilebilirler [124]:

$$\frac{N_J}{N_{A0}} = \Theta_J + \left(\frac{v_J}{a}\right) X_A \quad (7.9a)$$

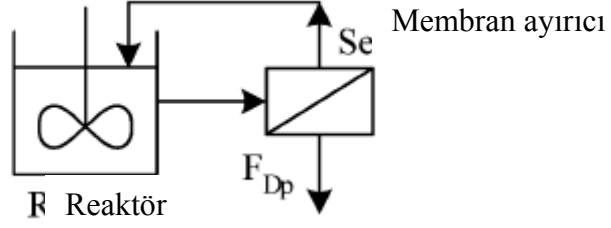
$$\Theta_J = \frac{N_{J0}}{N_{A0}} \quad (J = A, B, C \text{ için}) \quad (7.9b)$$

ve

$$\frac{N_D}{N_{A0}} = \Theta_D + \frac{v_D}{a} X_A - \frac{(1-v)}{\beta} \quad (7.9c)$$

$$\beta = \frac{M_D C_{A0}}{\rho}, \quad \Theta_D = \frac{N_{D0}}{N_{A0}} \quad (7.9d)$$

Eşitlik (7.9)'daki stokiyometrik bağıntılar, (7.7) ve (7.8) eşitliklerinin sağ taraflarını yalnızca X_A ve v cinsinden ifade edebilmemize imkan sağlar. Eşitlik (7.7) ve (7.8)'i çözmek yerine eşitlik (7.9)'dakilerden elde edilmiş ve eşitlik (7.10) ve (7.11)'de listelenmiş olan eşdeğer bir seti çözebiliriz [124].



Şekil 7.1 Modelde ele alınan yarı kesikli reaktör konfigürasyonu [124].

Permeatta sadece membran seçici bileşen D (PDMS membran için ester) olan mükemmel bir membranın kullanıldığı ve mükemmel bir şekilde karıştırıldığı varsayılan yarı kesikli bir reaktör (Şekil 7.1) şu şekilde tanımlanabilir [124]:

$$\frac{dv}{dX_A} = -\frac{M_D F_{Dp} C_{A0}}{\rho a V_0 r v} \quad (7.10a)$$

$$F_{Dp} = A_m n_D \quad (v(0) = 1) \quad (7.10b)$$

$$\frac{dt}{dX_A} = \frac{C_{A0}}{a r v} \quad (7.11)$$

Burada, M_D , ester bileşeninin molekül ağırlığı, g/mol; F_{Dp} , ester bileşeninin permeattaki molar akış hızı, mol/min; C_{A0} , A bileşeninin başlangıçtaki molar derişimi, mol/L; a , stokiyometrik katsayı, ρ , reaksiyon karışımının yoğunluğu, kg/L; V_0 , yarı kesikli reaktörün başlangıç hacmi, L; r , eşitlik (7.7)'de tanımlanacak olan reaksiyon karışımı hacmi-spesifik reaksiyon hızı, mol/L·min; v ise herhangi bir reaksiyon zamanındaki reaktör hacminin başlangıçtaki reaktör hacmine oranıdır. A_m , membran alanı, m^2 ; n_D , D bileşeninin pervaporasyon akısıdır, mol/ m^2 ·min. (7.11) nolu eşitlik t'yi elde etmek için açık olarak integre edilebilir. Sınır koşul olan mükemmel bir membran için (D bileşeninin pervaporasyonla uzaklaştırılmasına olan direncin ihmal edilebildiği) X_A 'ya bağlı olarak v [124]:

$$v = 1 - \beta \left(\Theta_D + \frac{d}{a} X_A \right) \quad (7.12)$$

şeklinde tanımlanır. Mükemmel membranın kullanıldığı sistemde reaksiyon eğrisini belirlemek için eşitlik (7.11), eşitlikler (7.12) ve (7.9) ($N_D \approx 0$) ile birlikte çözülmelidir. Reaksiyon karışımının estersizleştirildiği bu sınır koşulunda reaksiyon özünde tersinmezdir ve yarı-kesikli reaktör iki reaktanın maksimum dönüşümüne olanak sağlar. Heterojen katalizli reaksiyon için reaksiyon hızı, r'' [124]:

$$r = r'' \left(\frac{W}{V} \right) \quad (7.13a)$$

$$r'' = \frac{k[C_A C_B - (C_C C_D / K)]}{C_B + K_1 C_C C_D} \quad (7.13b)$$

olur. Burada, W , katalizör ağırlığı, kg ve V , reaksiyon hacmi, L; k , heterojen reaksiyon için hız sabiti, L/kg katalizör·min; C_J , J (A, B, C ve D) bileşeninin molar derişimi, mol/L; K , esterleşme reaksiyonu denge sabiti; K_1 , heterojen reaksiyon için adsorpsiyon ile toplam esterleşme reaksiyonu denge sabitlerinin bölümüyle elde edilen bir hız sabitidir, L/mol [124,125].

Molar ester akısı (n_D), pervaporasyon membranının besleme tarafındaki derişimi ile aşağıdaki gibi korele edilir [124]:

$$J_D = n_D M_D = \alpha_1 C_D^{\beta_1} \quad (7.14)$$

Burada, α_1 ve β_1 pervaporasyon sabitleri; J_D ester akısı, kg/m²h; C_D ester derişimidir, mol/L. Eşitlik (7.14) çok basamaklı bir proses olan ve tek tek basamakların toplam hızı ve konsantrasyon polarizasyonu ile ozmotik basınç etkilerine olan katkısının açık bir şekilde hesaba katılmadığı ester pervaporasyonunun yapısı oluşturulmamış bir kinetik gösterimidir ve modellemede kullanım için uygun sayılmıştır [124].

Esterleşme reaksiyonu ve pervaporasyon seri şekilde bağlanmış hız prosesleri olmak üzere, reaksiyon-pervaporasyon prosesinin direnci reaksiyonun ve membran ayırma prosesinin dirençleriyle belirlenir. Buna göre, bu iki hız prosesinden hangisinin direnci

baskınsa o hız prosesi toplam prosesin kinetiğini belirler. Bu modelleme çalışmasında reaksiyon-ayırma sisteminin performansı, reaksiyon (k_r) ve pervaporasyon (k_m) için psödo-birinci dereceden kinetik katsayılar üzerinden analiz edilmiştir [124].

Daha önce verilmiş olan eşitliklerin ışığında eşitlik (7.10) ve (7.11) aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir [124]:

$$\frac{dv}{dX_A} = -\sigma f_1(X_A, v) g_1(X_A, v) \quad \left(\sigma = \frac{k_m}{k_r}, v(0) = 1 \text{ için}\right) \quad (7.15)$$

$$\frac{dt}{dX_A} = \frac{f_1(X_A, v)}{k_r} \quad (t(0) = 0 \text{ için}) \quad (7.16)$$

Burada,

$$k_m = \frac{\alpha_1 A_m (CA_0)^{\beta_1}}{\rho V_0} \quad , \quad g_1(X_A, v) = \left[\frac{1}{v} \left\{ \Theta_D + X_A - \frac{1-v}{\beta} \right\} \right]^{\beta_1} \quad (7.17)$$

ve heterojen reaksiyon için,

$$k_r = \frac{kW}{V_0} \quad , \quad (7.18a)$$

$$f_1(X_A, v) = \frac{1}{\varphi(X_A, v)} \left\{ v(\Theta_B - X_A) + K_1 C_{A0} (\Theta_C + X_A) \left[\Theta_D + X_A - \frac{1-v}{\beta} \right] \right\}$$

$$\varphi(X_A, v) = (1 - X_A)(\Theta_B - X_A) - \frac{1}{K} (\Theta_C + X_A) \left[\Theta_D + X_A - \frac{1-v}{\beta} \right] \quad (7.18b)$$

Membran ayırımına ve reaksiyona ait psödo-birinci dereceden katsayılar (sırasıyla, k_m ve k_r) toplam prosesin davranışını güçlü bir şekilde etkiler. Eğer $k_m \ll k_r$ ya da $\sigma \ll 1$ ise membran ayırımı hız-limitleyici (darboğaz) prosesi ve eğer $k_m \gg k_r$ ya da $\sigma \gg 1$ ise, o zaman reaksiyon sız-belirleyici prosestir. Eşitlik (7.12)'de verilen mükemmel bir

membran içinse ($k_m \rightarrow \infty$) eşitlik (7.16)'nın çözümü heterojen reaksiyon için aşağıdaki şekilde olur [124]:

$$t = \frac{1}{k_r} [\beta X_A + \{\beta(1 + \Theta_D) - 1\} \ln(1 - X_A)] \quad (7.19)$$

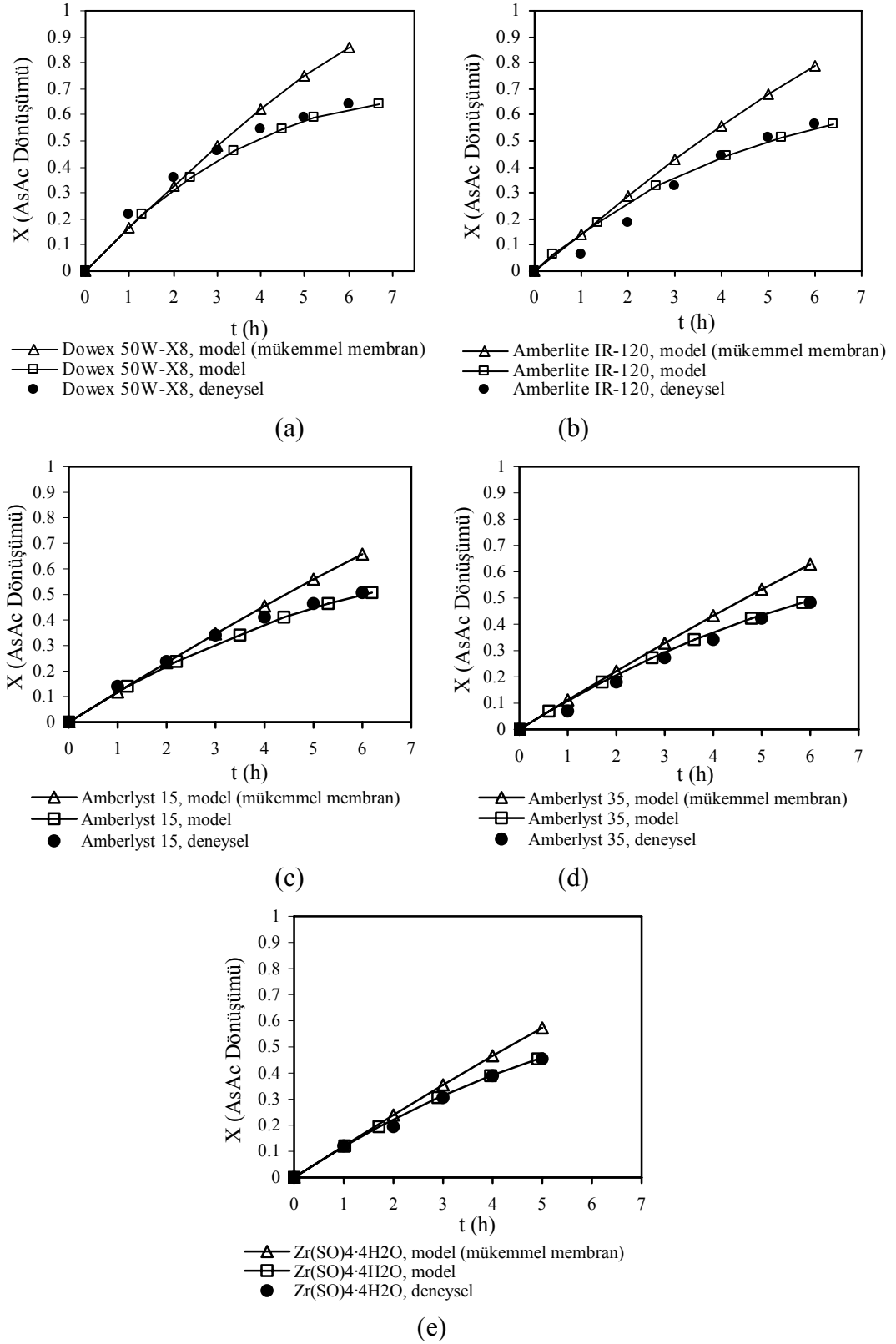
7.1 Modelin Tez Kapsamındaki Deney Sonuçlarına Uygulanması

Bu doktora tezinde izobutil asetat esterleşme reaksiyonu için çalışılan koşullarda, yukarıda verilmiş olan (7.16) model eşitliği kullanılmıştır. Bu denklikte geçen psödo-birinci dereceden ' k_r ' hız sabiti bu tez kapsamındaki ilgili PVMR deneylerinin sonuçlarından grafikten eğim saptama yoluyla bulunmuş ve bu haliyle kullanılmıştır.

Çalışılan izobutil asetat esterleşme reaksiyonunda kullanılan her bir katalizöre ait adsorbsiyon denge sabiti değerleri bulunamadığından, ' K_1 ' denge sabiti ihmal edilerek sonuçlar hesaplanmıştır. İzobutanol-asetik asit esterleşmesi için ' K ' esterleşme denge sabiti olarak, literatürde bu esterleşme reaksiyonu için deneysel olarak bulunmuş olan denge sabiti kullanılmıştır [77]

Mükemmel membran durumunda ise model eşitliği (7.19) aynen kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir.

Aşağıdaki grafiklerde (Şekil 7.2) bu doktora tezinde çalışılan koşullarda ve mükemmel membran durumlarında yukarıda verilmiş olan model eşitlikleri (7.16) ve (7.19) kullanılarak elde edilmiş model sonuçlarının deneysel sonuçlarla karşılaştırılması verilmiştir. Şekil 7.2'den de görüldüğü üzere, model sonuçları deneysel sonuçlara yakın çıkmış; özellikle de reaksiyon ilerledikçe reaksiyonun deneysel dönüşüm eğrileri, model dönüşüm eğrilerine yaklaşmıştır.



Şekil 7.2 Bu doktora tezinde çalışılan koşullar ve mükemmel membran durumlarında elde edilmiş olan model sonuçlarının deneysel sonuçlarla karşılaştırılması: a) Dowex 50W-X8 b) Amberlite IR-120 c) Amberlyst 15 d) Amberlyst 35 e) Zr(SO)₄·4H₂O katalizörü ile yapılan PVMR deneyleri.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı izobutil asetatın ürün olarak ele geçirildiği esterleşme denge reaksiyonunun çeşitli katalizörler varlığında pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) incelenmesidir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmalar üç başlık altındadır: 1) ayırma için membranın uygunluğunu test eden sorpsiyon deneyleri, 2) PVMR ile karşılaştırma amacıyla basit kesikli membransız reaktörde (SBR) kinetik esterleşme reaksiyonu deneyleri ve son olarak 3) PVMR deneyleri. PVMR deneylerine sıcaklığın (T), başlangıç reaktan mol oranının (M), katalizör derişiminin, efektif membran alanı/reaksiyon hacmi oranının (S/V) etkileri çeşitli katalizörler varlığında incelenmiş, membran olarak ester seçici, organofilik PDMS membran kullanılmıştır. Ayrıca suyu seçici (hidrofilik) membranlarda suyun ürün olarak uzaklaştırıldığı durum için denenmiş; bu membranlar arasında laboratuvarımızda hazırlanan, tartarik asit ile çapraz bağlanmış PVA, ticari PERVAP 1201, PERVAP 2216 ve Nafion 117 yer almıştır. Çalışılan katalizörler arasında H_2SO_4 , Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120, Dowex 50W-X8, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ve Nafyon SAC 13 yer almaktadır. Katalizörsüz deneyleri de değerlendirebilmek için katalizör içermeyen deneyler de yapılmıştır. Son olarak literatürde geçen bir PVMR analizine dayanarak bu doktora tezinde yer alan izobutil asetat eldesine yönelik PVMR esterleşme çalışmaları için bir modelleme çalışması sunulmuştur.

T=50, 60 ve 70°C için Nafyon SAC 13 hariç bütün katalizörler ve katalizörsüz deney için M=1:1 koşulunda çalışılmış, ilave olarak Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120 ve katalizörsüz deneyler için T=60 ve 70°C’de, M=2:1; Dowex 50W-X8 katalizörü için her sıcaklıkta M=2:1 koşullarında, sülfürik asit hariç katalizörlü deneylerde C=16.67 g/L olmak üzere PVMR ve SBR deneyleri yapılmıştır. M=1:1,

1.5:1 ve 2:1 için $T=60^{\circ}\text{C}$ ve katalizörlü deneylerde $C=16.67\text{ g/L}$ olmak üzere H_2SO_4 hariç her katalizörle ve katalizörsüz olarak ilgili deneyler yapılmış; H_2SO_4 için $M=1:1$ ve 1.5:1, $C=1.667\text{ g/L}$ koşullarında çalışılmıştır. Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlite IR-120 ve Dowex 50W-X8 için $C=3.33, 10, 16.67\text{ g/L}$; $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ için $C=3.33$ ve 16.67 g/L ve H_2SO_4 için $C=0.833, 1.667$ ve 3.33 g/L katalizör derişimleri için, $M=1:1$ oranı ve $T=60^{\circ}\text{C}$ 'de deneyler gerçekleştirilmiştir. S/V oranı için 0.0867 ve 0.1325 cm^{-1} oranlarında, Dowex 50W-X8 katalizörü kullanılarak $T=50^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$, $C=16.67\text{ g/L}$ koşullarında PVMR deneyleri gerçekleştirilmiş; geri kalan tüm parametre ve membran tipi etkilerinin incelenmesinde çalışılan PVMR sistemindeki S/V oranı 0.1325 cm^{-1} olarak çalışılmıştır. Hidrofilik membranlarla yapılan PVMR deneyleri için Dowex 50W-X8 katalizörü ile $T=70^{\circ}\text{C}$, $M=1:1$, $C=16.67\text{ g/L}$ koşullarında çalışılmıştır.

Sorpsiyon deney sonuçlarından PDMS membranın esterleşme ürünü iBac'ı daha çok sorpladığı görülmüştür. Bu PDMS membranın sözkonusu estere karşı seçiciliğinin daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Diğer bileşenler için PDMS membranda sorpsiyon sıralaması $\text{TS}_{\text{iBac}} > \text{TS}_{\text{iBOH}} > \text{TS}_{\text{AsAc}} > \text{TS}_{\text{su}}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Bu sıralamanın oluşmasında membranın ilgili bileşene ilgisi ve bileşenlerin molekül büyüklük ve boyutları önemli rol oynamışlardır. Ayrıca, su hariç geri kalan tüm bileşenlerin sorpsiyonlarında sıcaklıkla beraber artış görülmektedir. Organofilik PDMS membranın serbest hacmindeki sıcaklıkla beraber segmental hareketlerdeki artışla gelen artış membranın organik bileşenlere karşı sorpsiyonunun artmasına neden olmuş, organik olmayan su bileşiğinin ise PDMS sorpsiyonunda artma görülmemiştir.

Çalışılan bütün katalizörler için sıcaklığın artmasıyla hem PVMR ve hem de SBR deneylerinde dönüşüm artmıştır. Bunun sebebi, sıcaklığın hem esterleşme reaksiyonu kinetiği üzerinde, hem de membran morfolojisi üzerinde çifte bir etkiye sahip olmasıdır. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlanmış ve artan segmental hareketliliğe ve difüziviteye bağlı olarak membrandan iBac taşınımı artmıştır. PVMR' de elde edilen dönüşümler SBR' e göre daha yüksektir. Bu, oluşan iBac'ın sürekli olarak membrandan seçici olarak geçerek dengeyi ürünler lehine kaydırmasının sonucu gerçekleşmiştir. PDMS membranın esterleşme reaksiyonunda oluşan iBac'ı yüksek dönüşüm ve makul akı değerleriyle seçici olarak uzaklaştırabileceği belirlenmiştir. Sıcaklığın artışıyla birlikte membranın polimer bağlarının gevşemesinden kaynaklanan serbest hacim miktarının artışına bağlı olarak toplam ve kısmi akılarda artış görülmüştür. Kısmi akıların

sıralaması şu şekildedir: $J_{iBAC} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$. Apolara yakın bir polaritesi olan PDMS membrandaki bu sıralama bileşenlerin polariteleri ile uyum göstermektedir. Genel olarak, iBAC seçiciliklerinin en yüksek olduğu gözlenmiştir. Organofilik PDMS membran organik bileşenler arasında en fazla iBAC'ı seçici olarak geçirmektedir. Su seçiciliğinde görülebilen oynamaların nedeni suyun görece küçük molekül boyutundan kaynaklanmaktadır.

PVMR ve SBR deneylerinde başlangıç reaktan mol oranının artmasıyla dönüşüm artmış; PVMR'de elde edilen dönüşüm, SBR'den üstün çıkmıştır. Reaksiyon ortamında reaktantlardan bir tanesinin fazla miktarda bulunması hem reaksiyon dengesini ürünler lehine kaydırarak hem de diğer reaktantla temas olasılığını arttırarak ürünlerin üretimi için seçimliliği arttırmak suretiyle dönüşümü arttırmaktadır. M oranı arttıkça akılarda ve dolayısıyla kısmi akılarda düşüş gözlenmektedir. Bunun nedeni kesikli bir reaktörde çalışılmasından kaynaklanan sabit bir besleme hacminde reaktantlardan birinin aşırı miktarı kullanıldığı zaman reaksiyon stokiometrisi sonucu reaksiyonla üretilen iBAC miktarının düşmesi ve dolayısıyla membrandan iBAC'ın ve iBAC'ın plastikleştirici etkisi sayesinde geçebilen diğer bileşenlerin de geçişinin azalmasıdır. iBAC kısmi akısı reaksiyon sürecinde üretildikçe artarak en yüksek kısmi akı olabilmıştır. iBOH kısmi akıları da M oranı arttıkça beslemede derişimi arttırdığından dolayı artmıştır. Genel olarak, M oranı arttıkça besleme kompozisyonuna da bağlı olarak akı sıralaması $J_{iBAC} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Dönüşümün oldukça düşük olduğu katalizörsüz deneylerde taşınma yön veren, membran seçici bileşen olan iBAC'ın çok düşük miktarda üretilmesinden dolayı akı değerleri de bu duruma bağlı olarak düzensizlik göstermektedir. Dönüşüm ne kadar düşükse (daha düşük sıcaklıklar ve M oranlarındaki) düzensizlik de o kadar artmıştır.

Artan katalizör derişiminin dönüşümü arttırdığı gözlenmiştir. PVMR'de elde edilen dönüşümler SBR'e göre daha yüksek çıkmıştır. Katalizör derişiminin artmasıyla reaksiyon hızı artmış, dolayısıyla reaksiyon süresi kısalmıştır. Membran seçici bileşen olan iBAC üretimi katalizör derişiminin artmasıyla hızlanmış, ortamda yeteri kadar iBAC bulunması PDMS membranın iBAC ürünün daha hızlı olarak uzaklaştırabilmesine olanak sağlamıştır. Toplam ve kısmi akılar katalizör derişimi arttıkça artmıştır. Kısmi akılarda en yüksek akı, membrandan daha çok geçerek dengeyi ürünler lehine kaydıran izobutil asetata aittir. İzobutil asetat akıları, katalizör derişimi arttıkça iBAC üretimi

hızlandığı için aynı reaksiyon süresinde daha çok üretildiğinden dolayı artmış diğer bileşenlerin akılarını da plastikleştirici etki sayesinde arttırmıştır. Kısmi akıların sıralaması şu şekildedir: $J_{iBAC} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$. PDMS membrandaki bu sıralama bileşenlerin polariteleri ile uyum göstermektedir.

S/V oranı arttıkça dönüşüm oranı, $iBAC$ 'ın PV ile uzaklaştırılmasının artmasına karşılık üretim hızının farklı S/V oranlarında da sabit kalması dolayısıyla artmaktadır. S/V oranı pervaporasyon kinetiğini direkt olarak etkiler. Reaksiyon karışımının membran alanıyla daha fazla temas edebilmesi sebebiyle reaktörün içinde daha az $iBAC$ birikmesi sayesinde ileri reaksiyon hızlanmış; dönüşüm artmıştır. PVMR hücresinin, optimum S/V oranını sağlayacak şekilde geliştirilmesi çalışmalarının yapılması önerilmektedir.

Farklı membranlarla elde edilen dönüşüm sıralaması $X_{PERVAP\ 2216} > X_{Nafion\ 117} > X_{PERVAP\ 1201} \approx X_{PDMS} > X_{PVA}$ şeklindedir. Ayrıca PERVAP 2216 membranla yapılan PVMR deneyi hariç çalışılan bütün membranlar için PVMR sonucu elde edilen dönüşümler, membranların ürünlerden birini seçici olarak ortamdan uzaklaştırmaları sayesinde dengeyi ürünler lehine kaydırması sonucunda, SBR' de elde edilen dönüşümlerden daha yüksek çıkmıştır. Bileşenlerin toplam ve kısmi akıları kullanılan membran tipine temel olarak bağlıdır. Hidrofilik PVA ve PERVAP 1201 membrandaki kısmi akı sıralaması: $J_{su} > J_{iBOH} \approx J_{AsAc} \approx J_{iBAC} \approx 0$ şeklindeyken hidrofobik PDMS membran için bu sıralama: $J_{iBAC} > J_{iBOH} > J_{AsAc} > J_{su}$ şeklindedir. Hidrofobik bir omurga ve hidrofilik bir ağa sahip Nafion 117 membran için kısmi akı sıralaması: $J_{iBAC} > J_{su} > J_{iBOH} > J_{AsAc}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Akı sonuçları kullanılan membran tipine bağlı olarak bileşenlerin polariteleriyle uyumludur. PERVAP 2216 membranının besleme ortamı derişim sınırları nedeniyle M oranı $M=8:1$ olarak alınmıştır. Bu sebeple, bu membranda gerçekleşen kısmi akı sıralaması bu besleme koşulundan etkilenerek $J_{iBOH} > J_{iBAC} > J_{su} > J_{AsAc}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Membranların toplam akı sıralaması ise şu şekildedir: $J_{PDMS} > J_{Nafion\ 117} > J_{PERVAP\ 2216} > J_{PERVAP\ 1201} > J_{PVA}$. Organofilik bir membran olarak PDMS'nin esterleşme reaksiyonlarının PVMR uygulamalarında etkin bir şekilde kullanılabilmesi için uygun akı oranlarıyla daha yüksek seçicilik ve dayanıklılık sağlayacak şekilde geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Çalışılan çeşitli katalizörlerle ve katalizörsüz olarak yapılan deneyler arasında dönüşüm sıralaması şu şekilde gerçekleşmiştir: katalizörsüz < Nafion SAC 13 < Amberlyst 35 < $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ < Amberlyst 15 < Amberlite IR-120 < Dowex 50W-X8 < sülfürik asit.

Kullanılan heterojen katalizörler arasında en yüksek dönüşümü Dowex 50W-X8 katalizörü verirken tüm katalizörler arasında sülfürik asit (H_2SO_4) homojen katalizörü en yüksek dönüşümü sağlamıştır. Bunun nedeni homojen bir katalizör olarak sülfürik asitin heterojen katalizöre göre daha iyi bir dağılım katsayısı olmasıdır. En yüksek dönüşüme homojen H_2SO_4 katalizörü ile ulaşılmasına karşılık bu katalizörün verdiği korozif etkiler sebebiyle PVMR’de, PDMS membran ile kullanılmasının uygun olmadığı görülmüştür. PDMS membranın daha yüksek seçicilik ve dayanıklılık sağlayacak şekilde geliştirilmesi çalışmalarına başlanması önerilmektedir.

Bu doktora tezinde ilave olarak izobutil asetat üretimine yönelik yapılan deneylerle karşılaştırmak için butil propiyonat üretimine yönelik esterleşme reaksiyonu da PVMR ve SBR’de Dowex 50W-X8 katalizörü varlığında çeşitli sıcaklık ($T=60^{\circ}C$ ve $70^{\circ}C$), başlangıç reaktan mol oranları ($M=1:1$ ve $2:1$) ve katalizör derişimlerinde ($C=3.33$ g/L ve 16.67 g/L) çalışılmıştır. Ayrıca, aralarında Amberlyst 15 ve Amberlyst 35’in olduğu farklı katalizör tipleri kullanımının ve hiç katalizör kullanılmadığı durumun BuP eldesine yönelik gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonunun dönüşümüne etkileri incelenmiştir. BuP eldesine yönelik gerçekleştirilen pervaporasyon-esterleşme membran reaktör deneylerinde de sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranı ve katalizör derişimi artışıyla dönüşümün arttığı görülmüştür. Bileşenlerin PVMR deneyi sonucu kısmi akı sıralaması şu şekildedir: $J_{BuP} > J_{nBOH} > J_{PAc} > J_{su}$. Bu sonuç bileşenlerin polariteleriyle uyumludur. Membran seçici bileşen olan BuP seçiciliklerinin beklenen şekilde genel olarak daha yüksek olduğu gözlenmektedir. İzobutil asetat üretimine yönelik PVMR deneylerinde elde edilen dönüşümlerin BuP için yapılan PVMR deneylerindekiinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Sanayide sıklıkla kullanılan farklı ester tiplerinin de PVMR’deki üretimlerinde PVMR performanslarını gözlemleyebilmek için ele alınması önerilmektedir.

Literatürde geçen bir PVMR analizine dayanarak bu doktora tezinde yer alan PVMR’de izobutil asetat üretimine yönelik esterleşme çalışmaları için bir modelleme çalışması denenmiş; model sonuçları deneysel sonuçlara yakın çıkmış; özellikle de reaksiyon ilerledikçe reaksiyonun model dönüşüm eğrileri, deneysel dönüşüm eğrilerine yaklaşmıştır. PVMR uygulamalarında akı sonuçlarını da kapsayacak şekilde model çalışmalarının yapılması önerilmektedir.

Sonuç olarak, sorpsiyon sonuçları, PDMS membranın ester ürünlere karşı seçiciliğini ortaya koymuş; sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranı ve katalizör derişimi artışıyla dönüşümün arttığı ve PVMR sonucu elde edilen dönüşümlerin SBR' de elde edilen dönüşümlerden daha yüksek çıktığı; PDMS membranla yüksek akıların elde edilebileceği ve membranın iBAc esterleşme reaksiyonunda iBAc'ı, BuP esterleşmesinde ise ester ürün BuP'ı diğer bileşenlerden daha çok seçtiği görülmüştür.

İzobutil asetatın ve butil propiyonatın üretimine yönelik sözü edilen esterleşme reaksiyonlarının ele alınması, değişik katalizörlerin aynı çalışma koşulları altında denenmesi ve yeni bir yöntem olan PVMR'da geleneksel yöntemle göre daha üstün bir başarı sağlanması, başta kozmetik, aroma, boya ve organik kimyasal üretim olmak üzere çeşitli sanayi uygulamalarında yarar sağlayacaktır. Yurt dışında pervaporasyon uygulamaları sayıca çoğalırken ülkemizde de enerji tasarrufu sağlayan ve çevre dostu bu teknolojiyi uygulanabilir kılmak için, reaksiyonu uygun bir yöne kaydırarak dönüşümün artmasını sağlayan ve reaksiyon zamanını kısaltan pervaporasyon membran reaktör çalışmalarının yapılmasının, sanayimizin kullanabileceği altyapı bilgisinin oluşturulması açısından yararlı olacağı düşünülmektedir.

- [1] Sirkar, K.K., Shanbhag, P.V. ve Kovvali, A.S., (1999). "Membrane in A Reactor: A Functional Perspective", Ind. Eng. Chem. Res., 38: 3715-3737.
- [2] Vankelecom, I.F.J., (2002). "Polymeric Membranes in Catalytic Reactors", Chemical Reviews, 102: 3779-3810.
- [3] Feng, X. ve Huang, R.Y.M., (1997). "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", Ind. Eng. Chem. Res., 36: 1048-1066.
- [4] Waldburger, R.M. ve Widmer, F., (1996). "Membrane Reactors in Chemical Production Processes and the Application to the Pervaporation-assisted Esterification", Chemical Engineering & Technology, 19(2): 117-126.
- [5] Liu, Q., Zhang, Z. ve Chen, H., (2001). "Study on the Coupling of Esterification with Pervaporation", Journal of Membrane Science, 182: 173-181.
- [6] Sapota, A. ve Skrzypińska-Gawrysiak, M., Number 2 (40) 2004, CIOP PIB, Central Institute for Labor Protection, <http://www.ciop.pl/9102.html>, 14 Kasım 2011.
- [7] Munoz , R., Monton, J.B., Burguet, M.C., ve Torre, J., (2006). "Separation of Isobutyl Alcohol and Isobutyl Acetate by Extractive Distillation and Pressure-swing Distillation: Simulation and Optimization", Separation and Purification Technology, 50: 175-183.
- [8] Lakshminarayanan, N., (1969). Transport Phenomena in Membranes, Academic Press, USA.
- [9] Rajalo, G., Tereping, O. ve Petrovskaya, T., (1994). "Thermally Forced Membrane Desorption-Absorption of Ammonia", Journal of Membrane Science, 89: 93-99.
- [10] Ho, W.S.W. ve Sirkar, K.K., (1992). Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [11] Cussler, E.L., (1997). Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, USA.
- [12] Ulbricht, M., (2004). "Membrane Separations Using Molecularly Imprinted Polymers", Journal of Chromatography B, 804: 113-125.
- [13] Fried, J.R., (2003). Polymer Science and Technology, Prentice-Hall PTR, 2nd Ed.,

USA.

- [14] Paul, D.R. ve Yampolskii, Y.P., (1994). *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, USA.
- [15] Seader, J.D. ve Henley, E.J., (1998). *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, New York.
- [16] Mulder, M.H.V., Hendrikman, J.D., Hegeman, H. ve Smolders, C.A., (1983). "Ethanol-Water Separation by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 16: 269-284.
- [17] Kesting, R.E., (1971). *Synthetic Polymeric Membranes*, Mc-Graw Hill Book Company, USA.
- [18] Mohr, C.M., Leeper, S.A., Engelgau, D.E. ve Charboneau, B.L., (1987). *Membrane Applications and Research in Food Processing*, EG&G Idaho Inc., Idaho Falls, Idaho, Noyes Data Corporation, New Jersey.
- [19] Dittmeyer, R. Höllein, V. ve Kritian, D., (2001). "Membrane Reactors for Hydrogenation and Dehydrogenation Processes Based on Supported Palladium", *J. Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 173:135-184.
- [20] Saracco, G., Neomagus, H.W.J.P., Versteeg, G.F. ve van Swaaij, W.P.M., (1999). "High Temperature Membrane Reactors: Potential and Problems", *Chemical Engineering Science*, 54: 1997-2017.
- [21] Langhendries, G., Baron, G.V., Vankelecom, I.F.J., Parton, R.F. ve Jacobs, P.A., (2000). "Selective Hydrocarbon Oxidation Using a Liquid-Phase Catalytic Membrane Reactor", *Catalysis Today*, 56: 131-135.
- [22] Fong, Y.Y., Abdullah, A.Z., Ahmad, A.L. ve Bhatia, S., (2008). "Development of Functionalized Zeolite Membrane and Its Potential Role as Reactor Combined Separator for para-Xylene Production from Xylene Isomers", *Chemical Engineering Journal*, 139(1): 172-193.
- [23] Govind, R. ve Itoh, N., (1989). "Membrane Reaktoren", *AIChE. Symp. Series*, 268:85.
- [24] McLeary, E.E., Jansen J.C. ve Kapteijn, F., (2006). "Zeolite Based Films, Membranes and Membrane Reactors: Progress and Prospects, Microporous and Mesoporous Materials, 90: 198-220.
- [25] Feng, X. ve Huang, R.Y.M., (1996). "Studies of a Membrane Reactor: Esterification Facilitated by Pervaporation", *Chem.Eng. Sci.*, 51(20): 4673-4679.
- [26] Huang, R.Y.M., (1991). *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, New York.
- [27] George, S. C. ve Thomas, S., (2001). "Transport Phenomena Through Polymeric Systems", *Progress in Polymer Science*, 26: 985-1017.
- [28] Karlsson, H.O.E. ve Trägårdh, G., (1993). "Pervaporation of Dilute Organic-Water Mixtures. A Literature Review on Modelling Studies and Applications to Aroma Compound Recovery", *Journal of Membrane Science*, 76: 121-146.
- [29] Pervaporation: An Overview, <http://www.cheresources.com/pervaporation.shtml>, 07 Temmuz 2008.

- [30] Yuzhong, Z., Keda, Z. ve Jiping, X., (1993). "Preferential Sorption of Modified PVA Membrane in Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 80: 297-308.
- [31] Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A., (1991). "Mass Transport Phenomena in Pervaporation Processes", *Separation Science and Technology*, 26(1): 85-95.
- [32] Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A., (1984). "On the Mechanism of Separation of Ethanol-Water Mixtures by Pervaporation I. Calculations of Concentration Profiles", *Journal of Membrane Science*, 17: 289-307.
- [33] Wijmans, J.G. ve Baker, R.W., (1993). "A Simple Predictive Treatment of the Permeation Process in Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 79: 101-113.
- [34] Mulder, M.H.V., Franken, T. ve Smolders, C.A., (1985). "Preferential Sorption Versus Preferential Permeability in Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 22: 155-173.
- [35] Shaban, H. I., (1997). "Pervaporation Separation of Water from Organic Mixtures", *Separation and Purification Technology*, 11: 119-126.
- [36] Miyata, T., Higuchi, J., Okuno, H. ve Uragami, T., (1996). "Preparation of Polydimethylsiloxane/Polystyrene Interpenetrating Polymer Network Membranes and Permeation of Aqueous Ethanol Solutions Through the Membranes by Pervaporation", *Journal of Applied Polymer Science*, 61: 1315-1324
- [37] Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A., (1986). "Pervaporation-Solubility Aspects of the Solution Diffusion Model", *Separation and Purification Methods*, 15(1): 1-19.
- [38] Assabumrungrat, S., Kiatkittipong, W., Praserttham, P. ve Goto, S., (2003). "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.
- [39] Bengtson, G., Panek, D. ve Fritsch, D. (2007). "Hydrogenation of Acetophenone in a Pervaporative Catalytic Membrane Reactor with Online Mass Spectrometric Monitoring", *Journal of Membrane Science*, 293: 29-35.
- [40] 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.
- [41] Kiatkittipong, W., Assabumrungrat, S., Praserttham, P. ve Goto, S., (2002). "A Pervaporation Membrane Reactor for Liquid Phase Synthesis of Ethyl *tert*-Butyl Ether from *tert*-Butyl Alcohol and Ethanol", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(6): 547-556.
- [42] 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.
- [43] Park, B. ve Tsotsis, T. T., (2004). "Models and Experiments with Pervaporation Membrane Reactors Integrated with an Adsorbent System", *Chem. Eng. Proc.* 43: 1171.
- [44] Nemec, D, ve Gemert, R.V., (2005). "Performing Esterification Reactions by Combining Heterogeneous Catalysis and Pervaporation in a Batch Process", *Ind.*

- Eng. Chem. Res., 44(25): 9718-9726.
- [45] 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.
- [46] Hart, H., Hart, D.J. ve Craine, L.E., (1998). *Organik Kimya*, 9.baskı, (Çev. Ed. Tahsin Uyar), Palme Yayıncılık, Ankara.
- [47] Fessenden, R.J., Fessenden J.S ve Logue, M.W., (2001). *Organik Kimya* 6. baskı, (Çev. Ed. Tahsin Uyar), Güneş Kitabevi, Ankara.
- [48] Foggler, H.S., (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3. ed., Prentice Hall PTR, New Jersey.
- [49] 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.
- [50] David, M.O., Gref, R., Nguyen, T.Q. ve Neel, J., (1991). "Pervaporation-Esterification Coupling: Part I Basic Kinetic Model, Part II Modelling of the Influence of Different Operating Parameters", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 69: 335-346.
- [51] Sun, Y.M., ve Khang, S.J., (1988). "Catalytic Membrane for Simultaneous Chemical Reaction and Separation Applied to a Dehydrogenation Reaction", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27: 1136-1142.
- [52] Liu, K., Tong, Z., Liu, L. ve Feng, X., (2005). "Separation of Organic Compounds from Water by Pervaporation in the Production of n-Butyl Acetate via Esterification by Reactive Distillation", *Journal of Membrane Science*, 256: 193-201.
- [53] Sanz, M.T. ve Gmehling, J., (2006). "Esterification of Acetic Acid with Isopropanol Coupled with Pervaporation Part II. Study of a Pervaporation Reactor", *Chemical Engineering Journal*, 123: 9-14.
- [54] Peters, T.A., Benes, N.E. ve Keurentjes, J.T.F., (2005). "Zeolite-Coated Ceramic Pervaporation Membranes; Pervaporation-Esterification Coupling and Reactor Evaluation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 9490-9496.
- [55] 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.
- [56] Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S. ve Dinçer, S., (2009). "The Esterification of Acetic Acid with Ethanol in a Pervaporation Membrane Reactor", *Desalination*, 245: 662-669.
- [57] Won, K., Hong, J.K., Kim, K.J. ve Moon, S.J., (2006). "Lipase-Catalyzed Enantioselective Esterification of Racemic Ibuprofen Coupled with Pervaporation", *Process Biochemistry*, 41: 264-269.
- [58] 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.

- [59] Keurentjes, J.T.F., Janssen, G.H.R. ve Gorissen, J.J., (1994). "The Esterification of Tartaric Acid with Ethanol: Kinetics and Shifting the Equilibrium by means of Pervaporation", *Chemical Engineering Science*, 49: 4681-4689.
- [60] Zhu, Y., Minet, G. ve Tsotsis, T.T., (1996). "A Continuous Pervaporation Membrane Reactor for the Study of Esterification Reactions using a Composite Polymeric/Ceramic Membrane", *Chemical Engineering Science*, 51(17): 4103-4113.
- [61] Okamoto, K.I., Yamamoto, M., Ootoshi, Y., Semoto, T., Yano, M., Tanaka, K. ve Kita, H., (1993). "Pervaporation-aided Esterification of Oleic Acid", *J. Chem. Eng. Japan*, 26: 475-481.
- [62] Lipnizki, F. ve Trägårdh, G., (2001). "Modelling of Pervaporation: Models to Analyze and Predict The Mass Transport In Pervaporation", *Separation and Purification Methods*, 30(1): 49-125.
- [63] Korkmaz, S. ve Dinçer, S., (2008). "Production of Butyl Propionate and Isobutyl Acetate by a Pervaporation Membrane Reactor", VII. Uluslararası Boya ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi, 10-12 Nisan 2008, İstanbul.
- [64] Korkmaz, S. ve Dinçer, S., (2009). "İzobutilasetatın Eldesine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Amberlyst 15 Katalizörü Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi", *Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu 2009 (MEMTEK 2009)*, 02-03 Kasım 2009, İstanbul.
- [65] Korkmaz, S. ve Dinçer, S., (2009). "Pervaporation Membrane Reactor Study for the Esterification of Acetic Acid and Isobutanol", *NanoMemCourse EA1*, 8-17 March 2009, Skeikampen-Lillestrom, Norway.
- [66] Korkmaz, S., Salt, Y., Hasanoğlu, A., Özkan, S., Salt, İ. ve Dinçer, S., (2009). "Pervaporation Membrane Reactor Study for the Esterification of Acetic Acid and Isobutanol Using Polydimethylsiloxane Membrane", *Applied Catalysis A: General*, 366: 102-107.
- [67] Korkmaz, S., Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Özkan, S. ve Dinçer, S., (2009). "Pervaporation Membrane Reactor Study for the Esterification of Acetic Acid and Isobutanol Using Polydimethylsiloxane Membrane", *GPE-EPIC (2nd International Congress on Green Process Engineering & 2nd European Process Intensification Conference)*, 14-17 June 2009, Venice, Italy.
- [68] Korkmaz, S., Salt, Y. ve Dinçer, S., (2010). "Amberlyst 35 Katalizörü Kullanılarak Gerçekleştirilen İzobutil Asetat Eldesine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi", 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK 9), 22-25 Haziran 2010, Ankara.
- [69] Korkmaz, S., Salt, Y. ve Dinçer, S., (2011). "Esterification of Acetic Acid and Isobutanol in a Pervaporation Membrane Reactor Using Different Membranes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(20): 11657-11666.
- [70] Dinçer, S. (Yürütücü), Salt, Y., Özkan, S., Salt, İ., Hasanoğlu, A. ve Korkmaz, S., (2010). İzobutil Asetat ve Butil Propiyonat'ın Ayrı Ayrı Eldesine Yönelik Esterleşme Reaksiyonlarının Değişik Katalizörler Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi, Bitirme Raporu, YTÜ BAPK Araştırma Projesi No: 28-07-01-02, İstanbul.

- [71] Poling, B.E., Prausnitz, J.M. ve O'Connell, J.P., (2000). The Properties of Gases and Liquids, Fifth edition, McGraw-Hill, New York, USA.
- [72] Perry, R.H. ve Green, D.W., (1999). Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, McGraw-Hill Company, New York, USA.
- [73] Barton, A.F.M., (1975). "Solubility Parameters", Chemical Reviews, 75: 731-753.
- [74] Grellmann, W. ve Seidler, S., (2007). Polymer Testing, Hanser Verlag, Almanya.
- [75] Shah, T.N. ve Ritchie, S.M.C., (2005). "Esterification Catalysis Using Functionalized Membranes", Applied Catalysis A: General, 296: 12-20.
- [76] Liu, W.T. ve Tan, C.S., (2001). "Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n-Butanol", Ind. Eng. Chem. Res., 40: 3281-3286.
- [77] Altıokka, 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.
- [78] Rideaux, J., WSRC-MS-98-00407, <http://sti.srs.gov/fulltext/ms9800407/ms9800407.html>, 25 Kasım 2011.
- [79] Kunin, R., Meitzner, E. ve Bortnick, N., (1962). "Macroreticular Ion Exchange Resins", Journal of Am. Chem. Soc., 84(2): 305-306.
- [80] Frankel, L.S., (1971). "Nuclear Magnetic Resonance Study of Ion-Exchange Resins. Macroreticular Resins, Carboxylic Acid Resins, and Line-Width Effects", The Journal of Physical Chemistry, 76(9): 1211-1215.
- [81] Mortimer, C.E., (1997). Modern Üniversite Kimyası, 4. baskı, (Çev. Ed. Prof.Dr. Turhan Altınata), Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- [82] Yadav, G. D. ve Mujeebur Rahuman, M. S. M., (2002). "Cation-Exchange Resin-Catalysed Acylations and Esterifications in Fine Chemical and Perfumery Industries", Organic Process Research & Development, 6: 706-713.
- [83] Zhang, Y., Ma, L. ve Yang, J., (2004). "Kinetics of Esterification of Lactic Acid with Ethanol Catalyzed by Cation-Exchange Resins", Reactive & Functional Polymers, 61: 101-114.
- [84] Chen, X., Xu, Z. ve Okuhara, T., (1999). "Liquid Phase Esterification of Acrylic Acid with 1-Butanol Catalyzed by Solid Acid Catalysts", Applied Catalysis A: General, 180: 261-269.
- [85] Rhom and Haas, Our History, <http://www.rohmhaas.com>, 30 Eylül 2011.
- [86] Rhom&Haas co., (2008). Rhom&Haas Ürün Güvenlik ve Risk Broşürü.
- [87] İzci, A. ve Bodur, F., (2007). "Liquid-phase Esterification of Acetic acid with Isobutanol Catalyzed by Ion-exchange Resins", Reactive & Functional Polymers, 67: 1458-1464.
- [88] Akagawa, K., Sakamoto, S. ve Kudo, K., (2007). "Resin-supported Acid- and Base-catalyzed One-pot Sequential Reaction Including an Enantioselective Step", Tetrahedron Letters, 48: 985-987.
- [89] Acros Organics, <http://www.acros.com>, 13 Kasım 2011.

- [90] Sigma-Aldrich: Analytical, Biology, Chemistry & Materials Science products and services, <http://www.sigmaaldrich.com>, 14 Ekim 2011.
- [91] Ali, S.H., Tarakmah, A., Merchant, S.Q. ve Al-Sahhaf, T., (2007). "Synthesis of Esters: Development of The Rate Expression for the Dowex 50 Wx8-400 Catalyzed Esterification of Propionic Acid with 1-Propanol", Chemical Engineering Science, 62: 3197-3217.
- [92] Calore, L., Cavinato, G., Canton, P., Peruzzo, L., Tauro, L. ve Corain, B., (2010). "Metal Catalysis with Nanostructured Metals Supported on Strongly Acidic Crosslinked Polymer Frameworks: Part I. The Behaviour of M²⁺ Ions (M=Ni, Pd, Pt, Cu) Supported on Rohm&Haas's Resin A70 and Du Pont's SAC-13, towards H₂ in the Solid State and NaBH₄ in Aqueous Medium", Reactive & Functional Polymers, 70: 639-646.
- [93] Figueiredo, K.C.D, Salim, V.M.M. ve Borges, C.P., (2008). "Synthesis and Characterization of a Catalytic Membrane for Pervaporation-Assisted Esterification Reactors", Catalysis Today, 133–135: 809–814.
- [94] 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.
- [95] 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.
- [96] Uragami, T., Yamada, H. ve Miyata, T., (2001). "Removal of Dilute Volatile Organic Compounds in Water Through Graft Copolymer Membranes Consisting of Poly(alkylmethacrylate) and Poly(dimethylsiloxane) by Pervaporation and Their Membrane Morphology", Journal of Membrane Science, 187: 255-269.
- [97] Nguyen, Q.T., Bendjama, Z., Clément, R ve Ping, Z., (2000). "Poly(dimethylsiloxane) Crosslinked in Different Conditions Part II. Pervaporation of Water-Ethyl acetate Mixtures", Physical Chemistry Chemical Physics, 2: 395-400.
- [98] Nguyen, Q.T., Bendjama, Z., Clément, R ve Ping, Z., (1999). "Poly(dimethylsiloxane) Crosslinked in Different Conditions Part I. Sorption Properties in Water-Ethyl acetate Mixtures", Physical Chemistry Chemical Physics, 1: 2761-2766.
- [99] University of Wisconsin, Materials Research Science and Engineering Center, <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/nanolab/PDMS/PDMS.html>, 13 Kasım 2011.
- [100] Yu, J., Lee, C.H. ve Hong, W.H., (2002). "Performances of Crosslinked Asymmetric Poly(vinyl alcohol) Membranes for Isopropanol Dehydration by Pervaporation", Chemical Engineering and Processing, 41: 693-698.
- [101] Praptowidodo, V.S., (2005). "Influence of Swelling on Water Transport through PVA-based Membrane", Journal of Molecular Structure, 739: 207-212.
- [102] Sulzer Chemtech - mass transfer and static mixing, <http://www.sulzerchemtech.com>, 14 Ekim 2011.
- [103] Sulzer Chemtech, (2008), Membranlarla İlgili Teknik Veri Broşürü, İsviçre.

- [104] Satyanarayana, S.V. ve Bhattacharya, P.K., (2004). "Pervaporation of Hydrazine Hydrate: Separation Characteristics of Membranes with Hydrophilic to Hydrophobic Behaviour", *Journal of Membrane Science*, 238: 103-115.
- [105] Qiao, X., Chunga, T. S., Guoa, 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.
- [106] Van Baelen, D., Van der Bruggen, B., Van den Dungen, K., Degreve, J. ve Vandecasteele, C., (2005). "Pervaporation of Water-alcohol Mixtures and Acetic acid-water Mixtures", *Chemical Engineering Science*, 60: 1583-1590.
- [107] Jonquière, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M. ve Chrétien, B., (2002). "Industrial State-of-the-art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries", *Journal of Membrane Science*, 206: 87-117.
- [108] Van Hoof, 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.
- [109] Delgado, P. Sanz, M.T. ve Beltrán, S., (2008). "Pervaporation Study for Different Binary Mixtures in the Esterification System of Lactic Acid with Ethanol", *Separation and Purification Technology*, 64: 78-87.
- [110] Sulzer Chemtech, (2006). *Pervaporation and Vapor Permeation Technology, Removal of Water and Methanol from Organic Solvents*, (broşür), İsviçre.
- [111] Corti, H.R., Nores-Pondal, F. ve Buera, M.P., (2006). "Low Temperature Thermal Properties of Nafion 117 Membranes in Water and Methanol-Water Mixtures", *Journal of Power Sources*, 161: 799-805.
- [112] Sodaye, P.K., Pujari, A., Goswami, S.B. ve Manohar, H.S., (1998). "Measurement of Free-Volume Hole Size Distribution in Nafion-117 Using Positron Annihilation Spectroscopy", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36: 983-989.
- [113] Jang, S.S., Molinero, V., Cagin, T. ve Goddard III, W.A., (2004). "Nanophase-Segregation and Transport in Nafion 117 from Molecular Dynamics Simulations: Effect of Monomeric Sequence", *J. Phys. Chem. B*, 108: 3149-3157.
- [114] Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S., Özkan, S. ve Dinçer, S., (2005). "Pervaporation Separation of Ethyl acetate-Ethanol Binary Mixtures Using Polydimethylsiloxane Membranes", *Chem. Eng. and Processing*, 44: 375-381.
- [115] Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan, S. ve Dinçer, S., (2005). "Pervaporation Separation of Ethylacetate-Water Mixtures Through Crosslinked Poly(vinylalcohol) Membrane", *Vacuum*, 79(3-4): 115-120.
- [116] Dinçer, S. (Yürütücü), Salt, Y., Özkan, S., Salt, İ., Hasanoğlu, A. ve Korkmaz, S., (2008). *Etil-asetik asit (esterleşme) ve Etilasetat-su (hidroliz) Reaksiyonlarının Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi, Bitirme Raporu, YTÜ BAPK Araştırma Projesi No: 25-07-01-06, İstanbul.*
- [117] Hasanoğlu, A., (2008). *Etil Asetatın Esterleşme Reaksiyonunun Değişik Katalizörler Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi, Doktora*

Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [118] Hagen, J. (2006). Industrial Catalysis, Wiley VCH Verlag, Almanya.
- [119] Hsu, W. Y. ve Gierke, T. D. (1983). “Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes”, Journal Membrane Science, 13: 307.
- [120] Chapman, P. D., Oliveira, T., Livingston, A. G. ve Li, K., (2008). “Membranes for the Dehydration of Solvents by Pervaporation”. Journal Membrane Science, 318: 5.
- [121] Eastman Chemical Company, The Results of Insight, <http://www.eastman.com>, 13 Kasım 2011.
- [122] Lee, M-J., Chiu, J-Y. ve Lin, H-M., (2002). “Kinetics of Catalytic Esterification of Propionic Acid with n-Butanol over Amberlyst 35”, Ind. Eng. Chem. Res., 41: 2882-2887.
- [123] The Dow Chemical Company, http://news.dow.com/dow_news/prodbus/2004/20041027b.htm, 10 Aralık 2007.
- [124] Parulekar, S. J., (2007). “Analysis of Pervaporation-Aided Esterification of Organic Acids”, Ind. Eng. Chem. Res., 46: 8490-8504.
- [125] Benedict, D. J., Parulekar, S. J. ve Tsai, S. P., (2003). “Esterification of Lactic Acid and Ethanol With/Without Pervaporation”, Ind. Eng. Chem. Res., 42: 2282-2291.

**BASİT KESİKLİ MEMBRANSIZ REAKTÖR (SBR) DENEYLERİ
İÇİN, ANALİZ SONUÇLARININ KALİBRASYONU VE
REAKSİYON DÖNÜŞÜMÜ HESAPLAMALARI İÇİN YAZILMIŞ
MATHCAD PROGRAMI**

$$\begin{aligned}
 f &:= \begin{pmatrix} 5.5709 \\ 44.6733 \\ 33.4774 \\ 16.2784 \end{pmatrix} & af &:= \begin{pmatrix} 0.3856097346 \\ 0.9638547802 \\ 1.108491878 \\ 1.0935882505 \end{pmatrix} & ma &:= \begin{pmatrix} 18.015 \\ 74.123 \\ 60.053 \\ 116.16 \end{pmatrix} \\
 r &:= \frac{\overrightarrow{(f \cdot af)}}{f \cdot af} \cdot 100 & r &= \begin{pmatrix} 2.1456601042 \\ 43.0077987467 \\ 37.0656662723 \\ 17.7808748767 \end{pmatrix} \\
 x &:= \frac{0.5 - \left[\frac{\frac{r_2}{ma_2}}{\sum_{i=0}^3 \left(\frac{r}{ma} \right)_i} \right]}{0.5} & & + \\
 x &= 0.1600300875
 \end{aligned}$$

249

MODEL İÇİN YAZILMIŞ MATHCAD PROGRAMI

$$\beta := \frac{60.053 \cdot 6.663}{\rho \cdot 1000} \quad \rho := \frac{89.401463}{0.1 \cdot 1000}$$

$$kr := 0.17911969 \quad v := 0.9543723$$

$$k := 4$$

$$\frac{1}{kr} \cdot \int_0^{0.217823649} \frac{v \cdot (1 - XA) + 0}{(1 - XA)^2 - \frac{XA}{k} \cdot \left(XA - \frac{1 - v}{\beta} \right)} dXA = 1.311689917$$

Mükemmel membran için

$$t := 6$$

$$f(xm) := \beta \cdot xm + (\beta - 1) \cdot \ln(1 - xm) - t \cdot kr$$

$$soln := \text{root}(f(xm), xm)$$

$$soln = 0.8595062596$$

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Sevinç KORKMAZ

Doğum Tarihi ve Yeri: 10.12.1979 / Üsküdar

Yabancı Dili: İngilizce

E-posta: sevinck@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2005
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2002
Lise	Fen Bilimleri	Yabancı Dil Ağırlıklı Hasan Polatkan Lisesi	1997

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2002'den beri	Yıldız Teknik Üniversitesi / Kimya-Metalurji Fakültesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. **Korkmaz, S., Salt, Y., Dinçer, S.,** “Esterification of Acetic Acid and Isobutanol in a Pervaporation Membrane Reactor Using Different Membranes”, Industrial &

- Engineering Chemistry Research, 50 (20), 11657-11666, 2011.
2. Salt, Y., Arçevik, E., Salt, I., **Korkmaz, S.**, Dinçer, S., “Sorption and Pervaporation Results of Clinoptilolite Filled Poly(vinylalcohol) Membrane Prepared for Dehydration of Aqueous Organic Mixtures”, Journal of Applied Polymer Science, inceleme aşamasında.
 3. **Korkmaz, S.**, Salt, Y., Hasanoğlu, A., Özkan, S., Salt, İ., Dinçer, S., ‘Pervaporation Membrane Reactor Study for the Esterification of Acetic Acid and Isobutanol Using Polydimethylsiloxane Membrane’, Applied Catalysis A: General, 366: 102-107, 2009.
 4. Hasanoğlu, A., Salt, Y., **Keleşer, S.**, Dincer, S., ‘The Esterification of Acetic Acid with Ethanol in a Pervaporation Membrane Reactor’, Desalination, 245: 662-669, 2009
 5. **Korkmaz, S.**, Salt, Y., Hasanoğlu, A., Özkan, S., Dincer, S., “Desorption of Ethyl Acetate-Water Mixture by Using Cross-linked Poly(vinylalcohol) Membrane and Comparison of Results With Pervaporation”, Chemical Engineering and Communications, 195, 585–599, 2008.
 6. Hasanoğlu, A., Salt, Y., **Keleşer, S.**, Özkan, S., Dincer, S., ”Pervaporation Separation of Organics from Multicomponent Aqueous Mixtures”, Chemical Engineering & Processing, 46 (4), 300-306, 2007.
 7. **Keleşer, S.**, Salt, Y., Hasanoğlu, A., Özkan, S., Dincer, S., “Desorption of Ethylacetate –Water Mixture by Using Crosslinked Polydimethylsiloxane Membrane”, Desalination, 200, 44-45, 2006. *Presented in EUROMEMBRANE 2006 (24-28 Sep. 2006, Giardini Naxos, Italy).*
 8. Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., **Keleşer, S.**, Özkan, S., Dincer, S., “Pervaporation Separation of Ethylacetate-water Mixtures Through Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membrane”, Vacuum, 79, 215-220, 2005.
 9. Hasanoğlu, A., Salt, Y., **Keleşer, S.**, Özkan, S., Dincer, S., “Pervaporation Separation of Ethyl acetate-Ethanol Binary Mixtures Using Polydimethylsiloxane Membranes”, Chemical Engineering & Processing, 44, 375-381, 2005

Bildiri

1. **Korkmaz, S.**, Dinçer, S., “Pervaporation Membrane Reactor Study for the Esterification of Acetic Acid and Isobutanol”, NanoMemCourse EA1, Skeikampen-Lillestrom, Norway, 8-17 March. 2009.
2. **Korkmaz, S.**, Salt, Y., Özkan, S., Hasanoğlu, A., Dinçer, S., “Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane”, GPE-EPIC (2nd International Congress on Green Process Engineering & 2nd European Process Intensification Conference), Venice, Italy, 14-17 June 2009.
3. **Korkmaz, S.**, Dinçer, S., “Production of Butyl Propionate and Isobutyl Acetate by a Pervaporation Membrane Reactor”, VII. Uluslararası Boya ve Yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi, 10-12 Nisan 2008, İstanbul.
4. **Korkmaz, S.**, Salt, Y., Özkan, S., Hasanoğlu, A., Dinçer, S., “Desorption Study and Modeling of Pervaporation and Desorption”, NanoMemCourse EF1,

Zaragoza, Spain, 7-16 Nov. 2007.

5. **Keleşer, S.**, Salt, Y., Hasanoğlu, A., Özkan, S., Dincer, S., “Desorption of Ethylacetate –Water Mixture by Using Crosslinked Polydimethylsiloxane Membrane”, Euromembrane 2006, Giardini Naxos, Italy, 24-28 Sep. 2006.
6. Hasanoğlu, A., Salt, Y., **Keleşer, S.**, Özkan, S., Dincer, S., “Pervaporation Separation of Ethyl acetate-Ethanol Binary Mixtures by PDMS Membrane”, Euromembrane 2004, Hamburg, Germany, 28 September-1 October 2004.
7. Şengül, Ü., **Korkmaz, S.**, Dinçer, S., “Amberlite IR-120 Katalizörü Kullanılarak Gerçekleştirilen Bütil Propiyonat Eldesine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi”, 25. Ulusal Kimya Kongresi (UKK 25), 27 Haz-02 Tem 2011, Erzurum.
8. **Korkmaz, S.**, Dinçer, S., “İzobutil Asetatın Eldesine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Amberlyst 15 Katalizörü Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi”, 1. Ulusal Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu (MEMTEK 2009), İstanbul, 2-3 Kasım 2009.
9. **Korkmaz, S.**, Salt, Y., Dinçer, S., “Amberlyst 35 Katalizörü Kullanılarak Gerçekleştirilen İzobutil Asetat Eldesine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi”, 9. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK 9), Ankara, 22-25 Haziran 2010.
10. **Keleşer, S.**, Salt, Y., Hasanoğlu, A., Özkan, S., Dinçer, S., “Etanol-Su Karışımının Çapraz Bağlı Polidimetilsiloksan Membranda Desorpsiyonun İncelenmesi”, Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir, 5-8 Eylül 2006.
11. Hasanoğlu, A., Salt, Y., **Keleşer, S.**, Özkan, S., Dinçer, S., “Etil Asetatın Esterleşme Reaksiyonunun Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi”, Yedinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir, 5-8 Eylül 2006.
12. **Keleşer, S.**, Hasanoğlu, A., Salt, Y., Özkan, S., Dinçer, S., “Etil Asetat-Etanol-Asetik asit-Su Karışımının Pervaporasyonla Ayrılması”, 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, Eylül 2004.
13. Hasanoğlu, A., Salt, Y., **Keleşer, S.**, Dincer, S., “Etanol ve Asetik Asitin Esterleşme Reaksiyonunun Farklı Membran ve Katalizörler Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi”, 22. Ulusal Kimya Kongresi, 6-10 Ekim 2008, Magusa, Kıbrıs.
14. **Korkmaz, S.**, Dinçer, S., “PDMS Membranında Desorpsiyon Çalışmalarının Modellenmesi”, 21. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, 23-27 Ağustos 2007.
15. **Keleşer, S.**, Salt, Y., Hasanoğlu, A., Özkan, S., Dinçer, S., “Etil Asetat-Su Karışımının Çapraz Bağlı Polivinil Alkol Membranda Desorpsiyonunun İncelenmesi”, 19. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, İzmir, 30 Eylül-4 Ekim 2005.
16. Hasanoğlu, A., Salt, Y., **Keleşer, S.**, Özkan, S., Dinçer, S., “Çok Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması”, 19. Ulusal Kimya Kongresi Kuşadası, İzmir, 30 Eylül-4 Ekim 2005.
17. Hasanoğlu, A., **Keleşer, S.**, Salt, Y., Özkan, S., Dinçer, S., “Etil asetat-Su ve Etil asetat-Etanol Karışımlarının PDMS Membran ile Pervaporasyonu”, 17. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 8-11 Eylül 2003.

Proje

1. “Pervaporasyon Yöntemiyle Organik Çözücülerin Dehidrasyonu ve Organik-Organik Karışımların Ayrılmasına Yönelik Nanoyapılı Dolgu İçeren Membranların Geliştirilmesi”, YTÜ BAPK Kapsamlı Araştırma Projesi No: 2010-07-01-KAP04, **Sevinç Korkmaz** (Araştırmacı), (Devam ediyor, 2010-)
2. “İzobutil Asetat ve Butil Propiyonat'ın Ayrı Ayrı Eldesine Yönelik Esterleşme Reaksiyonlarının Değişik Katalizörler Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi”, YTÜ BAPK Araştırma Projesi No: 28-07-01-02, **Sevinç Korkmaz** (Araştırmacı), (Tamamlandı, 2008-2010)
3. “Etanol-asetik asit (esterleşme) ve Etilasetat-su (hidroliz) Reaksiyonlarının Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi”, YTÜ BAPK Araştırma Projesi No: 25-07-01-06, **Sevinç Korkmaz** (Araştırmacı), (Tamamlandı, 2005-2007)
4. “Çok Bileşenli Sıvı Karışımların Pervaporasyonla Ayrılması”, YTÜ BAPK Araştırma Projesi No: 23-07-01-01, **Sevinç Keleşer** (Araştırmacı), (Tamamlandı, 2003-2005)
5. “Etilasetat-su, Etilalkol-su ve Etilasetat-etilalkol Karışımlarının Pervaporasyonla Ayrılması”, YTÜ BAPK Araştırma Projesi No: 21-07-01-01, **Sevinç Keleşer** (Araştırmacı), (Tamamlandı, 2001-2003)