

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

**BUTİL PROPİYONAT ELDESİNE YÖNELİK ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN
AMBERLITE IR-120 KATALİZÖRÜ VARLIĞINDA PERVAPORASYON MEMBRAN
REAKTÖRDE İNCELENMESİ**

ÜMMÜHAN ÇİMENLER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SALİH DİNÇER**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BUTİL PROPİYONAT ELDESİNE YÖNELİK ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN
AMBERLITE IR-120 KATALİZÖRÜ VARLIĞINDA PERVAPORASYON
MEMBRAN REAKTÖRDE İNCELENMESİ

Ümmühan ÇİMENLER tarafından hazırlanan tez çalışması 20.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Salih DİNÇER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Salih DİNÇER

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belma KIN ÖZBEK

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

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

ÖNSÖZ

Yapılan bu çalışmanın her aşamasında beni yönlendiren, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan sayın danışman hocam Prof. Dr. Salih DİNÇER' e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca çalışmam sırasında gerek laboratuvarında gerekse tez yazım aşamasında bana anlayış ve güler yüzle yol gösteren Arş. Gör. Sevinç KORKMAZ' a teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında benden desteğini hiç bir zaman esirgemeyen sevgili eşim Oğuz ÇİMENLER'e ve son olarak beni her zaman destekleyen ve bana olan güvenlerini her zaman yanımda hissettiğim aileme sonsuz teşekkürler...

Haziran, 2011

Ümmühan ÇİMENLER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
MEMBRAN ve MEMBRAN REAKTÖRLER.....	3
2.1 Membran	3
2.2 Membran Reaktörler	4
BÖLÜM 3	
PERVAPORASYON MEMBRAN REAKTÖR.....	7
3.1 Pervaporasyon	7
3.2 Pervaporasyon Uygulamaları.....	9
3.3 Pervaporasyon Membran Reaktörlerde Esterleşme Reaksiyonu	10
3.4 Pervaporasyona ve PVMR' ye Etki Eden Proses Şartları	17
BÖLÜM 4	
DENEYSEL ÇALIŞMA	19
4.1 PDMS Membran.....	20
4.2 Amberlite IR-120 Katalizörü.....	22
4.3 Membransız Kesikli Reaktör (SBR)	23

4.4 Pervaporasyon Membran Reaktör (PVMR)	24
BÖLÜM 5	
DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	28
5.1 Dönüşüm Grafiklerinin Karşılaştırılması	28
5.1.1 Farklı Başlangıç Reaktan Oranlarında (M) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Dönüşüm Grafikleri.....	29
5.1.2 Farklı Katalizör Derişimlerinde (C) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Dönüşüm Grafikleri	30
5.1.3 M=1:1 ve M=2:1 Başlangıç Reaktan Oranlarında, Farklı Sıcaklıklarda (T) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Dönüşüm Grafikleri	32
5.2 PDMS Membrandan Elde Edilen Toplam ve Kısmi Akıların Karşılaştırılması	34
5.2.1 Farklı Başlangıç Reaktan Oranlarında (M) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Toplam ve Kısmi Akıların Karşılaştırılması	34
5.2.2 Farklı Katalizör Derişimlerinde (C) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Toplam ve Kısmi Akıların Karşılaştırılması	36
5.2.3 M=1:1 ve M=2:1 Başlangıç Reaktan Oranlarında Farklı Sıcaklıklarda (T) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Toplam ve Kısmi Akıların Karşılaştırılması	37
5.3 PDMS Membranda Her Bir Bileşenin, Diğer Bileşenlerin Toplamına Karşı Seçiciliklerinin Karşılaştırılması	39
5.3.1 Farklı Başlangıç Reaktan Oranlarında (M) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması.....	39
5.3.2 Farklı Katalizör Derişimlerinde (C) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması.....	40
5.3.3 M=1:1 ve M=2:1 Reaktan Oranlarında Farklı Sıcaklıklarda (T) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması	41
5.4 PDMS Membranın Her Bir Bileşenin, Organik Bileşenler (n-Butanol+Propiyonik Asit+ Butil Propiyonat) Toplamına Karşı Seçiciliklerinin Karşılaştırılması.....	43
5.4.1 Farklı Başlangıç Reaktan Oranlarında (M) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması.....	43
5.4.2 Farklı Katalizör Derişimlerinde (C) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması.....	44
5.4.3 M=1:1 ve M=2:1 Reaktan Oranlarında Farklı Sıcaklıklarda (T) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması.....	46
BÖLÜM 6	
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR	51
EK-A	
BİR PROPİYONİK ASİT, N-BUTANOL, BUTİL PROPİYONAT, SU KARIŞIMININ GAZ KROMATOĞRAFI (GC) ANALİZİNDEN ELDE EDİLEN GAZ KROMATOGRAM ÖRNEĞİ.....	55

EK-B

GAZ KROMATOĞRAFINDAN (GC) ELDE EDİLEN SONUÇLARIN KALİBRASYON HESABI İÇİN
YAPILAN EXCEL HESAPLAMASI..... 57

EK-C

EXCEL'DE YAPILAN DÖNÜŞÜM VE AKI HESAPLAMA ÖRNEKLERİ..... 59

ÖZGEÇMİŞ 62

SİMGE LİSTESİ

J	Akı, (kg/m ² h)
M	Reaktan (n-butanol/propiyonik asit) mol oranı
m	Pervaporasyon sırasında toplanan ürün miktarı, (g ya da kg)
S	Membran alanı, (m ²)
T	Sıcaklık, (°C)
t	Zaman, (dakika ya da saat)
X	Dönüşüm
x _i , x _j	i ve j bileşenlerinin beslemedeki ağırlık yüzdeleri
y _i , y _j	i ve j bileşenlerinin permeattaki ağırlık yüzdeleri
α	Seçicilik
δ	Reaktanların ve oluşan ürünlerin çözünürlük parametresi, (cal/cm ³) ^{1/2}

KISALTMA LİSTESİ

BuP	Butil propiyonat
diğ. bil. top.	Diğer bileşenlerin toplamı
GC	Gaz kromatograf
Nboh	n-butanol
org. bil. top.	Organik bileşenlerin toplamı
PAc	Propiyonik asit
PDMS	Polidimetilsiloksan
PV	Pervaporasyon
PVMR	Pervaporasyon membran reaktör
SBR	Membransız kesikli reaktör sistemi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Membranların sınıflandırılması 3
Şekil 3.1	PVMR' de çözünme-difüzyon modeli 8
Şekil 3.2	Esterleşme tepkimesi..... 10
Şekil 3.3	Ameri vd.nin çalışmasına göre başlangıç reaktan oranlarının dönüşüme etkisi (a) NaA zeolit membran (b) PERVAP 2201, başlangıç reaktan molar oranları 1:1 (◆), 1.5:1 (■), 3:1 (▲) [39] 12
Şekil 3.4	Ameri vd.nin çalışmasına göre zeolit membran, PERVAP 2201 membran ve membransız sistemlerde dönüşümün karşılaştırılması: zeolit membran (■), PERVAP 2201 (▲), membransız sistem (◆) [39]..... 13
Şekil 3.5	Delgado vd.nin çalışmasına göre toplam akının sıcaklıkla değişim grafiği (◆) 327.15 K (▲) 348.15 K [40]..... 14
Şekil 3.6	Korkmaz vd.nin yaptıkları çalışmaya göre H ₂ SO ₄ katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda katalizör derişiminin dönüşüme etkisinin SBR ve PVMR sistemlerinde karşılaştırılması (M=1:1, T=60°C, S/V=0.1325 cm ⁻¹) [38].. 15
Şekil 3.7	Wasewar vd.nin çalışmasına göre su derişiminin model ile deneysel sonuçlarının PVMR ile membransız reaktör için karşılaştırılması (T=95°C, M=1.2, Ccat=31.4 g/L, S/V=20 m ⁻¹) [41]. 15
Şekil 3.8	Hasanoğlu vd.nin çalışmasında elde edilen dönüşümün zamanla değişim grafiği (M=1:1) [20]. 16
Şekil 4.1	PDMS çarpaz bağlanma reaksiyonu. 20
Şekil 4.2	PDMS membranın hazırlanışı..... 21
Şekil 4.3	Laboratuvarımızda sentezlenen PDMS membranın kalıp üzerindeki fotoğrafı .. 21
Şekil 4.4	Amberlite IR-120 Katalizörü' nün görüntüsü 23
Şekil 4.5	Membransız kesikli reaktör (SBR) deneysel düzeneği 24
Şekil 4.6	Pervaporasyon membran reaktör (PVMR) deneysel düzeneği 25
Şekil 4.7	Pervaporasyon membran reaktör (PVMR) deneysel sisteminin fotoğrafı 26
Şekil 4.8	Kullanılan Shimadzu GC-9A model Gaz Kromatografın (GC) fotoğrafı.....27
Şekil 5.1	Farklı başlangıç reaktan oranlarında PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=60°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=1.5:1, (c) M=2:1.....29
Şekil 5.2	Farklı katalizör derişimlerinde PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=60°C, M=1:1) (a) C=16.67 g/L, (b) C=10 g/L, (c) C=3.33 g/L.....31
Şekil 5.3	PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=50°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....32

Şekil 5.4	PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=60°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1	33
Şekil 5.5	PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=70°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1	33
Şekil 5.6	Farklı başlangıç reaktan oranlarında PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin toplam ve kısmi akılarının reaksiyon zamanıyla değişimi: (T=60°C'de, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=1.5:1, (c) M=2:1	35
Şekil 5.7	Farklı katalizör derişimlerinde PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin kısmi akılarının reaksiyon zamanıyla değişimi: (T=60°C' de, M=1:1) (a) C=16.67 g/L, (b) C=10 g/L, (c) C=3.33 g/L	36
Şekil 5.8	PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin toplam ve kısmi akıların reaksiyon zamanıyla değişimi: (T=50°C' de, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....	37
Şekil 5.9	PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin toplam ve kısmi akıların reaksiyon zamanıyla değişimi: (T=60°C' de, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....	38
Şekil 5.10	PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin toplam ve kısmi akıların reaksiyon zamanıyla değişimi: (T=70°C' de, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....	38
Şekil 5.11	Farklı başlangıç reaktan oranlarında PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliğinin, reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=1.5:1, (c) M=2:1	39
Şekil 5.12	Farklı katalizör derişimlerinde PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, M=1:1) (a) C=16.67 g/L, (b) C=10 g/L, (c) C=3.33 g/L	40
Şekil 5.13	PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=50°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....	41
Şekil 5.14	PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....	42
Şekil 5.15	PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=70°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....	42
Şekil 5.16	Farklı başlangıç reaktan oranlarında PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1 (b) M=1.5:1, (c) M=2:1.....	44
Şekil 5.17	Farklı katalizör derişimlerinde PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, M=1:1) (a) C=16.67 g/L, (b) C=10 g/L, (c) C=3.33 g/L.....	45

- Şekil 5.18 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=50°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....46
- Şekil 5.19 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....47
- Şekil 5.20 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=70°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1.....47

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1	Kaynaklarda karşılaşılan esterleşme reaksiyonlarının PVMR uygulamaları	11
Çizelge 4.1	Reaktanların, ürünlerin ve PDMS membranın çözünürlük parametreleri.....	22
Çizelge 4.2	Amberlite IR-120 katalizörünün karakteristik özellikleri	23

**BUTİL PROPİYONAT ELDESİNE YÖNELİK ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN
AMBERLITE IR-120 KATALİZÖRÜ VARLIĞINDA PERVAPORASYON
MEMBRAN REAKTÖRDE İNCELENMESİ**

Ümmühan ÇİMENLER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Salih DİNÇER

Pervaporasyon membran reaktörler, özellikle denge reaksiyonlarında oluşan ürün ya da ürünleri reaksiyon ortamından uzaklaştırmak suretiyle dönüşümün artmasını sağlayan, reaksiyonun ve ayırmanın aynı anda gerçekleştiği sistemlerdir. 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 seçici sorplandıktan sonra membran boyunca seçici difüzlenerak membranın diğer tarafından uygun bir vakum altında buhar fazında çıkar ve ürün yoğunlaştırılarak alınır. Geleneksel ayırma yöntemlerine nazaran daha az enerji gerektiren ve daha az maliyetli olan pervaporasyon prosesi, esterleşme sırasında oluşan ürün ya da ürünleri reaksiyon ortamından uzaklaştırmak suretiyle reaksiyonu uygun bir yöne kaydırarak dönüşümün artmasını sağlar ve reaksiyon zamanını kısaltır. Pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) uygun membranın kullanılmasıyla geleneksel esterleşme proseslerine oranla daha yüksek dönüşümler elde edilmektedir.

Yapılan bu yüksek lisans çalışmasında, özellikle kozmetik, aroma ve boya endüstrilerinde geniş kullanım alanlarına sahip değerli bir çözücü olan butil propiyonatın pervaporasyon-esterleşme denge reaksiyonu, Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, ürünün daha yüksek dönüşümlerle elde edildiği PVMR' de, 50-70°C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Reaktan oranının, katalizör derişiminin ve sıcaklığın dönüşüm üzerine etkileri incelenmiştir. Membran olarak, esterlere karşı seçici olan çapraz bağlı polidimetilsiloksan (PDMS) membran laboratuvarımızda hazırlanıp kullanılmıştır. Başlangıç reaktan oranı (n-

butanol/propiyonik asit) 1:1, 1.5:1 ve 2:1, katalizör derişimi ise 3.33, 10 ve 16.67 g/L olarak alınmıştır. Çalışılan membran alanının besleme karışımının hacmine oranı 0.1325 cm^{-1} dir. Pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) çalışılan tüm deneyler, aynı şartlar altında membransız kesikli reaktörde (SBR) de gerçekleştirilmiştir. Böylece membran reaktörün etkinliği ortaya konulmuştur. Sıcaklığın artması hem membranın geçirgenliğini, hem de reaksiyon hızını arttırdığı için dönüşümü ve akıyı arttırıcı yönde etkilemiştir. Reaktanlardan birisinin fazla kullanılması dengeyi ürünler yönüne kaydırıldığı için reaktan oranının arttırılması dönüşümü arttırmıştır. Katalizör derişiminin artması ile de dönüşüm artmıştır.

Anahtar kelimeler: Pervaporasyon membran reaktör, esterleşme, PDMS, Amberlite IR-120, butil propiyonat

INVESTIGATION OF THE ESTERIFICATION REACTION FOR THE PRODUCTION OF BUTYL PROPIONATE IN PERVAPORATION MEMBRANE REACTOR USING AMBERLITE IR-120 CATALYST

Ummuhan CIMENLER

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Salih DINCER

Pervaporation membrane reactors are the systems in which the separation and reaction are carried out simultaneously in order to increase conversions by removing one or more of the products formed in the equilibrium reactions. In the pervaporation, liquid mixture contacts one side of the membrane surface, is selectively 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 appropriate vacuum. The permeate is condensed and then removed. Removal of the products from the reaction mixture during esterification by pervaporation, reduces cost and energy consumption, and enables increased conversion by shifting the reaction to an appropriate direction, and thus reduces the reaction time when compared with conventional reaction processes. By using appropriate membranes in the pervaporation membrane reactor (PVMR), higher conversions can be achieved compared to conventional esterification processes.

In this master thesis, a pervaporation-esterification equilibrium reaction to produce a valuable solvent of butyl propionate, which find wide uses in cosmetics, aroma, and paint industries, at high conversions using Amberlite IR-120 as catalyst was investigated by PVMR in a temperature range of 50-70°C. The effects of the initial molar ratio of reactants, temperature and catalyst concentration on the conversion was investigated. A crosslinked polydimethylsiloxane membrane (PDMS) which is selective to esters was prepared in our laboratory. The initial molar ratios (n-butanol to propionic acid) were chosen as 1:1, 1.5:1, 2:1 and the catalyst concentrations were chosen as 3.33, 10, 16.67 g/L. The ratio of the membrane area/feed mixture volume was 0.1325 cm⁻¹. Reactions were carried out in pervaporation membrane reactor (PVMR) and simple batch reactor

(SBR) under the same conditions. Thus, the efficiency of the membrane reactor conversions was determined. Since an increase in temperature, enhances both the permeability of the membrane and the reaction rate the conversions and fluxes increase with the temperature. Since the excess use of a reactant shifts the reaction towards products, increase in the initial molar ratio of reactants, increases the conversion. Besides temperature and initial molar ratio of reactants, the conversion also increases with the catalyst concentration.

Key words: Pervaporation membrane reactor, esterification, PDMS, Amberlite IR-120, butyl propionate

1.1 Literatür Özeti

Esterleşme reaksiyonları denge reaksiyonlarıdır ve ester verimini arttırmak yani dengeyi sağa kaydırmak için ya reaktanlardan bir tanesi fazla miktarda kullanılmalı ya da reaktan veya tepkime ortamında oluşan ürünler kontrollü olarak uzaklaştırılmalıdır [1], [2]. 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. Ayırma işleminde seçici geçirgen membran kullanılmakta ve katalizör ya membranın, ya da reaksiyon karışımının içinde yer almaktadır [3], [4]. Genellikle, esterleşme proseslerinde sülfürik asit, p-toluensülfonik asit gibi homojen katalizörler ve iyon değiştirici reçineler, zeolitler gibi katı asit heterojen katalizörler kullanılmaktadır [5], [6]. Bu yüksek lisans tezinde katalizör olarak oldukça iyi deneysel sonuçlar sağlayan ve aynı zamanda ucuz ve temin edilmesi kolay olan Amberlite IR-120 iyon değiştirici reçine katalizörü seçilmiştir.

Pervaporasyon-esterleşme membran reaktörlerin verimliliğinin reaksiyon dengesi ile sınırlanmaması ve bu sayede daha yüksek dönüşüm elde edilmesi, reaksiyonun daha hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi ve üretim maliyetlerinin azalması gibi avantajlarından dolayı bu proses son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir [7], [8].

Bu tez çalışması kapsamında, pervaporasyon membran reaktörde elde edilmesi planlanan butil propiyonat, iyi bir uçucu olmayan bileşik olması nedeniyle çevre dostu bir çözücüdür ve uçucu organik bileşiklerin çevreye salınımını sınırlayan yeni çevre koruma yasaları doğrultusunda son yıllarda kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır [9]. Ayrıca, etil asetat gibi yaygın çözücülerin yerine de kullanılmaya başlanan butil propiyonat, kozmetik ve gıdada meyve esanslarında, mürekkep ve polimer üretiminde, otomotivde, kaplama ve vernik imalinde kullanılmaktadır [10], [11]. Butil propiyonat ile esterleşme reaktanları olan n-butanol ve propiyonik asitin her birinin suyla ikili karışımları minimum kaynama noktalı azeotrop oluşturmaktadır [12]. Azeotropların geleneksel ayırma işlemleriyle ayrılması zor olduğundan, butil propiyonat eldesinde pervaporasyon işleminin kullanılmasının önemli katkılar sağlayacaktır.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada öncelikli olarak, boya, kozmetik ve aroma alanlarında yoğun olarak kullanılan butil propiyonat ($C_2H_5COOC_4H_9$) eldesinin pervaporasyon yardımcı membran reaktörlerde araştırılması amaçlanmaktadır. Membran olarak, uygun akı ve seçicilik değerlerini verebilecek (çapraz bağlı) PDMS membranlar hazırlanacaktır. Katalizör olarak Amberlite IR-120 katalizörü kullanılacak, 50-70°C sıcaklık aralığında çalışılacaktır.

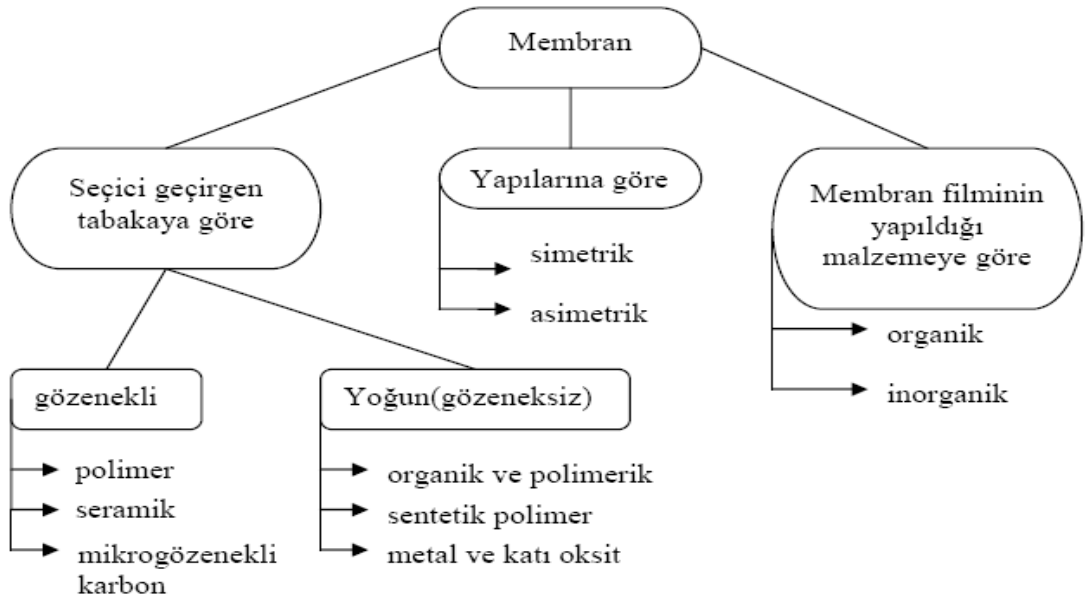
1.3 Hipotez

Butil propiyonatin üretimine yönelik sözü edilen esterleşme reaksiyonunun ele alınması, Amberlite IR-120 katalizörünün SBR ve PVMR' de aynı çalışma koşulları altında denenmesi ve yeni bir yöntem olan PVMR' de, geleneksel yöntemle göre daha üstün bir başarı sağlanması, başta kozmetik, aroma, boya ve organik kimyasal üretim olmak üzere çeşitli sanayi uygulamalarında yarar sağlayacaktır.

MEMBRAN ve MEMBRAN REAKTÖRLER**2.1 Membran**

Membranlar, seçicilik özelliği ile ayırma işleminin gerçekleştiği fiziksel engellerdir [13]. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal, hem de fiziksel doğasıyla belirlenmekte ve basınç farkı, derişim (kimyasal potansiyel) farkı, elektriksel potansiyel farkı ve sıcaklık farkının biri ile veya birleşimleriyle oluşturulan itici kuvvetle gerçekleşmektedir [14].

Membranların sınıflandırılması Şekil 2.1’ de verilmiştir [15].



Şekil 2.1 Membranların sınıflandırılması [15].

Gözenekli membranlar izotropik ve anizotropik olmak üzere ikiye ayrılırlar. İzotropik membranlar bakıldığında homojen, anizotropik membranlar ise heterojen yapıya sahip olan membranlardır. Gözenekli membranlardan seramik membranlar, kimyasal olarak inert olması ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olmaları özellikleri ile avantajlara sahiptir. Bu özellik, seramik membranları özellikle yiyecek, biyoteknoloji ve ilaç uygulamalarında kullanışlı yapmaktadır. Mikrogözenekli karbon membranlar, kırılığandır ve büyük ölçekli üretimi zordur [16]. Gözeneksiz yoğun membranlar grubundan organik ve polimerik membranlar gaz ve buhar karışımını içeren moleküler ölçekli ayırmalarda kullanılmaktadır [15]. Katı oksit membranlar oksijen ve hidrojen ayırma proseslerinde kullanılmaktadır. Bu membranlar modifiye zirkonyum ve iyonik iletken malzemelerden oluşmaktadır [17]. Metal membranlar ise platinyum, palladyum veya gümüş ve bu metallere en az birini içeren farklı alaşımlardan yapılmaktadır. Bu membranlar özellikle hidrojen (H_2) veya oksijen (O_2) ayırma proseslerinde kullanılmaktadır [17]. Gözeneksiz yoğun membranlarda “çözünme-difüzyon (solution-diffusion)” taşınım mekanizması geçerlidir. Çözünme-difüzyon modelinin açıklanması Bölüm 3.1’ de verilmiştir.

2.2 Membran Reaktörler

Kimyasal reaksiyonlarda kullanılan reaktör çeşitleri; homojen reaktörler (piston akışlı reaktör, sürekli karıştırmalı reaktör, kesikli reaktör), heterojen reaktörler (sabit yataklı, akışkan yataklı, membran reaktör), gaz-sıvı katalitik olmayan reaktörler (sürekli karıştırmalı, dolgu kolon) şeklinde sıralanabilir. Membran reaktörler, dönüşümü arttıran, hem reaksiyon hem de ayırma işlemini sağlayan sistemlerdir. Membran reaktörlerde gerçekleşen reaksiyonda ürünler kısmındaki bir bileşen iç kısımda bulunan membran ile uzaklaştırılmaktadır. Bu da Le Chatelier's prensibi gereğince dengenin ürünler yönüne kaymasına ve dönüşümün artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca membran ile ayrıştırılan bileşik de saf olarak elde edilmiş olmaktadır [19].

Membran reaktörlerin temelde iki çeşidi bulunmaktadır [20];

1- İnert membran reaktör

2- Katalitik membran reaktör

İnert membran reaktörlerde membran ve katalizör ayrılmıştır. Bu reaktörde membran direk reaksiyonda yer almaz ve daha çok reaksiyona giren maddelere ve bazı ürünlere bariyer görevi görür. Katalitik membran reaktörde ise membran reaksiyonda görev almaktadır ve membran katalizör içeren bir madde ile kaplanmış ya da katalizör içeren bir maddeden yapılmıştır [20].

Membran reaktörler yapılarına göre de ikiye ayrılır [21];

1. İnorganik membran reaktörler

2. Organik polimerik membran reaktörler.

İnorganik membranlar ya katalizör olarak (paladyum bazlı membranlar) ya da katalizör parçacıkları için destek olarak (mikrogözenekli alüminyum) görev görürler [21]. İnorganik membran reaktörlerdeki membranlar gözenekli, kompozit ve yoğun inorganik membranlar olarak sınıflandırılabilirler. Gözenekli inorganik membranlarda membran malzemesi mikro, mezo ya da makro gözenekli yapıdaki cam, metal, karbon ve zeolitlerdir. Kompozit inorganik membranlarda membran malzemesi cam-metal, seramik-metal ya da metal-metal kompozitlerdir. Son olarak yoğun inorganik membran reaktörlerde membran malzemesi metalik ya da solid elektrolitlerdir. H₂ ve O₂ ye karşı seçicilikleri yüksektir [22].

Organik polimerik membran reaktörler en çok biyoreaktörlerde, enzimatik reaksiyon uygulamalarında ve sıvı fazı reaksiyonlarda tercih edilir. Organik polimerik membran olarak en çok çalışılan membranlardan bir tanesi polidimetilsiloksan (PDMS)' dir. 250°C' ye kadar olan termal dayanıklılığı ve katalizörlerin membran içerisine kolayca yerleştirilebilmesi onu çok çalışılan membran sistemlerinden birisi haline getirmiştir [23].

Organik polimerik membran reaktörler, polimer membranlar ve katalizör içeren polimer membranlar olarak ikiye ayrılır. Polimer membran reaktörler gözenekli polimer reçineler katalizör olarak kullanılabilir. Isıya karşı düşük dayanıklılık göstermelerinden dolayı kullanımları sınırlıdır. Ancak çok ince ve farklı formlarda imal edilebilmeleri önemli avantajlarıdır. Katalizör içeren polimer membran reaktörlerde (örn. zeolit membran reaktör) membran katalizör içeren bir madde ile kaplanmış ya da katalizör içeren bir maddeden yapılmıştır. Esterleşme reaksiyonlarında denge dönüşümünü

aşmak için oluşan suyu uzaklaştıran membranlar polimerik membranların sıkça uygulama bulduğu alanlardan birisidir. Pervaporasyon yardımcı membran reaktörler (pervaporasyon membran reaktör), esterleşme ya da kondenzasyon reaksiyonlarında ürünlerden birisini uzaklaştırarak dönüşüm arttırmayı amaçlayan tipik proseslerdir [14].

Membran reaktörlerin klasik reaktörlerle karşılaştırıldığında en dikkat çekici özelliği reaksiyon ve ayırmanın aynı anda gerçekleştirilmesidir. Membranların reaktör sistemine kattığı fonksiyonel özellikler şunlardır [14];

- Reaksiyon ortamından ürünlerin seçilerek ayrılması,
- Reaktanların kontrollü teması,
- Katalizörü tutma, içinde veya üzerinde sabitleme,
- Katalizör olarak görev yapma,
- Sıvı reaksiyon ortamını sabitleme.

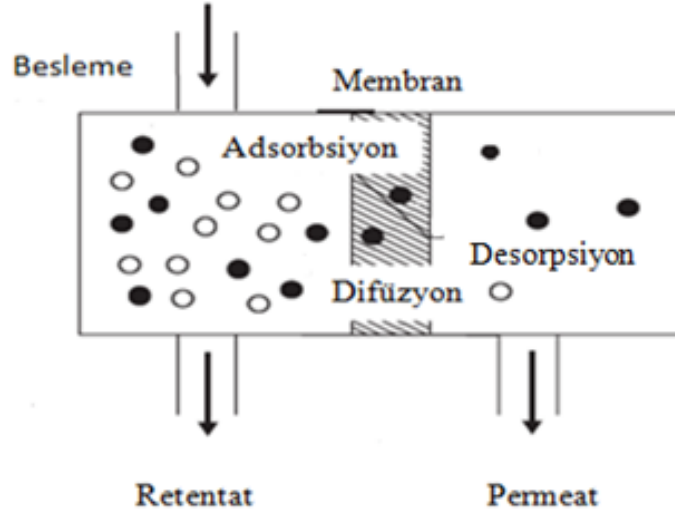
Membran reaktörlerde membranın sürekli bir ayırma sağlaması, aynı anda reaksiyon ve ayırma işleminin yürütülebilmesi, enerji gereksiniminin oldukça düşük olması, istenilen boyutta ve şekilde elde edilebilmesi, ayırma işlemi şartlarının istenildiği şekilde ayarlanması, herhangi bir ek maddeye ihtiyaç olmaması nedenleriyle ayırma işlemlerinde kullanımı avantajlıdır. Dezavantajları olarak da kullanıma ömürlerinin bazı durumlarda düşük olması, yüksek seçiciliğin ve yüksek geçirgenlik değerlerinin bir arada olmasının zorluğu ve kolay kirlenmeleri sıralanabilir [14].

PERVAPORASYON MEMBRAN REAKTÖR

3.1 Pervaporasyon

Pervaporasyon sistemi membranın seçici geçirgenliği ve faz dönüşümü düşünülerek seçici geçirgenlik (permselective) ve buharlaştırma (evaporation) kelimelerinden türetilmiş bir kelimedir. Pervaporasyon sisteminin çalışma prensibi, sıvı haldeki beslemenin, membranın bir yüzeyi ile temasa geçirilmesi ve itici kuvvetlerin yardımıyla membranın diğer yüzeyinden geçen maddelerin buharının soğutularak yoğunlaştırılması ve uzaklaştırılmasıdır. Pervaporasyon işleminde membran kesiti boyunca itici güç beslemedeki bileşenlerin kısmi basınçları ile membrandan geçen maddelerin kısmi basınçları arasında fark oluşturulması ile sağlanır. Bu fark, sıcaklık farkı uygulanması, taşıyıcı gaz beslenmesi ya da membrandan geçen akım kısmına vakum uygulanması ile sağlanabilir. PV prosesleri, azeotropların veya yakın kaynama noktası olan karışımların düşük maliyetle ve yüksek verimle ayrılmasını sağlayan ve geleceği olan çok etkin bir ayırma prosesidir. Dolayısıyla ester ve alkol karışımlarında oluşan azeotropların ayrılmasında da tercih edilen bir yöntemdir [18], [24], [25].

Pervaporasyonda taşınım mekanizması çözünme-difüzyon modeli ve gözenek-akış modeli olmak üzere iki farklı model ile açıklanmaktadır. Şekil 3.1' de çözünme-difüzyon modeli şematik olarak verilmektedir [13].



Şekil 3.1 PVMR' de çözünme-difüzyon modeli [13]

Çözünme-difüzyon modeline göre taşınım üç basamakta gerçekleşmektedir [26], [27];

- Besleme sıvısından membrana doğru çözünme (sorpsiyon)
- Membran boyunca difüzyon
- Alt akımda buharlaşma (desorpsiyon)

Çözünme-difüzyon modeline göre, difüzyon hızı molekül boyutuna bağlıdır. Küçük moleküllerin membran içindeki difüzyonları daha yüksektir. Sorpsiyon ise membrandan geçen maddeler ile membran malzemesi arasındaki ilgi ile belirlenmektedir [20].

Membran boyunca belli bir bileşenin aktarımı diğer bileşenin varlığından etkilenmesinden dolayı akıların birleşmesi (flow coupling) olacağından seçicilik önceden belirlenemez. Akıların birleşmesi termodinamik ve kinetik olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Termodinamik kısımda membran içindeki bir bileşenin diğer bileşenin varlığına bağlı olarak derişim değışimi, membran içindeki permeantların birbiri ve membran malzemesi arasındaki etkileşimden kaynaklanır [20].

3.2 Pervaporasyon Uygulamaları

Pervaporasyon uygulamaları üç şekilde gerçekleşmektedir;

- 1) organik çözücülerden suyun ayrılması
- 2) sulu çözeltilerden organik bileşenlerin uzaklaştırılması
- 3) organik karışımların birbirinden ayrılması

Organik sıvıların dehidrasyonu için hidrofilik polimerler kullanılırken, sudan organik maddelerin ayrılmasında elastomerler kullanılmaktadır. Zor bir işlem olan iki organik sıvının birbirinden ayrılması işleminde ise, polimer tipi için net bir şey söylenemezken, genelde hidrofobik polimerler kullanılmasına karşın hidrofilik polimerler ve elastomerler de denenmektedir [20].

Pervaporasyon yardımıyla sulu akımlardan organik maddelerin uzaklaştırılmasına yönelik uygulamalar dört kategoride toplanabilir [20];

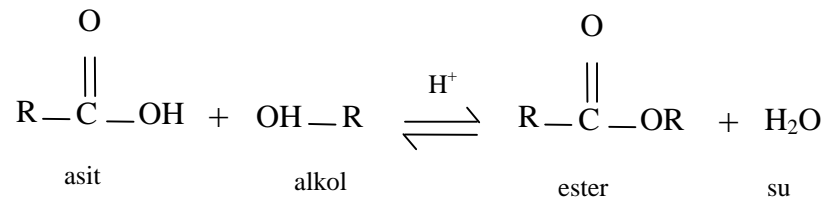
- çözücü geri kazanımı
- kirlilik azaltma
- organik derişiklendirilmesi
- özel organik azaltma prosesleri

Pervaporasyonla sudan organiklerin ayrılması, elastomerik polimerlerin kullanımını gerektirir. En çok kullanılan elastomerik malzeme silikon kauçuğu (polidimetilsiloksan, PDMS) ve onun kopolimerlerini takiben stiren ve türevlerinin kopolimerleridir [31].

Pervaporasyon çok çeşitli çözeltilerde organik bileşenlerin dehidrasyonundan, sudan organik bileşenlerin geri kazanılmasına ve organik karışımların ayrılmasına kadar çok geniş alanlı uygulamalara olanak sağlar. Bu uygulamalar içinde pervaporasyon, tek bir proses olarak genelde destilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, adsorpsiyon ve sıyırma gibi güvenilir ve maliyeti endüstri tarafından kolayca hesaplanabilir geleneksel proseslere göre üstünlük sağlamaktadır. Genelde hem maliyet hem de ürün saflığının optimum olması açısından pervaporasyon, geleneksel proseslere hibrit olarak kullanılır [32].

3.3 Pervaporasyon Membran Reaktörlerde Esterleşme Reaksiyonu

Esterleşme reaksiyonlarında reaksiyon verimini arttırmak için ya reaktanlardan bir tanesi fazla miktarda kullanılmalı, ya da tepkime ortamında oluşan ürünler kontrollü bir şekilde uzaklaştırılmalıdır [1], [2]. PVMR ile yapılan esterleşme reaksiyonlarında, bir yandan reaksiyon gerçekleştirilirken diğer yandan ayırma işlemi gerçekleşmektedir. Böylece daha düşük maliyet ile daha yüksek dönüşümler elde edilmektedir. Şekil 3.2' de genel bir esterleşme tepkimesi görülmektedir:



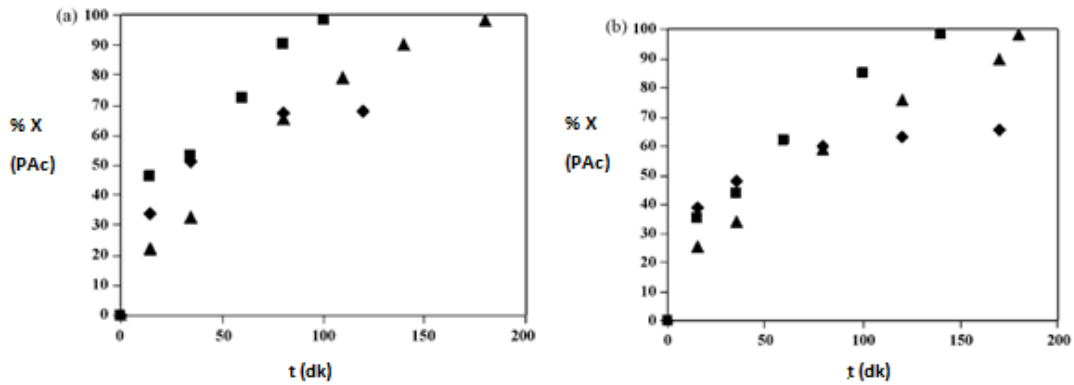
Şekil 3.2 Esterleşme tepkimesi

Pervaporasyon prosesleri, azeotropların veya yakın kaynama noktası olan karışımların ayrılmasında da çok etkin bir ayırma işlemidir [25]. Dolayısıyla ester ve alkol karışımlarında oluşan azeotropların ayrılmasında da tercih edilen bir yöntemdir. Yapılan kaynak araştırmasında karşılaşılan esterleşme reaksiyonlarının PVMR uygulamaları Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kaynaklarda karşılaşılan çeşitli esterleşme reaksiyonlarının PVMR uygulamaları

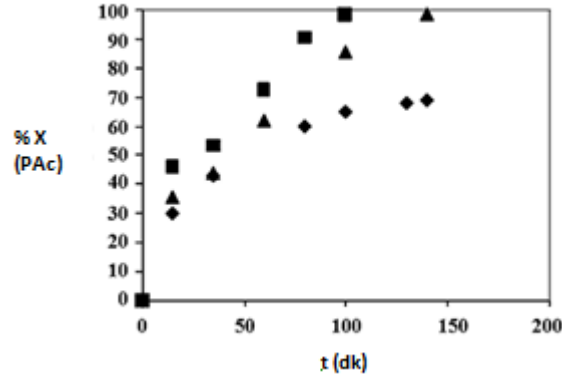
Reaktanlar	Katalizör	Kullanılan membran	Referans
Asetik asit ve etanol	Sülfürik asit	Polieteramid/seramik kompoziti	[33]
N-butil alkol ve asetik asit	Zr(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	Seramik tabaka ile desteklenmiş PVA-Zr (IV) katalitik membran	[2]
Etanol ve asetik asit	p-toluen sülfonik asit	GFT PERVAP 1005	[34]
Asetik asit ve n-butanol	Zr(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	PVA	[9]
Asetik asit ve n-butanol	Amberlite 15	Seramik oluklu elyaf	[35]
Asetik asit ve etanol	Amberlite 36	Sülfon polistiren aşılı polietersülfon membran	[5]
Laktik asit, süksinik asit ve etanol	Nafyon NR50 Amberlite XN-1010	GFT-1005 membran	[36]
Asetik asit ve etanol	Amberlite 15 ve sülfürik asit	PDMS	[37]
Asetik asit ve izobutanol	Dowex 50W-X8 ve sülfürik asit	PDMS	[38]
İzopropanol ve propiyonik asit	p-toluen sülfonik asit (PTSA)	Borsal NaA zeolit membran ve PERVAP 2201	[39]

Ameri vd. [39] izopropanol ile propiyonik asitin esterleşme reaksiyonunu, başlangıç reaktan oranını (alkol/asit) 1:1, 1.5:1 ve 3:1 olarak tübüler NaA zeolit membran ile PERVAP 2201 membran reaktörde gerçekleştirmiştir. Böylece membran çeşidinin ve başlangıç reaktan oranının reaksiyon dönüşümü üzerine etkisini incelemişlerdir. Ameri vd. yaptıkları çalışmada en iyi dönüşümün M=1.5:1 başlangıç reaktan oranında olduğunu görmüşlerdir. M=1.5:1 reaktan oranının M=1:1 reaktan oranına göre daha iyi sonuç vermesinin sebebi olarak, başlangıç reaktan oranı arttıkça dengenin ürünler yönüne kayması ile dönüşüm artmasını göstermişlerdir. Ancak M=3:1 oranında, alkol miktarının artması ile buharlaşan alkol miktarı arttığı için membran yüzeyi ile suyun etkileşimi azalacağından daha az miktarda su permeat tarafına geçecektir. M=3:1 oranında dönüşümün azalmasına nedeni olarak bunu göstermişlerdir. Şekil 3.3' de zeolit membran ve PERVAP 2201 membran için M=1:1, M=1.5:1 ve M=3:1 reaktan oranı için dönüşümler verilmiştir [39].



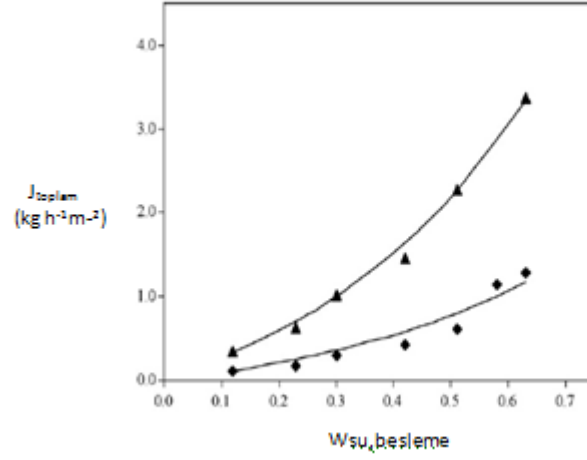
Şekil 3.3 Ameri vd. nin çalışmasına göre başlangıç reaktan oranlarının dönüşüme etkisi
(a) NaA zeolit membran (b) PERVAP 2201, başlangıç reaktan molar oranları
1:1 (◆), 1.5:1 (■), 3:1 (▲) [39]

Ameri vd. [39] yaptıkları araştırmada ayrıca zeolit membranda dönüşümün, PERVAP 2201 membrana göre daha çabuk gerçekleştiğini, membransız reaktörde ise dönüşümün en yavaş gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Şekil 3.4' de kullanılan membran sistemlerinde dönüşümün karşılaştırılması verilmiştir [39].



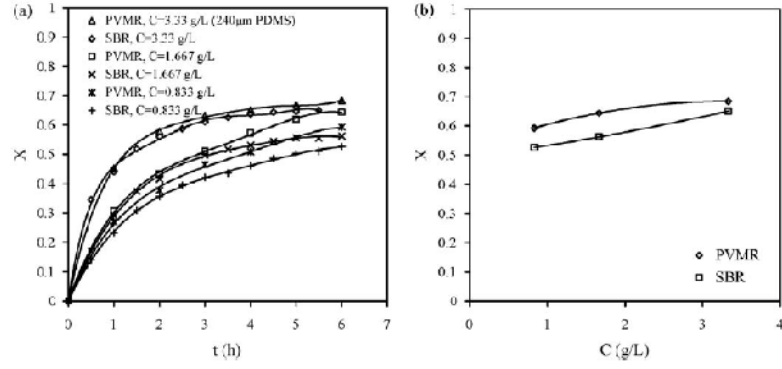
Şekil 3.4 Ameri vd. nin çalışmasına göre zeolit membran, PERVAP 2201 membran ve membransız sistemlerde dönüşümün karşılaştırılması: zeolit membran (■), PERVAP 2201 (▲), membransız sistem (◆) [39]

Delgado vd. [40] yaptıkları çalışmada sıcaklık ve besleme derişiminin pervaporasyona etkisini incelemişlerdir. 327.15 K ve 348.15 K sıcaklıklarında, beslemedeki derişimi ağırlıkça %12-63 aralığında değişen su ve %9-30 aralığında değişen laktik asit derişimlerinde çalışmışlardır. Membran olarak PERVAP 2201 kullanmışlar, su/etanol/etil laktat/laktik asit karışımının pervaporasyondaki akı miktarlarına bakmışlardır. Toplam pervaporasyon akısının sıcaklık ve beslemedeki su derişiminin artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir. Buna karşılık beslemedeki laktik asit derişimin artmasıyla toplam pervaporasyon akısının değişmediğini görmüşlerdir. Bunun sebebini “beslemedeki su derişiminin artması ile membranın su molekülleri ile teması artmakta ve membranda şişme meydana gelmektedir, böylece diğer moleküllerin membrandan geçişi kolaylaşmakta ve sonuçta toplam akıda bir artış meydana gelmektedir” şeklinde açıklamışlardır. Şekil 3.5’ de Delgado vd. nin yaptıkları çalışmaya göre toplam akının sıcaklıkla değişim grafiği verilmiştir [40].



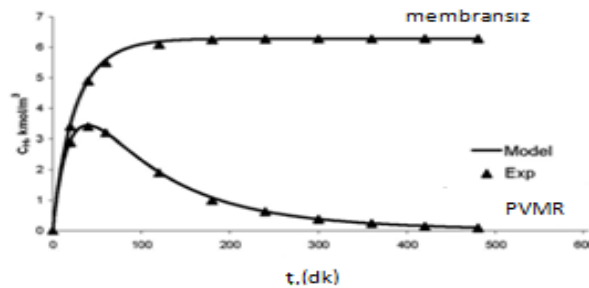
Şekil 3.5 Delgado vd.nin çalışmasına göre toplam akının sıcaklıkla değişim grafiği (◆) 327.15 K (▲) 348.15 K [40].

Korkmaz vd. [38] yaptıkları çalışmada asetik asit ile izobutanolün esterleşme reaksiyonunu poli dimetil siloksan (PDMS) membran kullanarak kesikli pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) gerçekleştirmişlerdir. Katalizör olarak heterojen bir katalizör olan Dowex 50W-X8 ve homojen bir katalizör olan sülfürik asiti kullanmışlardır. Katalizör çeşiti ve derişiminin, reaksiyon zamanının, membran kalınlığının, sıcaklığın ve reaktanların başlangıç oranlarının reaksiyona etkilerini incelemişlerdir. PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonlar aynı koşullarda basit kesikli reaktörde de gerçekleştirilmiş ve elde edilen dönüşümler karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak PVMR de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen dönüşümlerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Şekil 3.6' da H_2SO_4 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlara katalizör derişiminin dönüşüme etkisi SBR ve PVMR sistemlerinde karşılaştırılması görülmektedir [38].



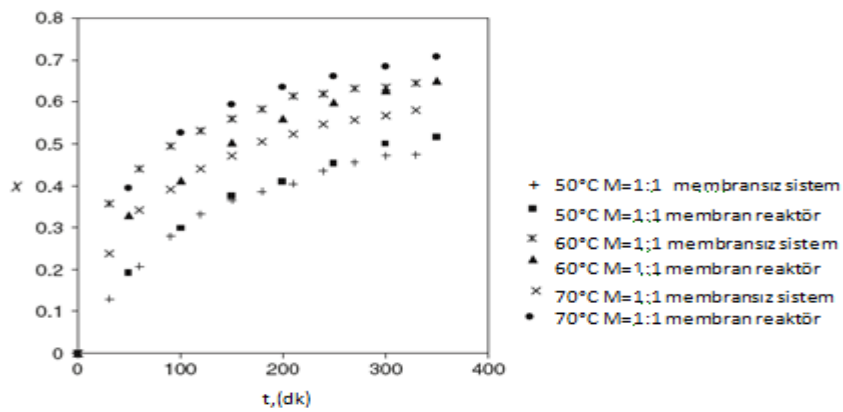
Şekil 3.6 Korkmaz vd. nin yaptıkları çalışmaya göre H_2SO_4 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonda katalizör derişiminin dönüşüme etkisinin SBR ve PVMR sistemlerinde karşılaştırılması ($M=1:1$, $T=60^\circ C$, $S/V=0.1325 \text{ cm}^{-1}$) [38].

Wasewar vd. [41] laktik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunu çeşitli sıcaklık, katalizör derişimi, S/V ve başlangıç reaktan mol oranlarında çalışmışlardır. PVMR de yapılan deneyler aynı deney koşullarında membransız reaktörde de gerçekleştirilmiş ve elde edilen dönüşümler karşılaştırılmıştır. Wasewar vd. [41] yaptıkları çalışma için bir de modelleme çalışması yapmışlardır. Elde edilen model ile deneysel sonuçları karşılaştırmışlar ve model ile deneysel sonuçların tam bir uyum içerisinde olduğunu görmüşlerdir. Bu modelin diğer esterleşme reaksiyonları içinde kullanılabileceğini savunmuşlardır. Yapılan çalışmada optimum koşulların $T=75-90^\circ C$ de, $S/V=10 \text{ m}^{-1}$ de, $C=30 \text{ g/L}$ katalizör derişiminde, asit/alkol başlangıç oranının $M=2:1$ olduğu durumda gözlemlenmişlerdir. Şekil 3.7' de PVMR ve membransız reaktör için model ile deneysel sonuçların karşılaştırılması verilmiştir [41].



Şekil 3.7 Wasewar vd. nin çalışmasına göre su derişiminin model ile deneysel sonuçlarının PVMR ile membransız reaktör için karşılaştırılması ($T=95^\circ C$, $M=1.2$, $C_{cat}=31.4 \text{ g/L}$, $S/V=20 \text{ m}^{-1}$) [41].

Hasanoğlu vd. [37] yaptıkları çalışmada asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunu kesikli pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 50 °C, 60°C ve 70 °C, başlangıç reaktan oranını (alkol/asit) 1:1 ve 1.5:1 olarak seçmişlerdir. Katalizör olarak Amberlite 15 ile sülfürik asiti ve membran olarak, kendi laboratuvarlarında hazırladıkları PDMS membranı kullanmışlardır. Sonuç olarak dönüşümün sıcaklık ve başlangıç reaktan mol oranının artması ile arttığını gözlemlemişlerdir. Şekil 3.8’ de Hasanoğlu vd. nin [37] yaptıkları çalışmada M=1:1 reaktan oranı için çeşitli sıcaklıklarda membranlı ve membransız sistemlerde dönüşümlerin zamanla değişim grafikleri verilmiştir [37].



Şekil 3.8 Hasanoğlu vd. nin çalışmasına göre dönüşümün zamanla değişim grafiği (M=1:1) [37]

Zhu ve Chen [2] kendi laboratuvarlarında, gözenekli seramik tabaka ile desteklenmiş PVA-Zr (IV) katalitik membran hazırlamışlar ve bu membranı SEM, IR ve XPS ile analiz etmişlerdir. Daha sonra n-butil alkol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonunda bu membranı kullanmışlardır. n-butil alkol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonunu çeşitli sıcaklıklarda (70°C, 80°C ve 90°C), farklı katalizör derişimlerinde (10.6 g/L, 14.8 g/L, ve 20.5 g/L) ve farklı başlangıç reaktan mol oranları (1.066, 1.599, 2.398) kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Gerçekleştirilen reaksiyonlar, reaksiyon şartları aynı tutularak SBR’ de de gerçekleştirilmiş böylece elde edilen dönüşümler karşılaştırılmıştır. Reaksiyona en çok etki eden parametrenin sıcaklık daha sonra başlangıç reaktan mol oranları, en az etki eden parametrenin katalizör derişimi olduğunu gözlemlemişlerdir [2].

3.4 Pervaporasyona ve PVMR' ye Etki Eden Proses Şartları

Bu bölümde sırasıyla pervaporasyona ve PVMR' ye etki eden proses şartları verilmiştir.

-Pervaporasyona etki eden proses şartları şunlardır:

➤ **Membran kalınlığı**

Çözünme difüzyon modeline göre, pervaporasyonda akı membran kalınlığı ile ters orantılıdır. Membran kalınlığının seçiciliğe olan etkisi incelendiğinde model gereğince seçiciliğinin, membran kalınlığından bağımsız olması gerekmektedir. Fakat yapılan bazı çalışmalarda membran malzemesine göre membran kalınlığının çok düşük olması durumunda seçicilikte düşme olabileceği saptanmıştır [29].

➤ **Besleme derişimi**

Çözünme-difüzyon modeline göre pervaporasyon membranlarının özellikleri maddelerin membran içindeki sorpsiyonu ve difüzyon hızları ile belirlenmektedir. Besleme derişimindeki bir değişim, direkt olarak sıvı-membran ara yüzeyindeki sorpsiyon olayı etkiler. Çünkü bileşenlerin membran içindeki difüzyonu, bileşenlerin membran içerisindeki derişimine, geçirgenlik karakteristikleri ise besleme derişimine bağlıdır [29].

Membran şişme oranı akı ve seçicilik özelliklerinde belirleyicidir. Şişme özeliği ve oranı da beslenme bileşimi ve derişimine bağlıdır. Örneğin A ve B gibi maddeden oluşan ikili bir karışımda, A membranda daha çok şişme sağlayan ve daha hızlı geçen madde olarak dikkate alınırsa, membranın temas ettiği karışımda A miktarının düşmesi, membranın şişme karakteristiğinin ve akının azalması şeklinde gözlenir [29].

➤ **Sıcaklık**

Beslemedeki bileşenlerin çözünürlükleri ve difüziviteleri çalışma sıcaklığına bağlı olduğundan, pervaporasyon akısı da sıcaklığa bağlıdır. Besleme sıcaklığı arttığı zaman, membrandan geçiş hızı da artmaktadır. Ayrıca membran içerisindeki difüzyon hızları da sıcaklıkla arttığından, geçiş hızı da artan sıcaklıkla artar [29].

➤ **Besleme basıncı**

Pervaporasyonda itici kuvvet membranın içindeki bileşenlerin aktivite değişimi ile sağlanır. Maksimum değişim, geçen akım tarafında basıncın sıfır olması durumudur.

Daha yüksek permeat basınçları için permeat tarafındaki basınç doygunluk basıncına ulaştığı zaman besleme basıncı pervaporasyon karakteristiklerini etkiler [29].

➤ **Permeat basıncı**

Permeat basıncı, direkt olarak membranın alt akım tarafındaki bileşenlerin aktivitesiyle ilgili olduğundan, permeat basıncı pervaporasyon karakteristiklerini önemli ölçüde etkiler. Maksimum sürücü kuvvet permeat basıncının sıfır olması durumunda gözlenir. Alt akım tarafındaki bileşenlerin buhar basıncındaki bir artış, taşınım için gerekli itici kuvvetin azalmasına yol açar. Bunun sonucu olarak pervaporasyon akısı azalır [29]. Permeat basıncındaki değişiklik aynı zamanda seçiciliği de etkiler. Permeat basıncının artmasıyla geçen bileşenlerin bağıl uçuculuklarına bağlı olarak seçicilik artabilir ya da azalabilir. Membran içindeki daha hızlı olan bileşenin daha uçucu olması durumunda, permeat basıncındaki artış ile seçicilikte artma, aksi durumda da basıncın artışı ile seçicilikte azalma gözlenir [20].

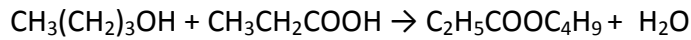
-Pervaporasyon membran reaktöre etki eden proses şartları

- sıcaklık,
- reaktanların başlangıçtaki molar oranı,
- membran alanının reaksiyon karışımı hacmine oranı (S/V)
- katalizör derişimidir.

Sıcaklık en güçlü etkiye sahip olan faktördür. Membran içerisindeki difüzyon hızları sıcaklıkla arttığından, geçiş hızı da artan sıcaklıkla artar. Seçicilik sıcaklığa oldukça bağlıdır, çoğu durumda artan sıcaklıkla seçicilikte bir düşüş görülür [29]. 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 [30].

DENEYSEL ÇALIŞMA

Propiyonik asit (PAC) ve n-butanolün (nBOH), butil propiyonat (BuP) ve su oluşturmak üzere girdiği esterleşme reaksiyonu çeşitli çalışma şartlarında pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) ve membransız kesikli reaktör (SBR) sisteminde gerçekleştirilmiş, böylece membranlı ve membransız dönüşümler karşılaştırılmıştır. Çalışılan sıcaklıklar T=50, 60 ve 70°C; başlangıç reaktan mol oranları (nBOH/ PAC) M=1:1, 1.5:1 ve 2:1; katalizör miktarları ise C=3.33, 10 ve 16.67 g/L' dir. PVMR deneylerinde kullanılan PDMS membran laboratuvarımızda 200 µm kalınlıkta hazırlanmıştır ve katalizör olarak Amberlite IR-120 katalizörü kullanılmıştır. Katalizör derişimi, sıcaklık ve reaktan oranının performans karakteristikleri olan akı, seçicilik ve dönüşüm üzerine etkileri incelenmiştir. Aşağıda n-butanol (nBOH) ile propiyonik asitin (PAC) esterleşme reaksiyonu görölmektedir:

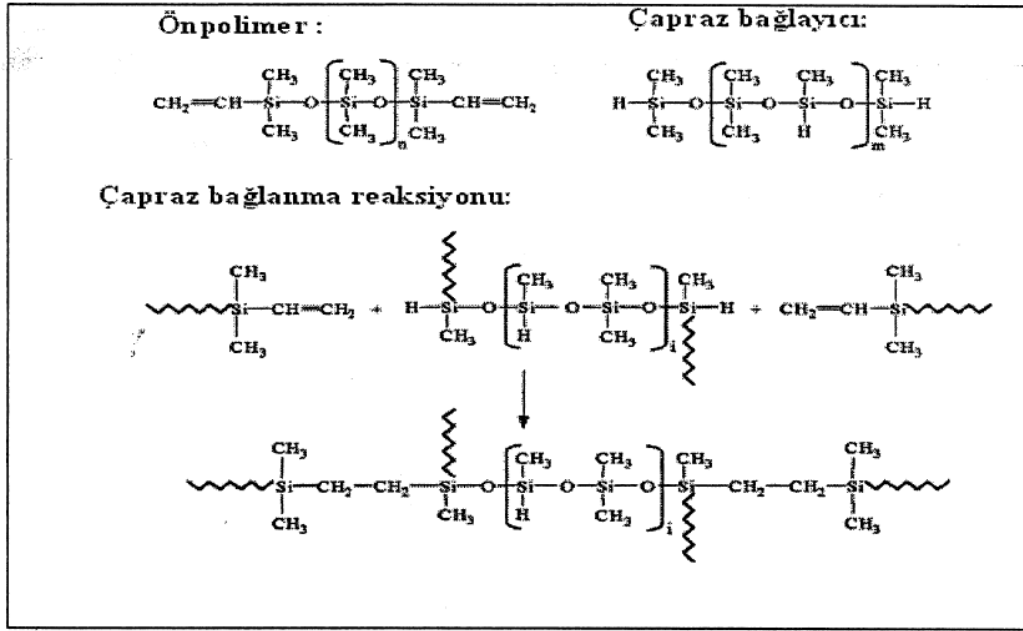


n-butanol propiyonik asit butil propiyonat su

Bu bölümde öncelikle PDMS membranın ve Amberlite IR-120' nin yapısı ve hazırlanışı hakkında bilgi verilmiş daha sonra deneysel aşamalar anlatılmıştır.

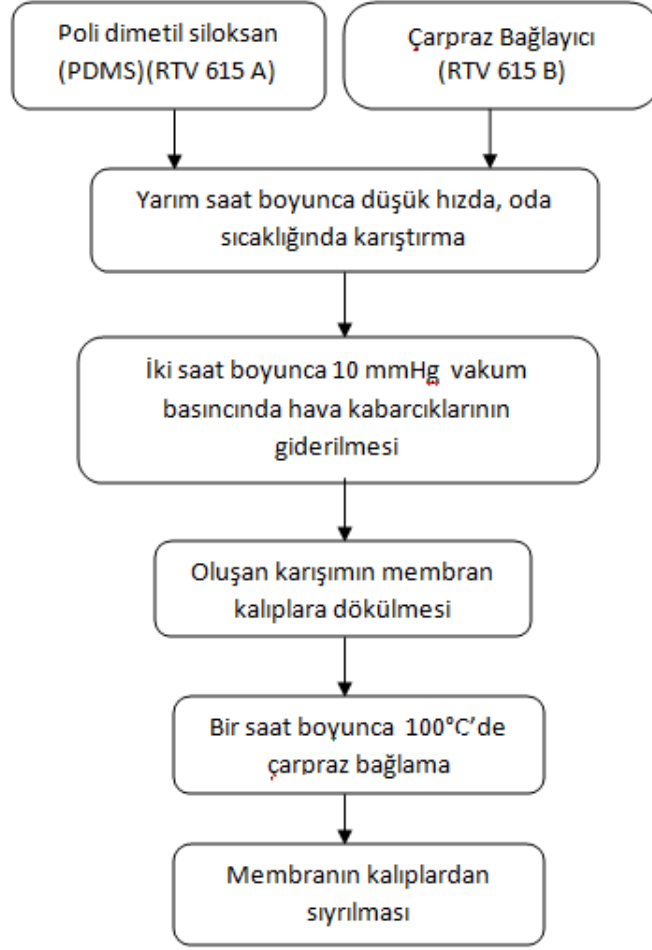
4.1 PDMS Membran

Yapılan çalışmada kullanılan PDMS membran çarpraz bağlayıcısı ve ön polimerden oluşmaktadır. Ön polimer vinil grupla sonlanan yüksek molekül ağırlıklı bir yapıdadır. Şekil 4.1' de PDMS ve çarpraz bağlayıcısının yapısı ve bağlanma reaksiyonu verilmiştir [23].



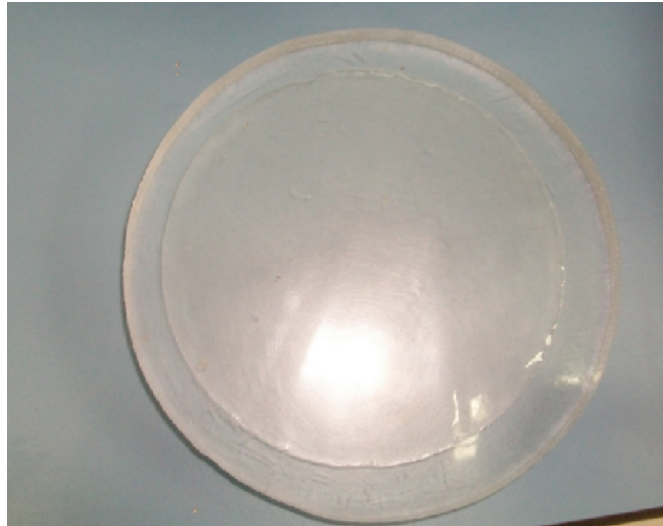
Şekil 4.1 PDMS çarpraz bağlanma reaksiyonu [23].

Şekil 4.2' de PDMS membranın hazırlama aşamaları verilmiştir [20]. Öncelikle 10:1 oranında PDMS ve çarpraz bağlayıcısı alınmış ve düşük hızda yarım saat boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonucu vizkoz yapıdan dolayı meydana gelen hava kabarcıklarını gidermek için karışım 10 mmHg vakumda 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra kalıplar üzerine dökülmüş ve 100°C sıcaklıktaki etüve konmuştur. Bir saat boyunca çarpraz bağlanan membran kalıplardan sıyrılarak alınmıştır. Elde edilen membranların kalınlık ölçümü yapılmış ve 200 µm kalınlıkta olanlar kullanılmıştır.



Şekil 4.2 PDMS membranın hazırlanışı [20]

Şekil 4.3' de Laboratuvarımızda sentezlenen bir membranın fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.3 Laboratuvarımızda sentezlenen PDMS membranın kalıp üzerindeki fotoğrafı

Polimer ile beslemeyi oluşturan bileşenler arasındaki etkileşimi, maddelerin çözünürlük parametresine bakarak anlayabiliriz. Polimer ile çözücünün çözünürlük parametreleri ne kadar yakınsa, ikisi arasındaki etkileşim o kadar fazladır diyebiliriz. Polimer ile bileşen arasındaki ilgi arttıkça, polimer içerisine nüfuz eden sıvı miktarı artar ve bunun sonucunda akı artar. Çizelge 4.1’ de PDMS ve bileşenlerin çözünürlük parametreleri ve diğer bazı özellikleri verilmiştir [30].

Çizelge 4.1 Reaktanların, ürünlerin ve PDMS membranın çözünürlük parametreleri [30]

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	18	23.4
PAC	140.7	-20	74.2	74.08	9.9
nBOH	117	-89	91.5	74.12	11.4
BuP	146	-90	148.8	130.2	8.5
PDMS					8.1

4.2 Amberlite IR-120 Katalizörü

Yapılan çalışmada katalizör olarak Amberlite IR-120 katalizörü kullanılmıştır. Amberlite IR-120 katalizörü sülfonik asit grupları içeren makro gözenekli, güçlü asidik yapıda bir katyon değiştirici reçinedir. Amberlite IR-120 katalizörünün karakteristik özellikleri Çizelge 4.2’ de verilmiştir [43].

Çizelge 4.2 Amberlite IR-120 katalizörünün karakteristik özellikleri [43]

Polimer iskeleti	Stiren-DVB (divinil benzen)
Foksiyonel Grup	Sülfonik asit
İyonik formu	H+
Değiştirme kapasitesi	4.4 meq/g (dry)
Maksimum sıcaklık	120 °C
Efektif gözenek boyutu	0.45-0.60 mm
Şişme	% 5-7

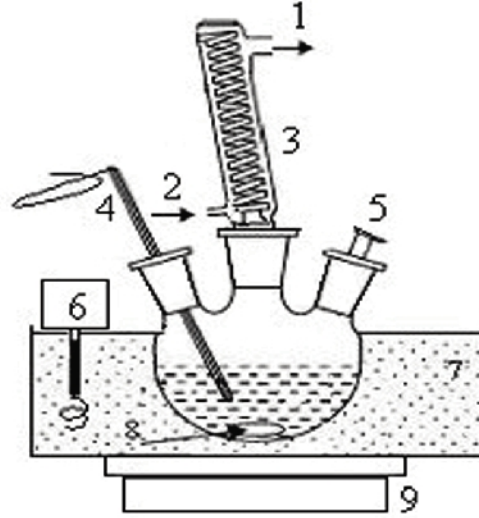
Kullanılan Amberlite IR-120 katalizörü 90°C deki etüvde içerisinde su kalmayacak şekilde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Şekil 4.4' de kurutulmuş Amberlite IR-120 katalizörünün görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.4 Amberlite IR-120 Katalizörü' nün görüntüsü

4.3 Membransız Kesikli Reaktör (SBR)

Esterleşme reaksiyonu çeşitli çalışma şartlarında membransız kesikli reaktör sisteminde gerçekleştirilmiş ve belirli zaman aralıklarında alınan numunelerin analizleri gaz kromatografında (GC) yapılmıştır. Böylece propiyonik asit dönüşümü hesaplanmış ve bulunan dönüşümler aynı koşullarda gerçekleştirilen PVMR deneylerinde bulunan dönüşümler ile karşılaştırılmıştır. SBR deney düzeneği basit kesikli bir sistem oluşturacak şekilde bir reaksiyon balonu, geri soğutucu ve manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. SBR sisteminin şekli Şekil 4.5' de gösterilmektedir [20].

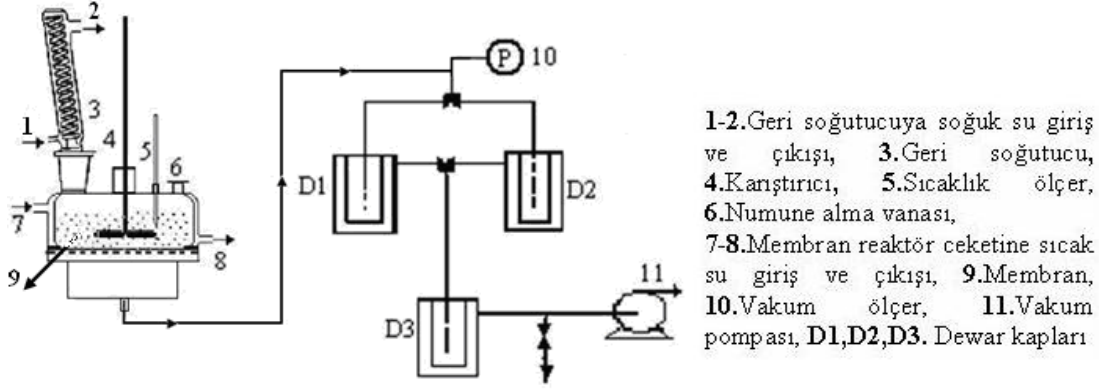


Şekil 4.5 Membransız kesikli reaktör (SBR) deneysel düzeneği 1-2. Geri soğutucuya soğuk su giriş çıkışı, 3. Geri soğutucu, 4. Sıcaklık ölçer, 5. Numune alma girişi 6. Termostat, 7. Su banyosu 8. Manyetik balık, 9. Manyetik karıştırıcı [20]

Yapılan SBR deneyinde nBOH ve Amberlite IR-120 reaksiyon balonuna birlikte konmuş ve çalışma sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. PAc ise ayrı olarak ısıtılmış ve çalışma sıcaklığına gelince reaksiyon kabına eklenmiş ve reaksiyon başlatılmıştır. Bu an t=0 anı olarak kaydedilmiştir ve her kırk beş dakikada bir numune alınarak gaz kromatograf (GC) cihazında analiz edilmiş ve PAc dönüşümü hesaplanmıştır. Deneyde kullanılan besleme karışımı hacmi 100 ml' dir.

4.4 Pervaporasyon Membran Reaktör (PVMR)

Deneyde kullanılan kesikli pervaporasyon membran reaktör hücresi paslanmaz çeliktir ve hücrenin iç hacmi 120 ml' dir. Kullanılan reaktan toplam hacmi ise 100 ml' dir. Amberlite IR-120 katalizörü varlığında polidimetilsiloksan (PDMS) membran kullanılan PVMR için deneysel düzeneç; kesikli çalışan bir sistem sağlayacak şekilde reaksiyon karışımının ve PDMS membranın konduğu membran hücresi, karıştırıcı, vakum ölçer, vakum pompası ve soğuk tuzak kapları ana kısımlarından oluşmaktadır. Membran reaktör hücresindeki ceket sayesinde sıcaklık istenilen şekilde ayarlanabilmektedir. Permeatın tutulması soğuk tuzak kaplarında sıvı azot kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Şekil 4.6' da PVMR sistemi verilmiştir [20].



Şekil 4.6 Pervaporasyon membran rektör (PVMR) deneysel düzeneği [20]

Yapılan PVMR deneyinde nBOH ve Amberlite IR-120 hücre içerisine birlikte konmuş ve çalışma sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. PAc ise ayrı olarak ısıtılıp çalışma sıcaklığına gelince reaksiyon hücresine konulmuş ve reaksiyon başlatılmıştır. Bu an yine $t=0$ anı olarak kaydedilmiştir ve her kırk beş dakikada bir hem beslemeden hem permeattan numune alınarak gaz kromatograf (GC) cihazında analiz edilmiş ve böylece dönüşüm, seçicilik ve akı değerleri hesaplanmıştır. Dönüşümler sınırlayıcı reaktan olan PAc üzerinden hesaplanmıştır. Herhangi bir t anındaki dönüşüm, dönüşen PAc derişiminin başlangıçtaki PAc derişimine oranından bulunur. Dönüşen PAc derişimi ise başlangıçtaki PAc derişiminden dönüşmeyen PAc' ın çıkartılmasıyla bulunur. Seçicilik (α) ise eşitlik (4.1) ile verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{(y_i/y_j)}{(x_i/x_j)} \quad (4.1)$$

Burada x_i , x_j ve y_i , y_j sırasıyla bileşenlerin beslemedeki ve permeattaki ağırlık yüzdeleridir.

Akı değerleri ise toplama kabına toplanan permeatın tartımı alınarak, permeatın toplanması için geçen sürenin de hesaba katılması ile hesaplanmıştır. Eşitlik (4.2)' de akı (J) formülü verilmektedir.

$$J = \frac{m}{S \cdot t} \quad (4.2)$$

Burada m ; toplanan ürün miktarı (g), t ; zaman (h), ve S ; membran alanıdır (m^2). Efektif membran alanı 13.25 cm^2 dir. Bir PVMR prosesinde S/V oranı oldukça önemli bir parametredir. Bu membran reaktör ile yapılan çalışmada S/V oranı 0.1325 cm^{-1} dir.

Şekil 4.7' de çalışılan PVMR düzeneğinin bir fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 4.7 Pervaporasyon membran reaktör (PVMR) deneysel sisteminin fotoğrafı

Yapılan çalışmada alınan numuneler Shimadzu GC-9A model gaz kromatografında analiz edilmiştir. GC bir yazıcıya bağlıdır ve yapılan analizlerin sonucu bu yazıcıdan alınmaktadır. Kullanılan taşıyıcı gaz helyumdur. Numuneler dört bileşenli olup, GC' den alınan bir kromatogram örneği EK A' da verilmiştir. GC' nin kalibrasyonu, bilinen farklı derişimlerdeki numuneler GC' ye enjekte edilerek ağırlık faktörlerinin hesaplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu ağırlık faktörleri ile derişimi bilinmeyen numunenin kromatograf değerleri çarpılarak gerçek değere ulaşılmıştır. Kalibrasyon hesaplamaları için yapılan Excel hesaplaması EK B' de verilmiştir. Şekil 4.8' de kullanılan gaz kromatografın (GC) düzeneğinin fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.8 Kullanılan Shimadzu GC-9A model gaz kromatograf (GC) fotoğrafı

DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

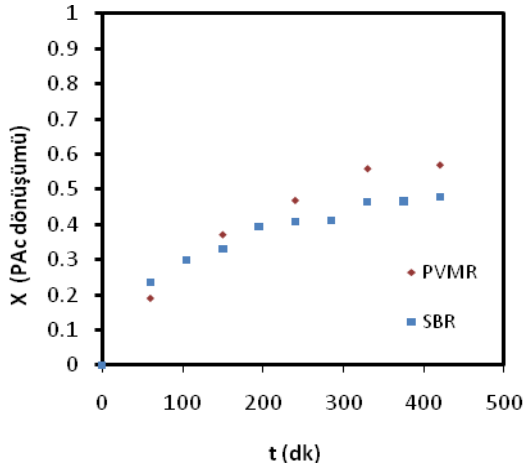
Yapılan çalışmada reaksiyonlar, sıcaklık etkisini incelemek amacıyla $T=50, 60$ ve 70°C sıcaklıklarda, başlangıç reaktan oranlarının etkisini incelemek amacıyla $M=1:1, 1.5:1$ ve $2:1$ reaktan oranlarında ve katalizör derişimlerinin etkisini incelemek amacıyla $C=3.33, 10$ ve 16.67 g/L katalizör derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda membranın yapısı bozulduğu için $50-70^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralıklarında çalışılmıştır. Bu bölümde sırasıyla pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) ve membransız kesikli reaktör (SBR)' de yapılan deneylerde elde edilen propiyonik asit (PAC) dönüşüm grafiklerinin karşılaştırılması, PVMR' de yapılan deneylerde elde edilen akıların grafikleri ve PDMS membranın seçicilik grafikleri farklı reaksiyon şartları için verilmiştir.

5.1 Dönüşüm Grafiklerinin Karşılaştırılması

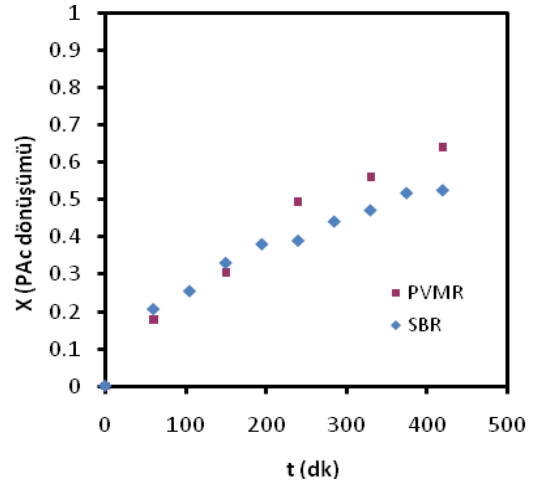
Aşağıda sırasıyla farklı başlangıç reaktan oranları (M), farklı katalizör derişimleri (C) ve farklı sıcaklıklarda (T) yapılan deneyler için elde edilen dönüşüm grafikleri verilmiştir. Elde edilen grafiklerde genel olarak, reaksiyon başlangıcından sistem dengeye ulaşana kadar geçen zamanda, PVMR ile SBR' den elde edilen dönüşüm miktarı birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ancak sistem dengeye ulaştıktan sonra PVMR' de elde edilen dönüşüm miktarının, SBR' de elde edilen dönüşüm miktarını belirgin bir şekilde geçtiği görülmüştür.

5.1.1 Farklı Başlangıç Reaktan Oranlarında (M) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Dönüşüm Grafikleri

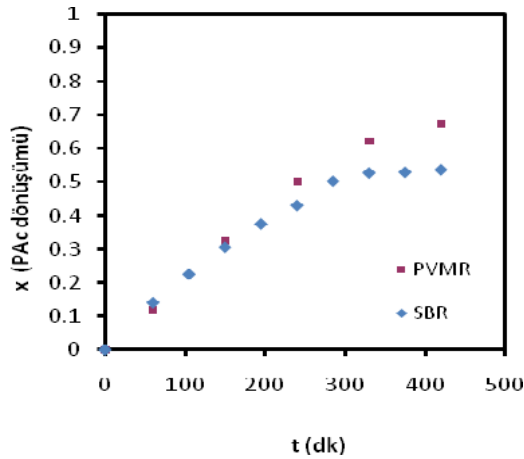
Amberlite IR-120 katalizörü varlığında $T=60^{\circ}\text{C}$ ' de, ve $C=16.67\text{ g/L}$ katalizör derişiminde, $M=1:1$, $1.5:1$ ve $2:1$ reaktan oranlarında PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1' de farklı başlangıç reaktan oranlarında, PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

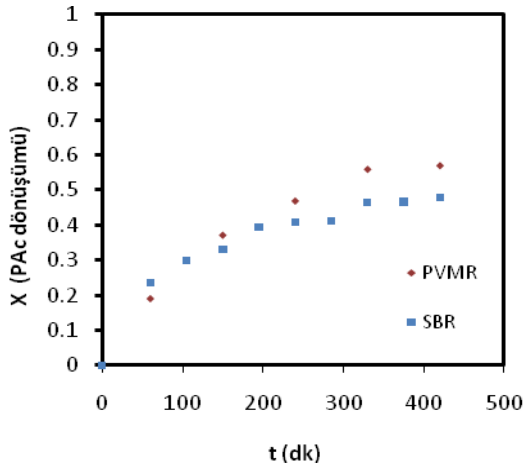
Şekil 5.1 Farklı başlangıç reaktan oranlarında PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: ($T=60^{\circ}\text{C}$, $C=16.67\text{ g/L}$) (a) $M=1:1$, (b) $M=1.5:1$, (c) $M=2:1$

Şekillerde de görüldüğü gibi PVMR ile SBR dönüşümleri reaksiyonun ilk saatlerinde birbirine çok yakındır. Bunun sebebi şöyle gibi açıklanabilir:

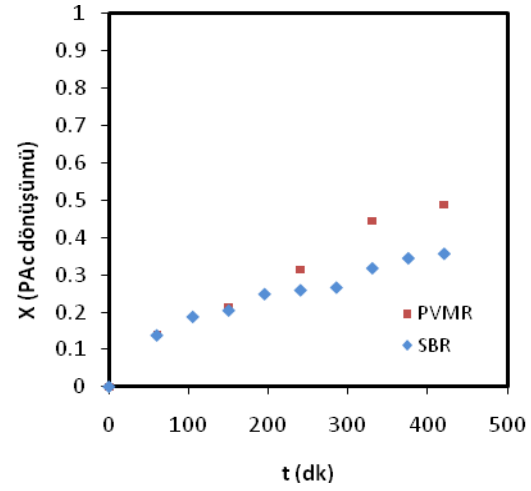
PDMS membran esterlere karşı seçicidir. Bu reaksiyon sisteminde de en çok ürün olan BuP' ı geçirecektir. Bu sayede de dengeyi ürünler yönüne kaydıracaktır. Ancak BuP eldesine yönelik esterleşme reaksiyonu yavaş gerçekleştiği için reaksiyonla oluşan BuP reaksiyonun ilk saatlerinde ortamda az miktardadır. PDMS membran reaksiyonun ilk saatlerinde ortamda yeterince BuP bulamadığı için dengeyi ürünler yönüne kaydıramamıştır. Ayrıca organofilik bir membran olarak PDMS organik reaktanları da az bir miktarda geçirmektedir. Bu da dengenin BuP yokluğunda ürünler lehine fazla değişmemesinin nedenlerinden bir tanesidir. Şekil 5.1 incelendiğinde PVMR' de elde edilen dönüşümlerin SBR' de elde edilen dönüşümlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum membranın sürekli olarak oluşan BuP' ı geçirerek dengeyi ürünler yönüne kaydırması sonucunda gerçekleşmiştir. Ayrıca M oranının artmasıyla dönüşüm miktarının artması, reaktanlardan birinin fazla kullanılmasının reaktan moleküllerinin temas olasılığını arttırarak reaksiyon hızını arttırmasıyla açıklanabilir. Le Chatelier prensibine göre de reaktanlardan birinin fazla kullanılması dengeyi ürünler yönüne kaydıracığından dolayı dönüşümü arttırmıştır.

5.1.2 Farklı Katalizör Derişimlerinde (C) Yapılan Deneyleerde Elde Edilen Dönüşüm Grafikleri

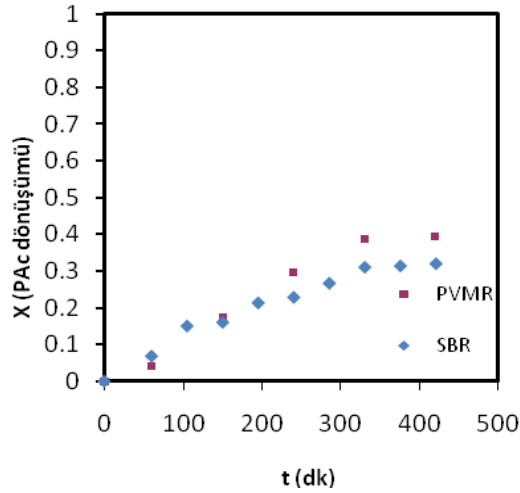
Amberlite IR-120 katalizörü varlığında $T=60^{\circ}\text{C}$ ' de ve $M=1:1$ reaktan oranında $C= 3.33, 10$ ve 16.67 g/L katalizör derişimlerinde, PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2' de farklı katalizör derişimlerinde, PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

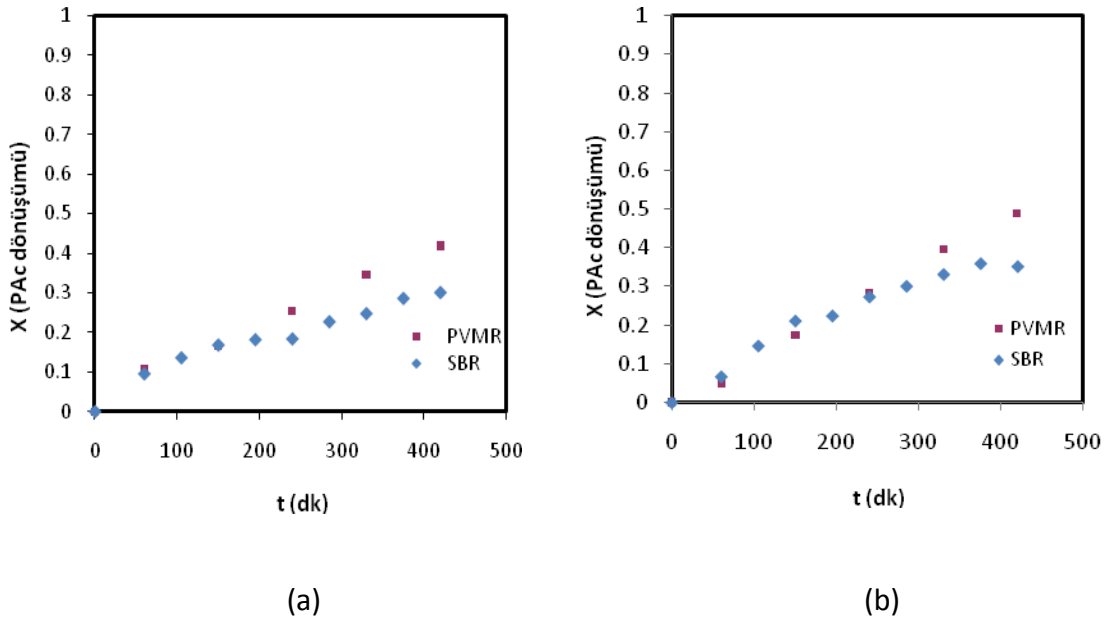
Şekil 5.2 Farklı katalizör derişimlerinde PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAC dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=60°C, M=1:1) (a) C=16.67 g/L, (b) C=10 g/L, (c) C=3.33 g/L

Şekil 5.2' de de görüldüğü gibi PVMR ile SBR dönüşümleri yine reaksiyonun ilk saatlerinde birbirine çok yakındır. Bunun sebebi ilk saatlerde reaksiyonun yavaş gerçekleşmesi ile ortamda bulunan BuP miktarının az olmasıdır. Ayrıca şekilde, kullanılan katalizör derişimleri arttıkça reaksiyon hızı artması ile aynı süre içerisinde elde edilen dönüşüm miktarında artmakta olduğu görülmektedir. Şekil 5.2 incelendiğinde PVMR' de elde edilen dönüşümlerin SBR' de elde edilen dönüşümlerden

daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum sistem dengeye geldikten sonra membranın sürekli olarak oluşan BuP' ı geçirerek dengeyi ürünler yönüne kaydırması sonucunda gerçekleşmiştir.

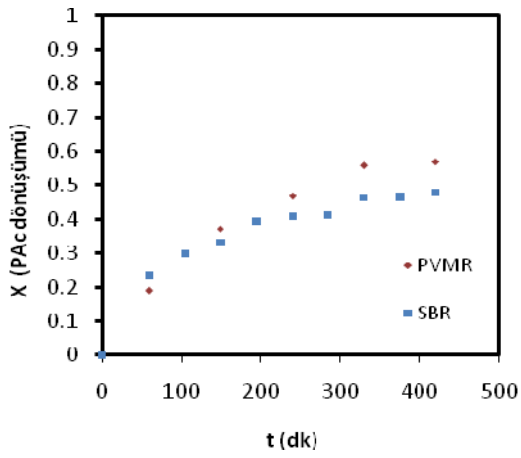
5.1.3 M=1:1 ve M=2:1 Başlangıç Reaktan Oranlarında, Farklı Sıcaklıklarda (T) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Dönüşüm Grafikleri

Amberlite IR-120 katalizörü varlığında C=16.67 g/L ve M=1:1 ve M=2:1 reaktan oranlarında, T=50, 60 ve 70°C sıcaklıklarında PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3-5' de farklı başlangıç reaktan oranları ve sıcaklıklarda PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.

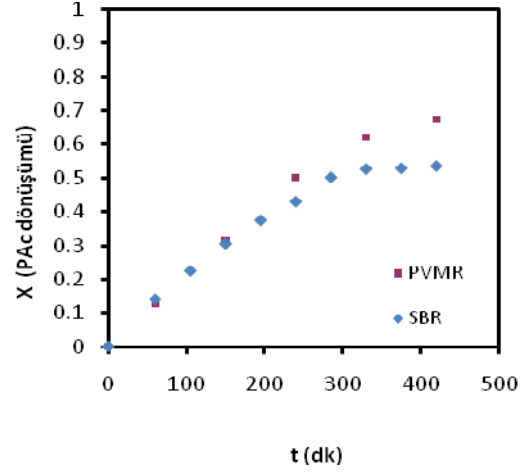


Şekil 5.3 PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAc dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=50°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1

Şekiller karşılaştırıldığında sıcaklık arttıkça elde edilen dönüşüm miktarının artmakta olduğu görülmektedir. Çünkü sıcaklığın artmasıyla hem reaksiyon hızı, hem de PDMS membranın çapraz bağ zincirlerinin genişlemesi ve daha fazla şişmesi geçirgenliği artmıştır. Reaksiyon hızının artması da beslemede üretilen BuP derişimini arttırmıştır.



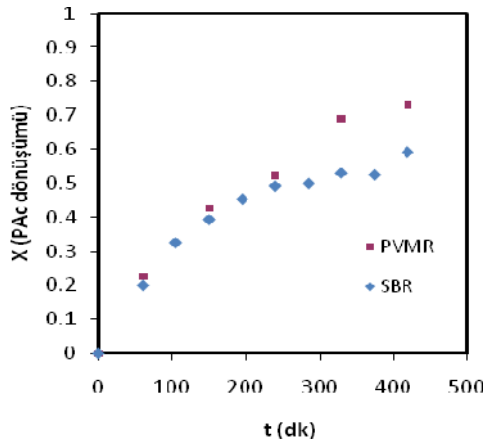
(a)



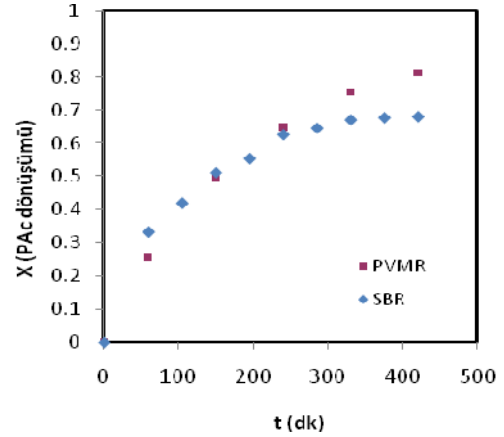
(b)

Şekil 5.4 PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAC dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=60°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1

Şekiller kendi içinde karşılaştırıldığında, M=2:1 reaktan oranında M=1:1 reaktan oranına göre daha yüksek dönüşüm elde edildiği görülmektedir. Bu durum bölüm 5.1.1' de de açıklandığı gibi reaktanlardan birinin fazla kullanılması reaktan moleküllerinin temas olasılığını artırarak reaksiyon hızını artırması ve dengeyi ürünler yönüne kaydırmasından dolayı dönüşümü arttırmıştır.



(a)



(b)

Şekil 5.5 PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen PAC dönüşümlerinin karşılaştırılması: (T=70°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1

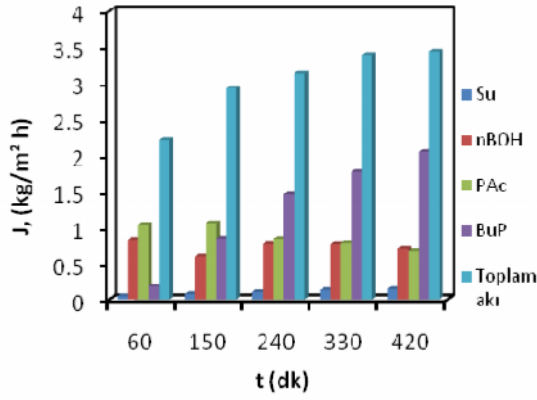
Şekillerde PVMR ile SBR dönüşümlerinin reaksiyonun ilk saatlerinde birbirine çok yakın olmasının sebebi, ilk saatlerde reaksiyonun yavaş gerçekleşmesi ile ortamda bulunan BuP miktarının az olmasıdır. Ayrıca PVMR' de elde edilen dönüşümlerin SBR' de elde edilen dönüşümlerden daha yüksek olması ise ortamda yeterince BuP oluşuktan sonra membranın sürekli olarak oluşan BuP' ı geçirerek dengeyi ürünler yönüne kaydırması sonucunda gerçekleşmiştir.

5.2 PDMS Membrandan Elde Edilen Toplam ve Kısmi Akıların Karşılaştırılması

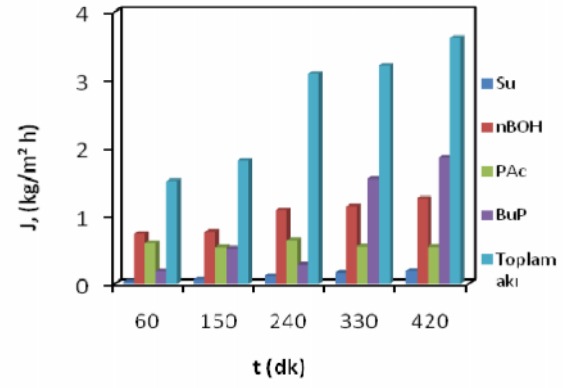
Bu bölümde sırasıyla farklı başlangıç reaktan oranları, katalizör derişimleri ve sıcaklıklarda, PAc ile nBOH' ün esterleşme reaksiyonlarından elde edilen akılar verilmiştir.

5.2.1 Farklı Başlangıç Reaktan Oranlarında (M) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Toplam ve Kısmi Akıların Karşılaştırılması

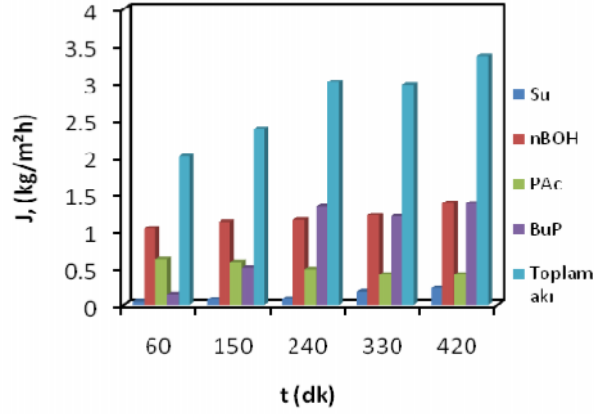
Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, T=60°C sıcaklıkta ve C=16.67 g/L katalizör derişiminde, M=1:1, 1.5:1 ve 2:1 başlangıç reaktan oranlarında PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.6' da farklı başlangıç reaktan oranlarında PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akıların zamanla değışimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

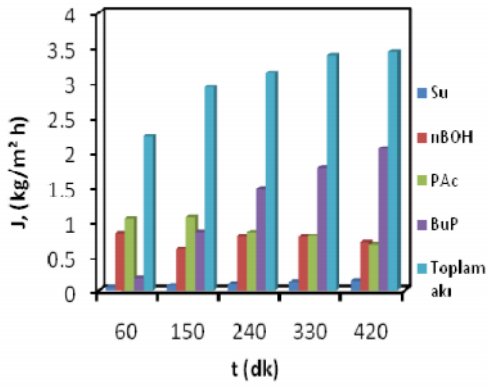
Şekil 5.6 Farklı başlangıç reaktan oranlarında PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin toplam ve kısmi akılarının reaksiyon zamanıyla değişimi: (T=60°C' de, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=1.5:1, (c) M=2:1

Şekil 5.6 incelendiğinde zamanla en çok BuP akısının arttığı görülmektedir. Bunun nedeni zamanla reaksiyonla oluşan BuP' in artması ve PDMS membranın BuP' ı daha çok seçerek kolayca geçirmesidir. Ayrıca şekilde nBOH' ın kısmi akılarının M oranı arttıkça arttığı görülmektedir. Çünkü M=2:1 ve M=1.5:1 reaktan oranlarında başlangıçta reaksiyon ortamında daha fazla nBOH bulunmaktadır. BuP akısı M=1:1 ve M=1.5:1 olduğu şartlarda, deney süresi sonunda diğer bileşenlerden daha yüksek değerde iken, M=2:1' de nBOH kısmi akısı ile eşit değerde çıkmıştır. Çünkü PDMS membran BuP' ı diğer bileşenlerden daha çok seçici olarak geçirmektedir. Ancak M=2:1 oranında ortamda oldukça fazla miktarda nBOH bulunması ve nBOH' ın da bir organik

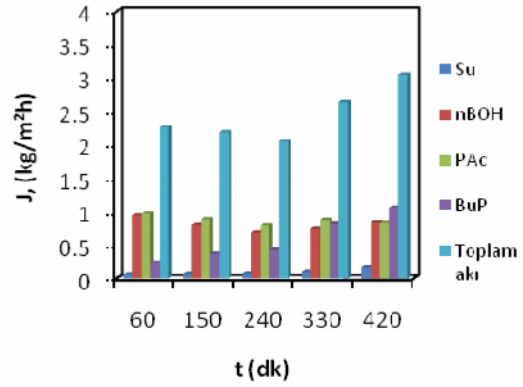
bileşen olarak PDMS membrandan BuP kadar olmasa da geçebilmesinden dolayı akılar eşit değerde çıkmıştır.

5.2.2 Farklı Katalizör Derişimlerinde (C) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Toplam ve Kısmi Akıların Karşılaştırılması

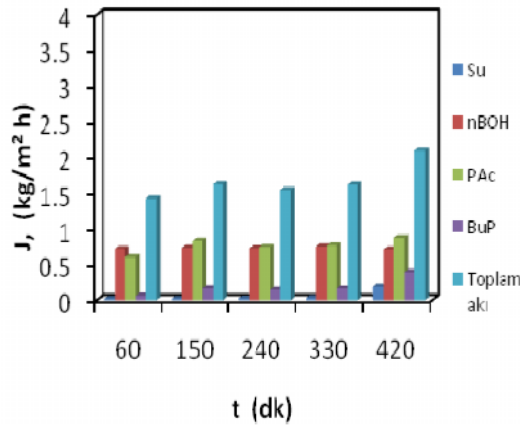
Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, $T=60^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, $M=1:1$ başlangıç reaktan oranında ve $C=3.33$, 10 ve 16.67 g/L katalizör derişiminde PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.7' de farklı katalizör derişimlerinde PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akıların zamanla değışimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.



(a)



(b)



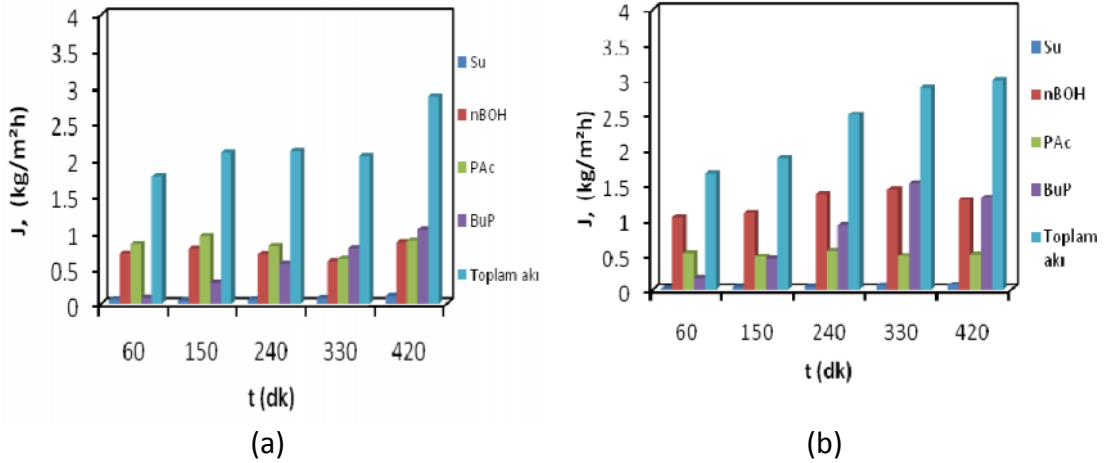
(c)

Şekil 5.7 Farklı katalizör derişimlerinde PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin toplam ve kısmi akılarının reaksiyon zamanıyla değışimi: ($T=60^{\circ}\text{C}$ ' de, $M=1:1$) (a) $C=16.67$ g/L, (b) $C=10$ g/L, (c) $C=3.33$ g/L

Şekil 5.7 incelendiğinde en az BuP akısının 3.33 g/L katalizör derişiminde, en yüksek BuP akısının 16.67 g/L katalizör derişiminde olduğu görölmektedir. BuP akısının katalizör derişimi arttıkça artmasının nedeni katalizör derişiminin artması ile reaksiyon hızının artması ve böylece elde edilen dönüşüm miktarının artmasıyla da ortamda daha fazla BuP bulunmasıdır.

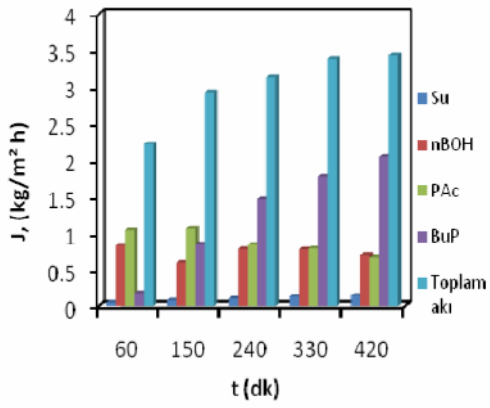
5.2.3 M=1:1 ve M=2:1 Başlangıç Reaktan Oranlarında Farklı Sıcaklıklarda (T) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Toplam ve Kısmi Akıların Karşılaştırılması

Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, M=1:1 ve 2:1 başlangıç reaktan oranlarında T=50, 60 ve 70°C sıcaklıklarda ve C=16.67 g/L katalizör derişiminde PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8-10' da M=1:1 ve 2:1 başlangıç reaktan oranlarında ve farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen toplam ve kısmi akıların zamanla değışimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.

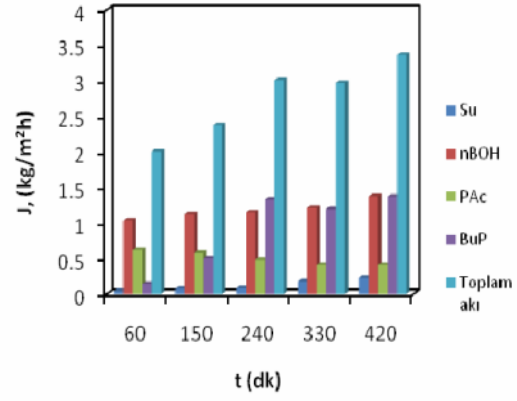


Şekil 5.8 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin toplam ve kısmi akılarının reaksiyon zamanıyla değışimi: (T=50°C' de, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1

Şekillerde görüldüğü gibi BuP kısmi akısı sıcaklık arttıkça artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla hem reaksiyon hızı, hem de PDMS membranın çapraz bağ zincirlerinin genişlemesi ve daha fazla şişmesi geçirgenliği artmıştır. Reaksiyon hızının artması ile beslemede üretilen BuP derişimi de artmaktadır. Besleme BuP derişimi ve sıcaklığın artışının pervaporasyonda akıyı arttırıcı etkisi vardır. Böylece 70°C' de daha yüksek akılar elde edilmektedir.



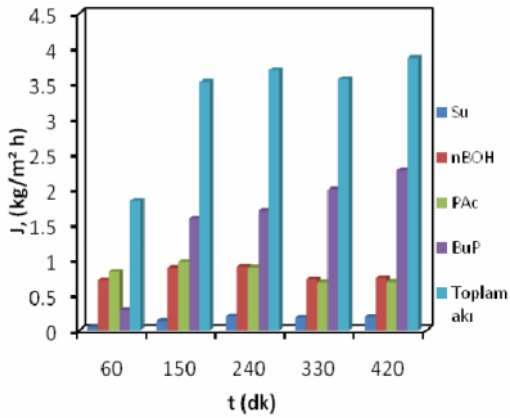
(a)



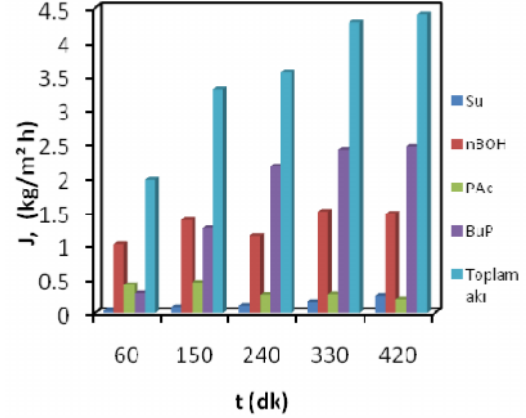
(b)

Şekil 5.9 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin toplam ve kısmi akılarının reaksiyon zamanıyla değişimi: ($T=60^{\circ}\text{C}$ ' de, $C=16.67\text{ g/L}$) (a) $M=1:1$, (b) $M=2:1$

BuP akısı üç sıcaklıkta da deney süresi sonunda diğer bileşenlerden daha yüksek değere ulaşmıştır. Bunun nedeni PDMS membranın BuP' ı diğer bileşenlere göre daha çok seçmesidir. Ancak şekillerde $M=2:1$ reaktan oranı ile yapılan deneylerde elde edilen nBOH akılarının, $M=1:1$ reaktan oranında yapılan deneylerden elde edilen nBOH akılarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise çalışılan besleme bileşenine bağlı olarak ortamda bulunan nBOH miktarının fazla olmasıdır.



(a)



(b)

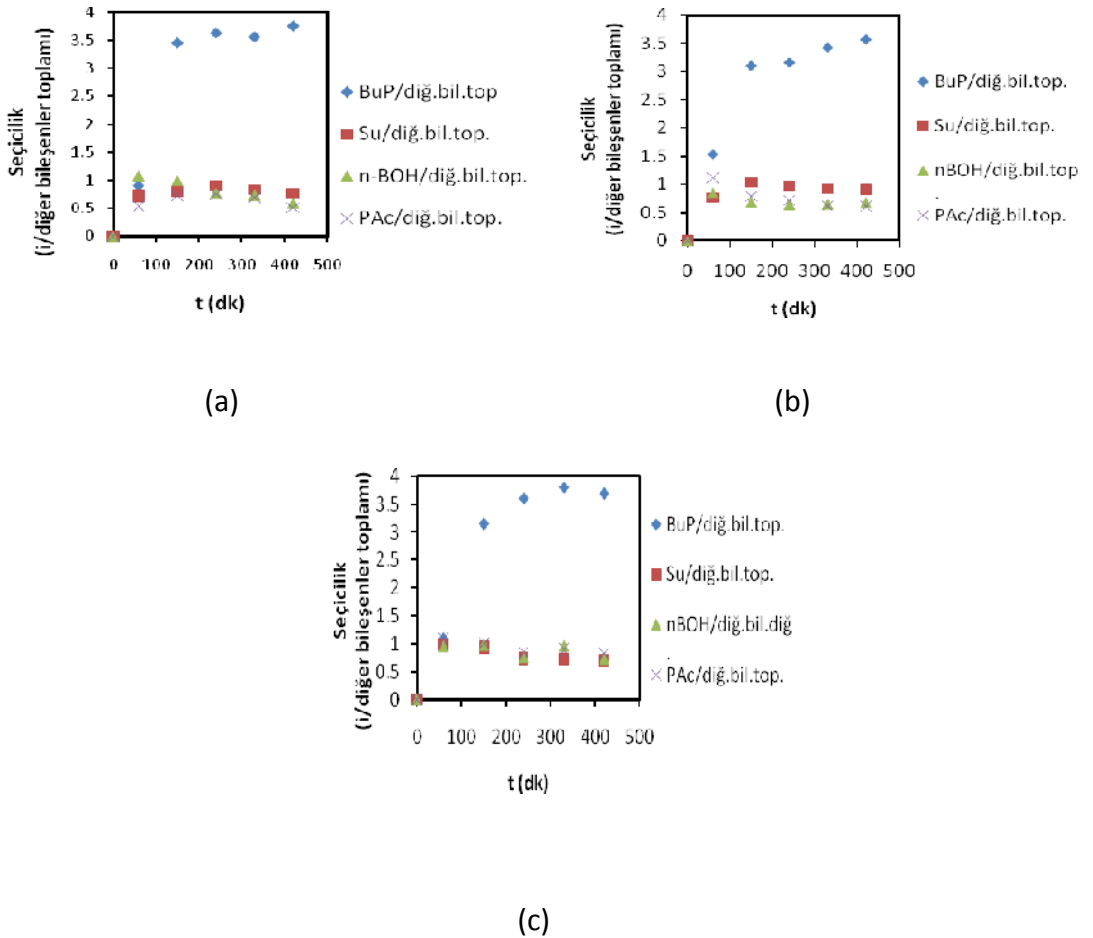
Şekil 5.10 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, bileşenlerin toplam ve kısmi akılarının reaksiyon zamanıyla değişimi: ($T=70^{\circ}\text{C}$ ' de, $C=16.67\text{ g/L}$) (a) $M=1:1$, (b) $M=2:1$

5.3 PDMS Membranda Her Bir Bileşenin, Diğer Bileşenlerin Toplamına Karşı Seçiciliklerinin Karşılaştırılması

Bu bölümde PVMR' de farklı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen PAc ile nBOH' in esterleşme reaksiyonunda elde edilen PDMS membranın seçicilik grafikleri verilmiştir. Her bir bileşenin diğer bileşenler toplamına karşı seçicilik grafikleri çizilmesi ile PDMS' in tüm bileşikler arasında en çok hangi bileşeni seçici olarak geçirdiği saptanmıştır.

5.3.1 Farklı Başlangıç Reaktan Oranlarında (M) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması

Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, $T=60^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $C=16.67$ g/L katalizör derişiminde, $M=1:1$, $1.5:1$ ve $2:1$ başlangıç reaktan oranlarında PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir.

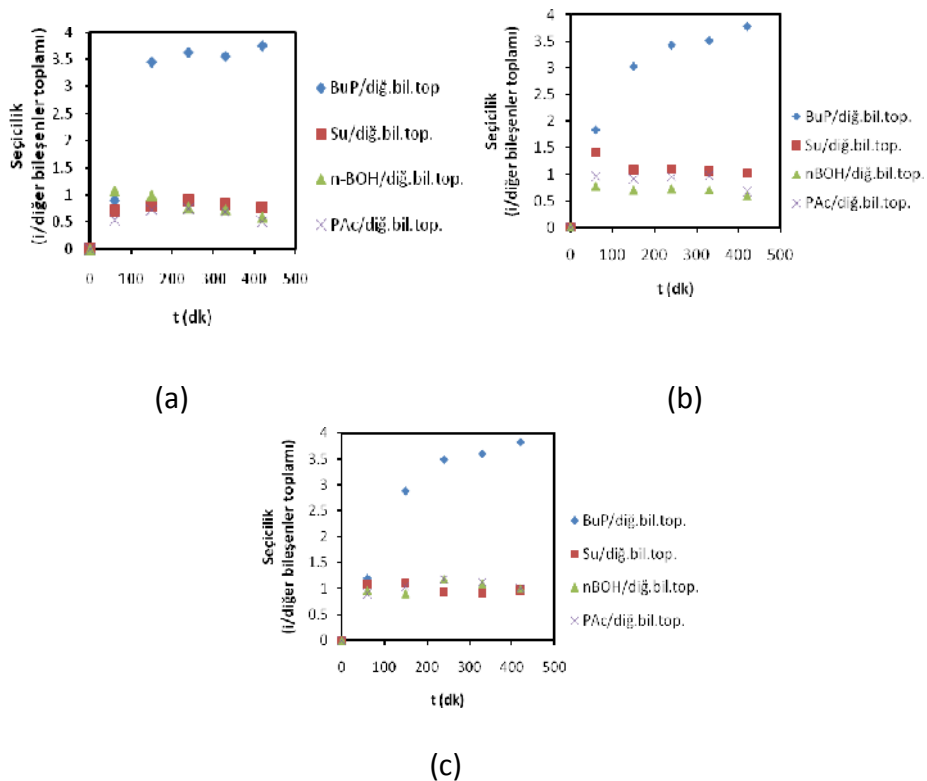


Şekil 5.11 Farklı başlangıç reaktan oranlarında PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenlerin toplamına karşı seçiciliğinin, reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: ($T=60^{\circ}\text{C}$, $C=16.67$ g/L) (a) $M=1:1$, (b) $M=1.5:1$, (c) $M=2:1$

Şekil 5.11' de farklı reaktan oranlarında PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen seçiciliklerin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi PDMS membran en çok BuP' ı geçirmektedir. Bunun nedeni PDMS' nin diğer bileşikler arasında BuP' a daha çok ilgi duymasındır. BuP' in çözünürlük parametresinin, PDMS' nin çözünürlük parametresine en yakın değerde olması bu ilginin bir göstergesidir. Ayrıca M oranının artışı seçiciliği çok fazla etkilememiştir. Çünkü PDMS membran en çok BuP' ı seçmektedir.

5.3.2 Farklı Katalizör Derişimlerinde (C) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması

Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, T=60°C sıcaklıkta ve M=1:1 başlangıç reaktan oranında, C=3.33, 10, 16.67 g/L katalizör derişimlerinde PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.12' de farklı katalizör derişimlerinde PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen seçiciliklerin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.

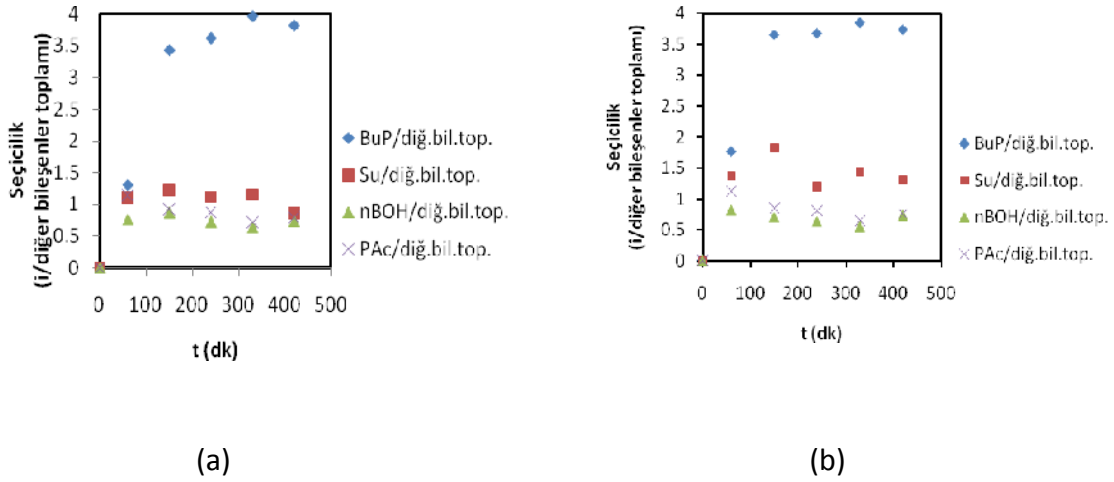


Şekil 5.12 Farklı katalizör derişimlerinde PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, M=1:1) (a) C=16.67 g/L, (b) C=10 g/L, (c) C=3.33 g/L

Şekiller incelendiğinde BuP' in seçiciliğinin katalizör miktarının artması ile bir miktar düştüğü görülür. Bunun sebebi katalizör derişiminin artması ile dönüşüm artması ve böylece elde edilen akının artmasıyla ters orantılı olarak seçiciliğın azalmasıdır.

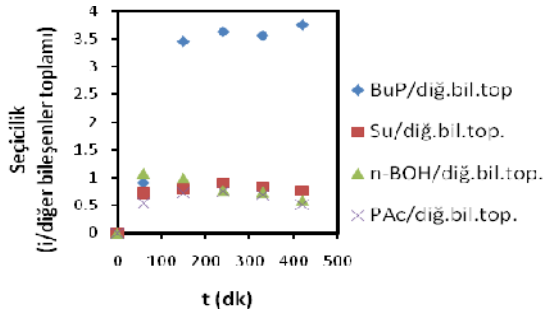
5.3.3 M=1:1 ve M=2:1 Reaktan Oranlarında Farklı Sıcaklıklarda (T) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması

Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, M=1:1 ve M=2:1 başlangıç reaktan oranlarında ve C= 16.67 g/L katalizör derişimlerinde, T=50, 60, 70°C sıcaklıklarda, PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.13-15' de farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde her bir bileşenin, diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliklerin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.

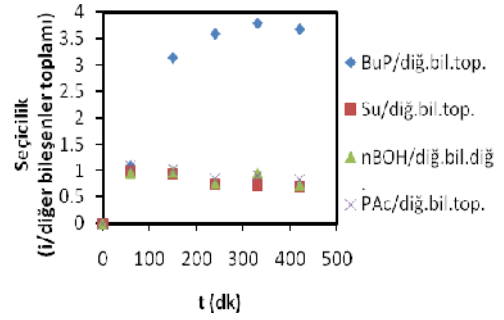


Şekil 5.13 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=50°C, C=16.67 g/L) (a) M=1:1, (b) M=2:1

Şekil 5.13 incelendiğinde, 50°C' de M=2:1 başlangıç reaktan oranında su seçiciliklerinin BuP' in ardından ikinci sırada geldiği görülmektedir. Bunun nedeni 50°C' de sıcaklık düşük olmasından dolayı üretim düşüktür ve BuP ortamda az miktardadır. Dolayısıyla diğer bileşenler membrandan geçişte kendilerine daha çok yer bulabilmektedirler. Su da küçük boyutlu olmasının avantajı ile membrandan geçerken kendine daha fazla yer bulabilmektedir.



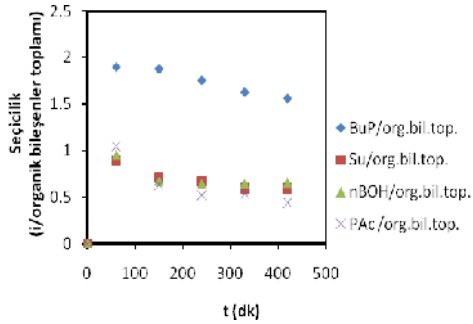
(a)



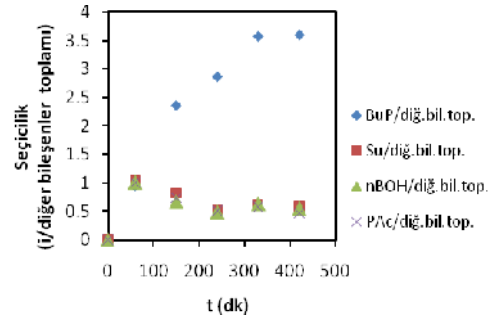
(b)

Şekil 5.14 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, C=16.67 g/L)
(a) M=1:1, (b) M=2:1

Şekillerde BuP' in seçiciliğinde sıcaklığın artmasıyla bir miktar düşüş olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artması ile dönüşüm artmakta ve oluşan BuP artmaktadır. Böylece akının artması ile seçicilik azalmaktadır. M oranının artması da seçiciliği bir miktar azaltmıştır. Çünkü M oranının artması ile akı artmakta, akının artması ile yine seçicilik azalmaktadır.



(a)



(b)

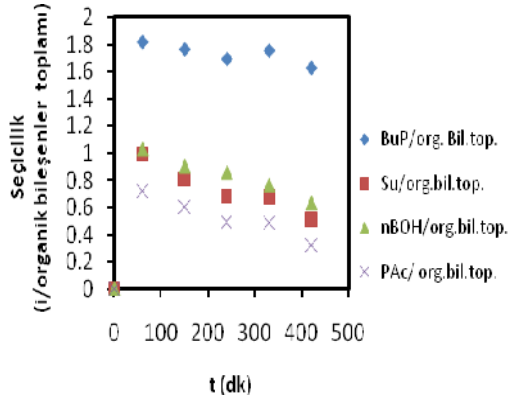
Şekil 5.15 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, diğer bileşenler toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=70°C, C=16.67 g/L)
(a) M=1:1, (b) M=2:1

5.4 PDMS Membranın Her Bir Bileşenin, Organik Bileşenler (n-Butanol+Propiyonik Asit+ Butil Propiyonat) Toplamına Karşı Seçiciliklerinin Karşılaştırılması

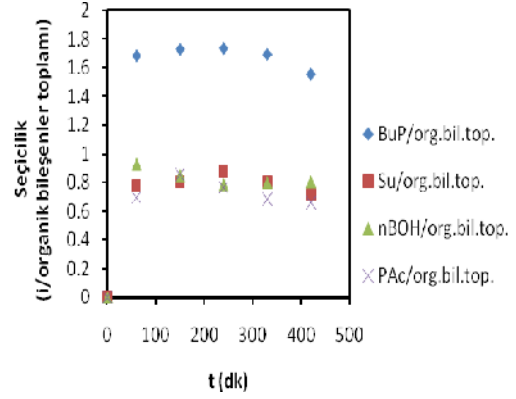
PDMS membran hidrofobik ve dolayısı ile organofilik bir membrandır. Bu nedenle PDMS' nin organik bileşenlere karşı olan seçiciliklerini birlikte karşılaştırabilmek için ayrıca her bir bileşenin organik bileşenlerin toplamına karşı olan seçiciliklerinin grafikleri verilmiştir.

5.4.1 Farklı Başlangıç Reaktan Oranlarında (M) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması

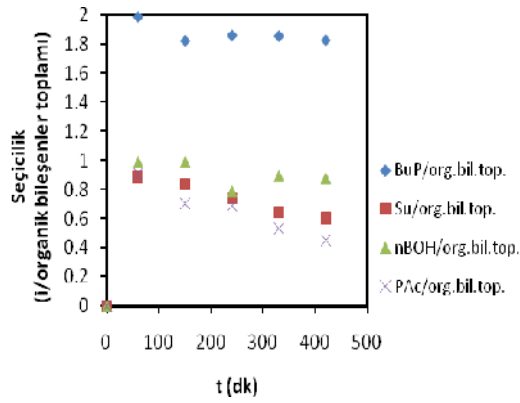
Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, T=60°C sıcaklıkta ve C=16.67 g/L katalizör derişiminde, M=1:1, 1.5:1 ve 2:1 başlangıç reaktan oranlarında PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.16' da farklı reaktan oranlarında PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen her bir bileşenin organik bileşenler toplamına karşı seçicilik grafiklerinin zamanla değışimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir. PDMS, reaksiyon zamanına bağılı olarak en çok BuP' ı geçirmiştir. Bu daha önce de açıklandığı gibi PDMS membranın organofilik bir membran olmasından ve en çok BuP' ı seçici olarak geçirmesinden kaynaklanmaktadır.



(a)



(b)

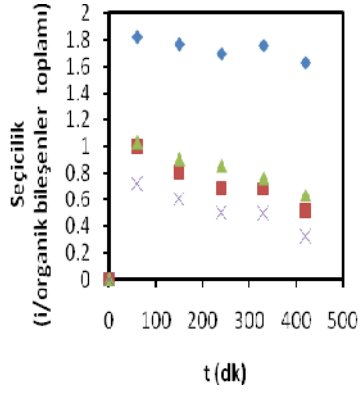


(c)

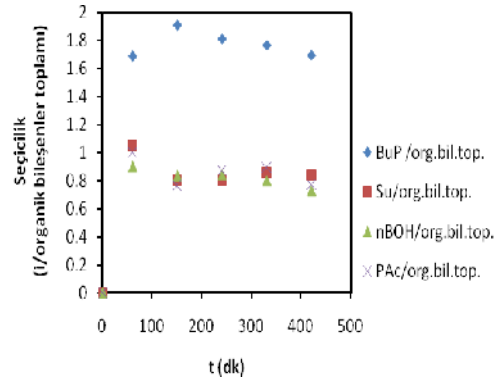
Şekil 5.16 Farklı başlangıç reaktan oranlarında PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, C=16.67 g/L)
(a) M=1:1 (b) M=1.5:1, (c) M=2:1

5.4.2 Farklı Katalizör Derişimi (C) ile Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması

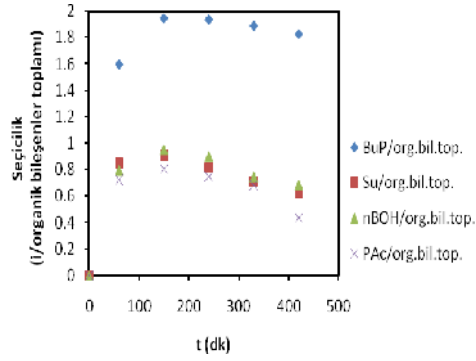
Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, T=60°C sıcaklıkta ve M=1:1 başlangıç reaktan oranında, C=3.33, 10, 16.67 g/L katalizör derişimlerinde PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.17' de farklı katalizör derişimlerinde PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde elde edilen her bir bileşenin organik bileşenler toplamına karşı seçiciliklerin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.



(a)



(b)



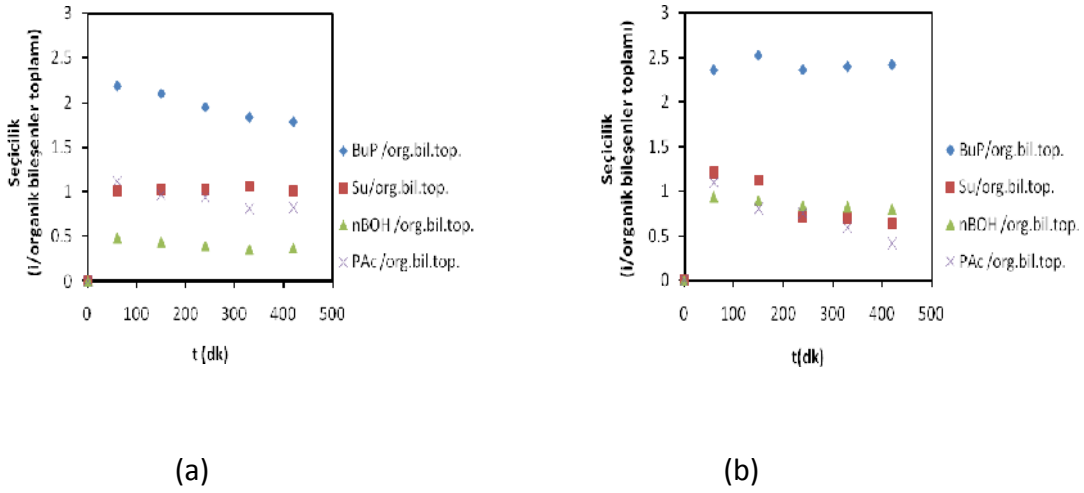
(c)

Şekil 5.17 Farklı katalizör derişimlerinde PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değışim grafiğı: (T=60°C, M=1:1)
(a) C=16.67 g/L, (b) C=10 g/L, (c) C=3.33 g/L

BuP' ın seçiciliğı katalizör miktarının artması ile bir miktar düşüş göstermiştir. Bunun sebebi katalizör derişiminin artması ile dönüşümün artması ve böylece elde edilen akının artmasıyla ters orantılı olarak da seçiciliğın azalmasıdır.

5.4.3 M=1:1 ve M=2:1 Reaktan Oranlarında Farklı Sıcaklıklarda (T) Yapılan Deneylerde Elde Edilen Seçiciliklerin Karşılaştırılması

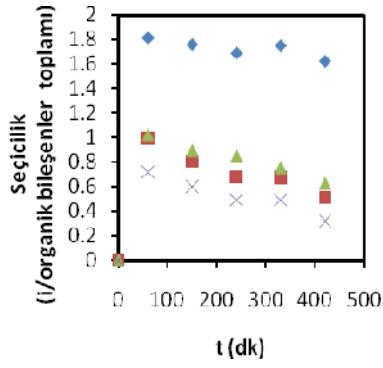
Amberlite IR-120 katalizörü varlığında, M=1:1 ve M=2:1 başlangıç reaktan oranlarında ve C= 16.67 g/L katalizör derişimlerinde, T=50, 60, 70°C sıcaklıklarda, PVMR ve SBR deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.18-20' de farklı sıcaklıklarda PVMR ve SBR' de yapılan deneylerde her bir bileşenin, organik bileşenler toplamına karşı seçiciliklerin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması verilmiştir.



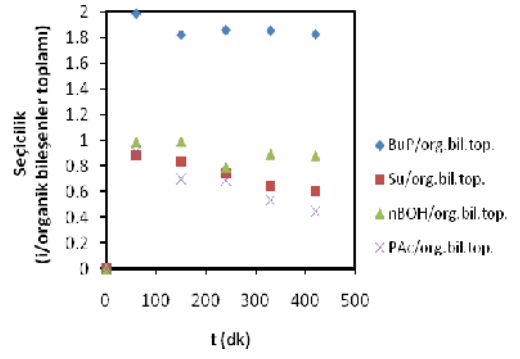
Şekil 5.18 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=50°C, C=16.67 g/L)

(a) M=1:1, (b) M=2:1

Şekiller incelendiğinde butil propiyonatın seçiciliğinde sıcaklığın artmasıyla bir miktar düşüş olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artması ile dönüşüm artmakta ve oluşan ürün artmaktadır. Böylece akının artması ile seçicilik azalmaktadır.



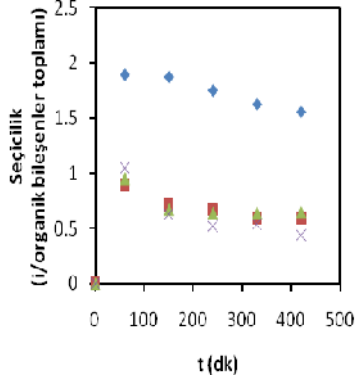
(a)



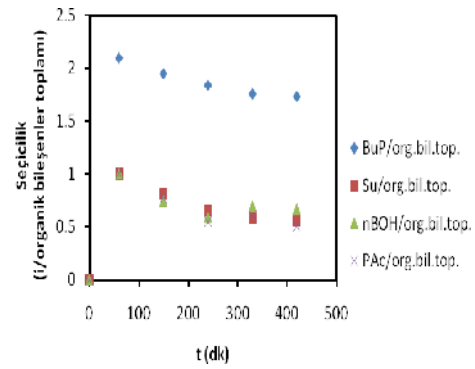
(b)

Şekil 5.19 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=60°C, C=16.67 g/L)

(a) M=1:1, (b) M=2:1



(a)



(b)

Şekil 5.20 PVMR' de gerçekleştirilen reaksiyonda, her bir bileşenin, organik bileşenler (n-butanol+propiyonik asit+ butil propiyonat) toplamına karşı seçiciliğinin reaksiyon zamanıyla değişim grafiği: (T=70°C, C=16.67 g/L)

(a) M=1:1, (b) M=2:1

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan çalışmada n-butanol (nBOH) ile propiyonik asitin (PAC), butil propiyonat (BuP) ve su oluşturmak üzere girdiği esterleşme reaksiyonu farklı çalışma şartları altında pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) ve membransız kesikli reaktör sisteminde (SBR) gerçekleştirilmiş, böylece membranlı ve membransız elde edilen dönüşümler karşılaştırılarak PVMR' nin etkinliği ortaya konulmuştur.

Reaksiyonlar, sıcaklık etkisini incelemek amacıyla $T=50, 60$ ve 70°C ' de, başlangıç reaktan oranlarının etkisini incelemek amacıyla $M=1:1, 1.5:1$ ve $2:1$ reaktan oranlarında ve katalizör derişiminin etkisini incelemek amacıyla $C=3.33, 10$ ve 16.67 g/L katalizör derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Oluşan BuP' ı uzaklaştırmak için laboratuvarımızda hazırlanan PDMS membran kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda membranın yapısı bozulduğu için $50-70^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralıklarında çalışılmıştır. Katalizör olarak ise Amberlite IR-120 katalizörü seçilmiştir. Bunun nedeni kaynaklarda Amberlite IR-120 katalizörü ile yapılan PVMR çalışmasının bulunmaması, oldukça iyi dönüşüm sağlaması ve aynı zamanda ucuz ve temin edilmesi kolay olmasıdır.

Yapılan deneylerde PVMR ile SBR dönüşümleri reaksiyonun ilk saatlerinde birbirine çok yakın çıkmıştır. Çünkü PDMS membran esterlere karşı seçicidir. Bu reaksiyon sisteminde de en çok ürün olan BuP' ı geçirecek ve böylece dengeyi ürünler yönüne kaydıracaktır. Ancak BuP eldesine yönelik esterleşme reaksiyonu yavaş gerçekleştiği için PDMS membran reaksiyonun ilk saatlerinde ortamda yeterince BuP bulamamış ve dengeyi ürünler yönüne kaydıramamıştır. Ayrıca organofilik bir membran olarak PDMS organik reaktanları da az bir miktarda geçirmektedir. Bu da dengenin BuP yokluğunda

ürünler lehine fazla değişmemesinin nedenlerinden bir tanesidir. Ancak ortamda yeterince BuP oluşmaya başlamasıyla, PVMR dönüşümlerinin SBR dönüşümlerini geçmeye başlamıştır. Yapılan deneylerin sonunda PVMR' de elde edilen dönüşüm miktarının, SBR' de elde edilen dönüşüm miktarını %12- %14 arasında geçtiği görülmüştür. PVMR' de elde edilen dönüşümlerin SBR' de elde edilen dönüşümlerden daha yüksektir. Bu durum membranın sürekli olarak oluşan BuP' ı geçirerek dengeyi ürünler yönüne kaydırması sonucunda gerçekleşmiştir. Ayrıca başlangıç reaktan (M) oranının artmasıyla dönüşüm miktarının artması, reaktanlardan birinin fazla kullanılmasının reaktan moleküllerinin temas olasılığını arttırarak reaksiyon hızını arttırmasıyla açıklanabilir. Le Chatelier prensibine göre de reaktanlardan birinin fazla kullanılması dengeyi ürünler yönüne kaydıracığından dolayı dönüşümü arttırmıştır. Sıcaklığın (T) artması ile reaksiyon hızının artması dönüşümleri arttırmıştır. Ayrıca sıcaklık arttıkça PDMS membranın daha fazla bileşen çözerek şişmesi, çarpaz bağ zincirlerinin gevşemesi ve bileşenlerin difüzyon hızlarının artması sonucu bileşenlerin akıları zamanla artmaktadır. Ancak şekillerde de görüldüğü gibi suyun akısı diğer bileşenlere göre oldukça düşüktür. Bunun nedeni ise PDMS membranın hidrofobik olmasıdır. Membranın seçici olarak geçirdiği BuP akısının artmasına bağlı olarak denge sağa kaydığından dönüşüm de artmıştır. Katalizör derişiminin (C) artması reaksiyon hızının artmasını sağlamıştır. Reaksiyon hızının artması ile üretilen BuP derişiminin artması sonucu dönüşümün yine arttığı görülmüştür. Sonuç olarak en yüksek dönüşüm 70°C de M=2:1 reaktan oranında ve C=16.67 g/L katalizör derişiminde PVMR sisteminde gerçekleşmiştir.

Yapılan kaynak araştırmasında aynı şartlarda H₂SO₄ katalizörü ile yapılan deneylerde daha yüksek dönüşüm elde edildiği görülmüştür [20]. Ancak katı olduğu için Amberlite IR-120' nin H₂SO₄' e göre ortamdaki daha kolay ayrılabilme avantajı vardır. Bu da ekonomi açısından göz önünde bulundurulmalıdır.

Kullanılan S/V (membran alanı/hacim) oranı kesikli bir PVMR sisteminde performansı etkileyen çok önemli bir orandır. Yapılan çalışmada S/V oranı 0.1325cm⁻¹ dir. Kullanılan membran alanı arttırılması ile dönüşüm arttırılabilir. Bu nedenle yapılan çalışmada kullanılan delikli levha yerine membran deformasyonunu en aza indirecek farklı levhalar kullanılması önerilebilir.

Membran kalınlığı pervaporasyonu etkileyen önemli bir parametredir. Yapılan çalışmada membran kalınlığı 200 µm olarak seçilmiştir. Daha ince membran kalınlığında çalışmak dönüşümü arttırabilirdi. Ancak daha düşük PDMS kalınlıklarında yapılan çalışmalarda membran deformasyon olabileceğinden kalınlık 200 µm olarak seçilmiştir.

Yapılan çalışma için modelleme çalışması yapılarak bir model önerilebilir ve önerilen modelde hesaplanan dönüşümler ile deneysel çalışmalarda elde edilen dönüşümler karşılaştırılabilir.

Yapılan çalışmada nBOH ve PAC' ın esterleşme reaksiyonu, çalışılan şartlarda, PDMS membran ve Amberlite IR-120 katalizörü ile PVMR' de, SBR' ye göre daha yüksek dönüşümler elde edilmiş, oluşan ürünün ortamdan uzaklaşması ile reaksiyon ve ayırma işlemleri bir arada gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak esterleşme reaksiyonlarının PVMR' de gerçekleştirilmesi ile yüksek maliyetli olan ayırma ve reaksiyon prosesleri tek bir ünite de gerçekleştirilmesi ile daha verimli ve ucuz bir tasarım gerçekleştirilmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

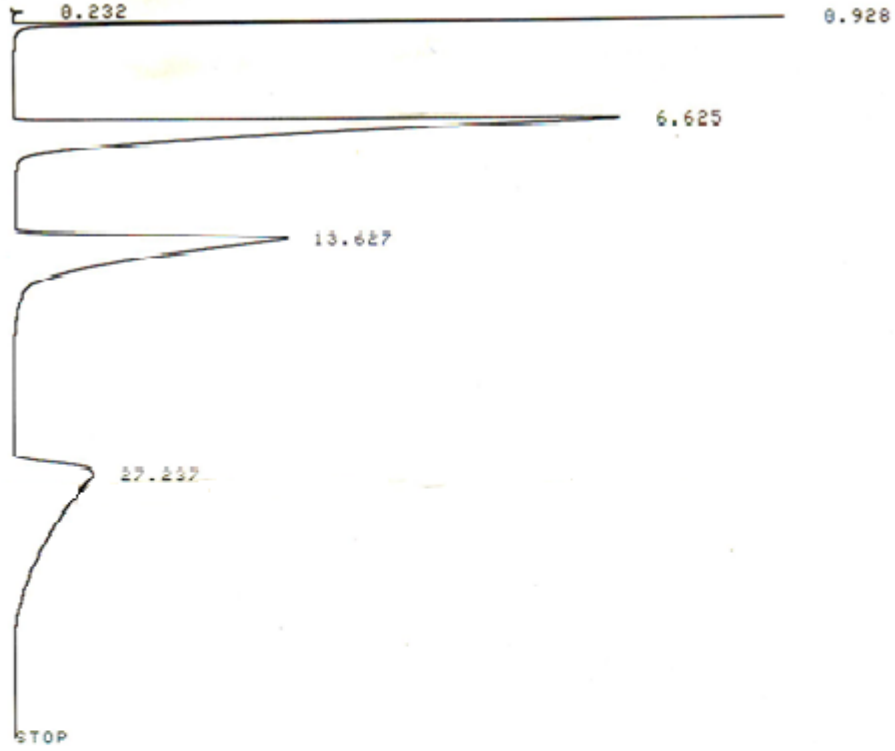
- [1] Hart, H., Hart, D.J. ve Craine, L.E., (1998), Organik Kimya, 9.baskı, (Çev. Ed. Tahsin Uyar), Palme Yayıncılık, Ankara.
- [2] Zhu, Y ve Chen, H., (1998), "Pervaporation Separation and Pervaporation-Esterification Coupling Using Crosslinked PVA Composite Catalytic Membranes on Porous Ceramic Plate", Journal of Membrane Science, 138:123-134.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Shah, T.N. ve Ritchie, S.M.C. (2005), "Esterification Catalysis Using Functionalized Membranes", Applied Catalysis A: General, 296:12-20.
- [6] Altiokka, M.R. ve Çitak, A., (2003), "Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in the Presence of Amberlite Catalyst", Applied Catalysis, 239:141-148.
- [7] Sanz, M. T. ve Gmehling, J.,(2006), "Esterification of Acetic Acid with Isopropanol Coupled with Pervaporation Part I: Kinetics and Pervaporation Studies, Part II: Study of a Pervaporation Reactor", Chemical Engineering Journal, 123, 1-14.
- [8] Liu, Q., Zhang, Z. ve Chen, H.,(2001), "Study on the Coupling of Esterification with Pervaporation", Journal of Membrane Science, 182, 173-181.
- [9] Liu, W.T. ve Tan, C.S., (2001), "Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n-Butanol", Ind. Eng. Chem. Res., 40:3281-3286.

- [10] Butil Propiyonatın Kullanım Alanları, <http://www.eastman.com/products/producthome.asp?product=71016865&ListPath=%2FProducts%2Fchemicals.htm&SelectorUrl=&s SelectorType>, 10 Aralık 2011.
- [11] Butil Propiyonat ve Özellikleri, www.answers.com/topic/butyl-propionate, 10 Aralık 2011.
- [12] 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.
- [13] Coterillo, C. C., Mendia, A.U. ve Uribe O.I., (2008), "Pervaporation and Gas Separation Using Microporous Membranes", Membrane Science and Technology, Volume 13, Chapter 7.
- [14] Afyon, M. O., (2008), Dehidrojenasyon Reaksiyonunun Yürütüldüğü Membran Reaktör Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [15] Nair, K.R., Harold, P., (2007), "Pd encapsulated and nanopore hollow fiber membranes: Synthesis and permeation studies", Journal of Membrane Science, 290:182-195.
- [16] Baker, R. W., (2004), Membrane Technology and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, Membrane Technology on Research Inc., California, 15, 16:128-133, 303:309-317.
- [17] Kılıçarslan, S., (2008), Akışkan Yataklı Membran Reaktörlerde İzobütan Dehidrojenasyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [18] Pereira, S.M., Silva, M.T.M., Pinho, S.P.,Rodrigues, A.E., (2010), " Batch And Continuous Studies For Ethyl Lactate Synthesis in a Pervaporation Membrane Reactor", Journal of Membrane Science, 316:43-55.
- [19] Le Chatelier's Prensibinin Tanımı, <http://www.Engin.Umich.Edu/~Cre/Web Mod/Membrane/Index.Htm>, 20 Mayıs 2011.
- [20] Hasanoğlu, A. (2008), Etil Asetat Üretimine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Değişik Katalizörler Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] Wu, S., (1998), Development of Zeolite Containing Catalytic Membranes as Interphase Contactors, Doktora Tezi, Faculty of Science and Engineering, Laval University, Qubec.

- [22] Coranos, J. Ve Santamaria, J., (1999), "Catalytic Reactors Based on Porous Ceramic Membranes", *Catalysis Today*, 51:377-389.
- [23] Vankelecom, I.F.J. ve Jacobs, A., (2000)., "Dense Organic Catalytic Membranes for Fine Chemical Synthesis", *Catalysis Today*, 56:147-157 .
- [24] Huang, R.Y.M., (1991), "Pervaporation Membrane Separation Processes", Elsevier Pub., New York.
- [25] Feng, X. ve Huang, R.Y.M., (1997), "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 36:1048-1066.
- [26] Mulder, M.H.V. ve Smolders, C.A., (1991),Mass transport phenomena in pervaporation processes, *Sep. Sci. Technol.*, 26(1) 85–95.
- [27] Yuzhong, Z., Keda,Z. and Jiping,X., (1993), "Preferential sorption of modified PVA membrane in pervaporation", *J. Membr. Sci.*, 80 297–308.
- [28] Yıldırım, E.A., (2001), Benzen/Sikloheksan ve Toluen/Alkan Karışımlarının Pervaporasyon ile Ayrılması, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Huang, R.Y.M. ve Rhim, J.W. (1991), "Seperation Characteristics of Pervaporation Membrane Separation Processes", *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier.
- [30] Korkmaz, S.,Dinçer, S., "Production of Butyl Propionate and Isobutyl Acetate by a pervaporation Membrane Reactor",VII. International Paint and Auxiliary Materials Industry Congress, İstanbul, 10-12 April, 2008.
- [31] Koops, G.H. ve Smolders, C.A. (1991), "Estimation and Evalution of Polymeric Materials for Pervaporation Membranes", *Pervaporation Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam.
- [32] Kujawski, W.,(2000), "Pervaporative removal of organics from water using hydrophobic membranes: binary mixtures", *Sep. Sci. Technol.* 35:89–108.
- [33] Zhu, Y., Minet, R.G. ve Tsotsis, T.T., (1996), "A Continuous Pervaporation Membrane Reactor for the Study of Esterification Reactions Using a Composite Polymeric/Ceramic Membranes", *Chemical Engineering Science*, 51:4103-4113.
- [34] Kropiczka, R. ve Koszorz, Z., (1999), "Activity-Based Model of the Hybrid Process of an Esterification Reaction Coupled with Pervaporation", *Seperation and Purification Technology*, 16:55-59.
- [35] Peters, T.A., Fontalvo, J.,Vorstman, M.AG. ve Keurentjes, J.T.F., (2004), "Design Directions for Composite Catalytic Hollow Fibre Membranes for Condensation Reactions",*Chemical Engineering Research and Design*, 82 (A2):1-9.

- [36] Benedict, D.J., Parulekar, S.J. ve Tsai, S.P., (2006), "Pervaporation-Assisted Esterification of Lactic Acid and Succinic Acids with Downstream Ester Recovery", *Journal of Membrane Science*, 281:435-445.
- [37] Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S., Özkan, S. ve Dinçer, S. (2005), "Pervaporation Separation of Ethyl-Ethanol Binary Mixtures Using PDMS Membranes", *Chemical Engineering and Processing*, 44:375-381.
- [38] 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 Polidimethylsiloxane Membrane", *Applied Catalysis A*, 366:102-107.
- [39] Ameri, E., Moheb, A. ve Roodpeyma, S., (2010), "Vapor-Permeation-Aided Esterification of Isopropanol/Propionic Acid Using NaA and Pervap 2201 Membranes", *Chemical Engineering Journal*, 162:355-363.
- [40] Delgado, P., Sanz, M.T. ve Beltrán, S., (2009), "Pervaporation of the Quaternary Mixture Present During the Esterification of Lactic Acid with Ethanol", *Journal of Membrane Science*, 332:113-120.
- [41] Wasewar, K., Patidar, S. ve Agarwal, V.K., (2008), "Esterification of Lactic Acid with Ethanol in Pervaporation Reactor: Modeling and Performance Study", *Desalination*, 243:305-313.
- [42] Özmetin, C., Aydın, Ö., Kocakerim, M.M., Korkmaz, M. ve Özmetin, E., (2008), "An Empirical Kinetic Model for Calcium Removal from Calcium Impurity-Containing Saturated Boric Acid Solution by Ion Exchange Technology Using Amberlite IR-120 Resin", *Chemical Engineering Journal*, 148:420-424.
- [43] Dinçer, S. (Yürütücü), Korkmaz, S., Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Özkan, S., (2010,) 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, Bitirme Raporu, 22 s.

**BİR PROPİYONİK ASİT, N-BUTANOL, BUTİL PROPİYONAT, SU KARIŞIMININ
GAZ KROMOTOGRAF (GC) ANALİZİNDEN ELDE EDİLEN GAZ
KROMATOGRAM ÖRNEĞİ**



PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.928	103285			5.9821	
2	6.625	668175			38.6995	
3	13.627	530762			30.7408	
4	27.237	424351			24.5777	
TOTAL		1726573			100	

Şekil Ek A.1 Bir propiyonik asit, n-butanol, butil propiyonat, su karışımının gaz kromatograf (GC) analizinden elde edilen gaz kromatogram örneği (T=70°C, M=1:1, C=16.67 g/L)

**GAZ KROMOTOGRAFINDAN (GC) ELDE EDİLEN SONUÇLARIN
KALİBRASYONU İÇİN YAPILAN EXCEL HESAPLAMASI**

tezyüksek lisans dönüşüm2003 02.06.11

Giriş Ekle Sayfa Düzeni Formüller Veri Gözden Geçir Görünüm

Kes Kopyala Yapıştır Biçim Boyacısı Pano

Calibri 11 Yazı Tipi

Hizalama

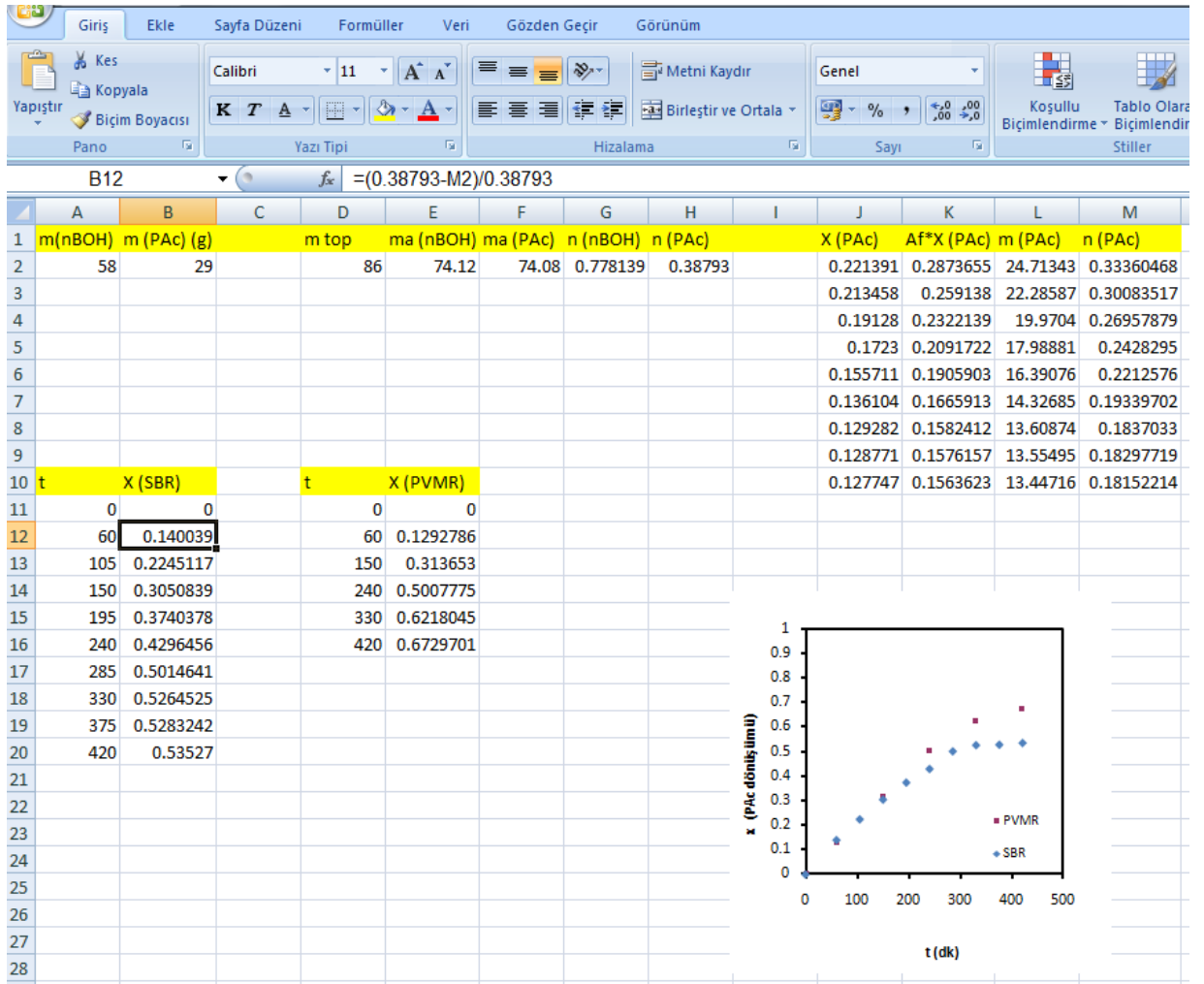
Metni Kaydır Birleştir ve Ortala Genel Sayı

C4 =B4*1.198

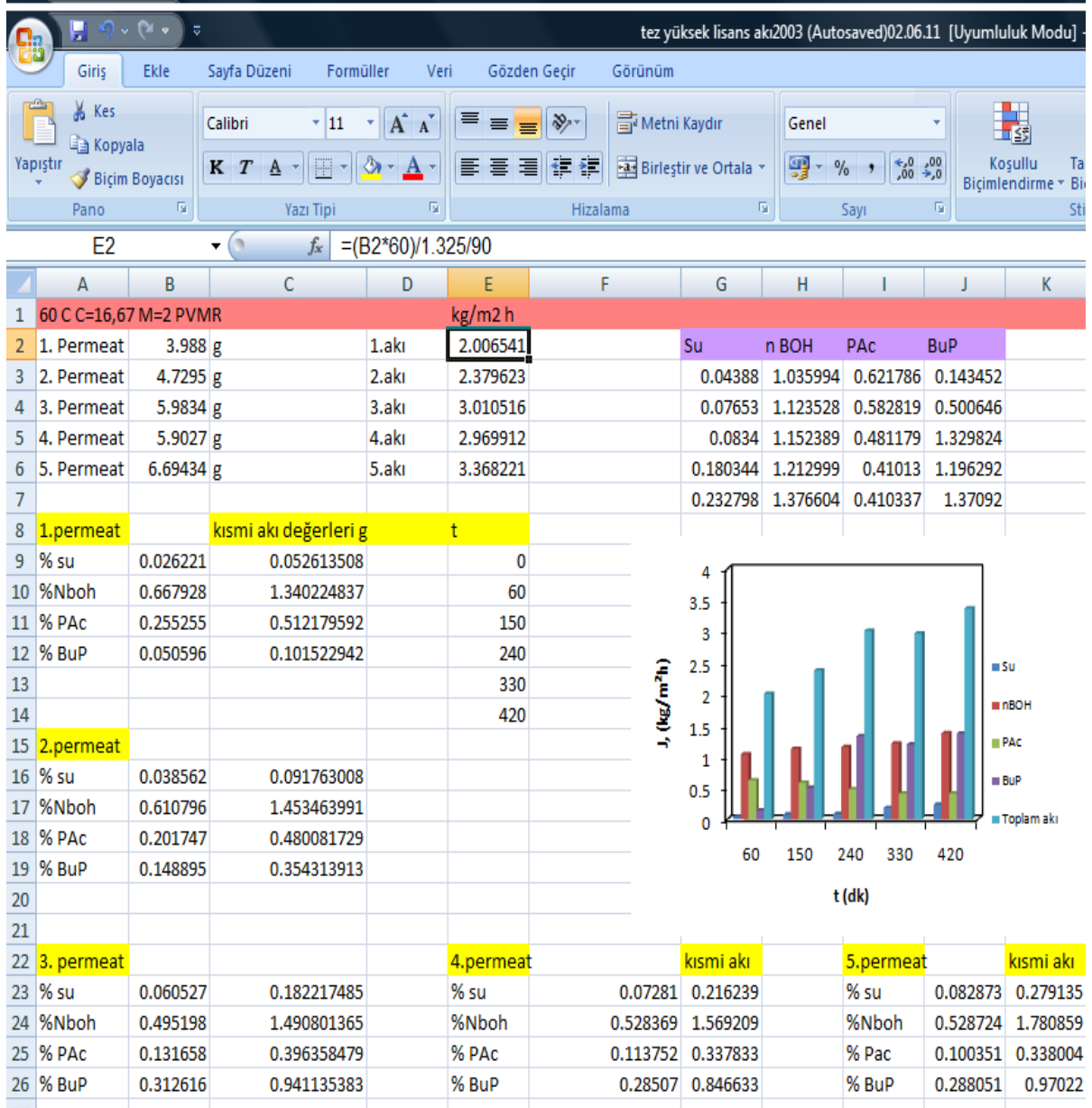
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	m (nBOH)(g)	m (Pac)(g)	m top	Ma (nBOH)	Ma(PAc)	n (nBOH)	n (Pac)		
2	58	29	86	74.12	74.08	0.77813876	0.38793		
3	permeat	%(Pac)	AF (Pac)		m Akı (Pac) g	n (Pac)			
4		0.255255	0.305795		1.219512414	0.0164621			
5		0.201747	0.241693		1.143086599	0.01543043			
6		0.131658	0.161149		0.964221272	0.01301595			
7		0.113752	0.139232		0.821847371	0.01109405			
8		0.100351	0.12283		0.822263265	0.01109967			
9	besleme	%(Pac)	AF (Pac)	m besleme	m besleme(PAc)	n (Pac)			
10		0.241055	0.288784	82 g	23.80315797	0.32131693			
11		0.199625	0.239151	78 g	18.58105787	0.25082422			
12		0.15246	0.186611	72 g	13.3823638	0.18064746			
13		0.124724	0.152662	66 g	10.0466833	0.13561937			
14		0.118521	0.14507	59 g	8.575877516	0.11576509			
15	1.akı	3.988 g					t	x	
16	2.akı	4.7295 g				n top.(Pac)	0	0	
17	3.akı	5.9834 g				0.33777903	60	0.129279	
18	4.akı	5.9027 g				0.26625465	150	0.313653	
19	5.akı	6.69434 g				0.19366341	240	0.500778	
20						0.14671343	330	0.621804	
21						0.12686475	420	0.67297	

Şekil Ek B.1 Gaz kromatografından (GC) elde edilen sonuçların kalibrasyonu için yapılan excel hesaplaması (T=60°C, M=2:1, C=16.67g/L, PVMR)

EXCEL' DE YAPILAN DÖNÜŞÜM VE AKI HESAPLAMA ÖRNEKLERİ



Şekil Ek C.1 Excel' de yapılan dönüşüm hesaplama örneği (T=60°C, M=2:1, C=16.67g/L)



Şekil Ek C.2 Excel' de yapılan akı hesaplama örneği (T=60°C, M=2:1, C=16.67g/L)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ümmühan ÇİMENLER
Doğum Tarihi ve Yeri : 12.02.1986 / Ankara
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : elif.ummuhan.sengul@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya Mühendisliği	Gazi Üniversitesi	2009
Lise	Sayısal	Marmara Lisesi	2004