

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MEMBRAN REAKTÖRDE İZOPROPİL ASETAT
ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**

NAZLI YENİHAN YÜZER

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEMBRAN REAKTÖRDE İZOPROPİL ASETAT
ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Nazlı YENİHAN YÜZER

Prof. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Didem SALOĞLU DERTLİ
Jüri Üyesi, Yalova Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nurcan KAPUCU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi





Tezin Savunulduğu Tarih: 04.01.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüz kimya endüstrisinde oldukça dikkat çeken uygulamaların başında ayırma ve saflaştırmanın aynı anda gerçekleştirildiği hibrit prosesler gelmektedir. Pervaporasyon membran reaktör prosesleri de ayırma ile saflaştırma işleminin aynı anda gerçekleştirildiği maliyeti düşük, enerji verimli ve çevreci uygulamalardır. İzopropil asetat sentezinin membran reaktörde uygulaması Dünya çapında birkaç tane ile sınırlı, Türkiye’de ise ilktir. Alanındaki engin bilgi birikimi ve tecrübeleri ile beni bu konuda çalışmam için teşvik eden ve çalışmalarımın her anında sınırsız yardımları ve desteği ile her türlü çalışma imkanlarını sağlayan ve kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım çok saygıdeğer Tez Danışmanı Hocam Prof. Dr. Nilüfer Durmaz Hilmioğlu’na en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen; konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren sevgili Hocalarım Arş. Gör. Dr. Filiz Uğur Nigiz ve Dr. Öğr. Üyesi Derya Ünlü ’ye;

Tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne (Proje No: 2017/111);

Hayatımda akademik olarak ilerleme konusunda hırsı, başarıya olan inancı, azmi, çalışkanlığı ve daha sayamadığım birçok özelliği ile “*Rol Model*” olarak benimsediğim baba yarım sevgili Ağabeyim Doç. Dr. Bora Yenihan ’a;

Bana olan inancını hiçbir zaman kaybetmeyen, her düştüğümde beni çekip kaldıran, her zaman yapıcı konuşmalarıyla beni telkin eden varlığında hayat bulduğum canımdan öte annem Emine Yenihan ’a;

Yüksek lisans çalışmamı gerçekleştirirken heyecanımı hiç kaybettirmeyen, tüm kaptırımlarla baş edip her türlü korkularımı benimle birlikte göğüsleyen, maddi ve manevi tüm imkanlarını koşulsuz ve şartsız önüme seren, yarım olan hayatımı birlikte tamamladığım hayat arkadaşım, biricik eşim Ozan Yüzer ’e;

Son olarak bu günleri görmeye ömrü yetmemiş ama desteğini hiçbir zaman eksik hissetmediğim, ruhen her zaman yanımda olan babam Necdet Yenihan ’ın aziz ruhuna sonsuz teşekkür eder ve minnetlerimi sunarım.

Aralık – 2018

Nazlı YENİHAN YÜZER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİN.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ.....	1
1. MEMBRAN VE MEMBRAN PROSESLERİ.....	5
1.1. Membranın Keşfi ve Tarihsel Gelişimi.....	5
1.2. Membran Reaktörler (MR).....	6
1.3. Katalitik Membranlar.....	9
1.4. Katalitik Membran Reaktörler (CMR).....	10
1.5. Pervaporasyon (PV).....	11
1.6. Pervaporasyon Destekli Reaktör Sistemlerinin Avantajları.....	16
1.7. Pervaporasyon Membran Reaktör (PVMR).....	17
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	19
2.1. Esterler ve Esterleşme Reaksiyonları.....	19
2.2. Literatürde Karşılaşılan İzopropil Asetat Sentezi ile İlgili Çalışmalar.....	21
2.3. Literatürde Karşılaşılan Sülfolama İşlemi ile İlgili Çalışmalar.....	23
2.4. Literatürde Karşılaşılan Pervaporasyon Membran Reaktör, Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör ve Katalitik Membran Reaktör Çalışmaları.....	26
2.5. Çalışılan Konunun Literatüre Katkısı ve Önemi.....	31
2.5.1. İzopropil asetat.....	31
2.5.2. Poli(vinil alkol) özellikleri ve kimyasal yapısı.....	32
2.5.3. Sülfürik asit (H ₂ SO ₄).....	33
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	35
3.1. Deneyler için Kullanılan Kimyasallar.....	35
3.2. Polimerik Membran Çözeltilisinin Hazırlanması.....	35
3.3. Katalitik Membran Hazırlanması.....	36
3.4. Kesikli Reaktör Sistemi.....	37
3.5. Pervaporasyon Membran Reaktör Sistemi.....	38
3.6. Titrasyon Sistemi.....	40
3.7. Karl Fischer Cihazı.....	41
3.8. Asetik Asit Dönüşümünün Hesaplanması.....	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1. Membranın Karakterizasyonu.....	43
4.1.1. Sülfonasyon işlemi uygulanmış ve uygulanmamış membranların FTIR analizleri.....	43
4.1.2. PVA membranın TGA analizleri.....	44

4.2. Reaksiyon Dönüşüm Değerleri.....	45
4.2.1. Kesikli reaktörde serbest katalizör etkisinin incelenmesi	45
4.2.1.1. Sıcaklığın asit dönüşümüne etkisi.....	45
4.2.1.2. Başlangıç molar oranlarının asit dönüşümüne etkisi.....	47
4.2.1.3. Katalizör miktarının asit dönüşümüne etkisi.....	48
4.2.2. Kesikli reaktörde katalitik membranın etkisinin incelenmesi.....	49
4.2.2.1. Başlangıç molar oranlarının asit dönüşümüne etkisi.....	49
4.2.2.2. Katalizör miktarının asit dönüşümüne etkisi	50
4.2.3. Kesikli reaktörde serbest katalizör ve katalitik membranın etkilerinin karşılaştırılması.....	51
4.2.3.1. Katalizör miktarının asit dönüşümüne etkisi.....	51
4.2.3.2. Başlangıç molar oranlarının asit dönüşümüne etkisi.....	52
4.2.4. Tekrarlanabilirlik Deneyleri.....	53
4.2.5. Pervaporasyon membran reaktörde serbest katalizör etkisinin incelenmesi.....	54
4.2.5.1. Başlangıç molar oranlarının asit dönüşümüne etkisi.....	54
4.2.6. Kesikli reaktör ve katalitik membranlı kesikli reaktör ile pervaporasyon membran reaktörlerin karşılaştırılması.....	56
4.2.6.1. Başlangıç molar oranlarının asit dönüşümüne etkisi.....	56
4.3. PVMR’de Elde Edilen Akı ve Seçicilik Değerlerinin Hesaplanması	57
4.4. Elde Edilen Verilerin Literatür Verileri ile Karşılaştırılması	58
4.5. Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör (PVCMR) Uygulaması	60
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	70
ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Basit bir membran reaktör konfigürasyonu	6
Şekil 1.2.	Membran reaktörlerde kullanılan temel konfigürasyonlar: (a) Katalizör ve membran birbirlerinden bağımsız, (b) Membranın içine katalizör dağılmış halde, (c) Doğal katalitik membran	7
Şekil 1.3.	(1) Kontaktör membran konfigürasyonu; (2) Ekstraktör membran konfigürasyonu; (3) Distrübitör membran konfigürasyonu	8
Şekil 1.4.	Katalitik membran	9
Şekil 1.5.	Katalitik membran reaktörü (CMR) konfigürasyonu	11
Şekil 1.6.	Çözünme yoluyla gerçekleşen difüzyon mekanizması	13
Şekil 1.7.	Basit bir pervaporasyon deney düzeneği konfigürasyonu	14
Şekil 1.8.	Pervaporasyon membran reaktör (PVMR) ünitesi konfigürasyonu 1. Manyetik karıştırıcı; 2. Üç boyunlu reaktör; 3. Termometre; 4. Geri soğutucu; 5. Besleme pompası; 6. Membran; 7. Devar kapları ve kapanlar; 8. Vakum pompası	17
Şekil 2.1.	Esterlerin genel konfigürasyonu	19
Şekil 2.2.	Esterleşme mekanizması	20
Şekil 2.3.	İzopropil asetatın kimyasal konfigürasyonu	31
Şekil 2.4.	Poli(vinil alkol) (PVA) kimyasal yapısı	33
Şekil 2.5.	Sülfürik asitin kimyasal konfigürasyonu	34
Şekil 3.1.	Polimerik membran çözeltisi hazırlama düzeneği	35
Şekil 3.2.	PVA'nın sülfolanma reaksiyonu	36
Şekil 3.3.	Katalitik membran	36
Şekil 3.4.	Kesikli reaktör deney düzeneği	37
Şekil 3.5.	Kesikli reaktörde kullanılan katalitik membran	38
Şekil 3.6.	Pervaporasyon sistemi şematik gösterimi	39
Şekil 3.7.	Pervaporasyon membran reaktör sistemi	40
Şekil 3.8.	Manuel büret düzeneği	41
Şekil 3.9.	Karl Fischer cihazı	41
Şekil 4.1.	PVA'nın FT-IR Analizleri	43
Şekil 4.2.	PVA'nın TGA Analizleri	44
Şekil 4.3.	Asit dönüşümünün sıcaklığa bağlı zamanla değişim grafiği; katalizör miktarı %10 (PVA'ya göre ağırlıkça (%)); M=1; T=60,70,80 °C	46
Şekil 4.4.	Serbest katalizörlü kesikli reaksiyonda değişen molar oranların zamana bağlı değişimi grafiği; molar oranlar M=1,2,3,6,9; katalizör miktarı %30(PVA'ya göre ağırlıkça(%)); T=80°C	47
Şekil 4.5.	Katalizör miktarının asit dönüşümüne etkisi (serbest katalizör ile); molar oran M=1; katalizör miktarı %10, %20, %30(PVA'ya göre ağırlıkça(%)); T=80°C	48
Şekil 4.6.	Katalitik membranlı kesikli reaksiyon değişen molar oranların zamana bağlı değişim grafiği; molar oranlar M=1,2,3,6,9 ; katalizör miktarı %30 (PVA'ya göre ağırlıkça(%)); T=80°C	49

Şekil 4.7. Katalizör miktarının asit dönüşümüne etkisi (katalitik membran ile); molar oran $M=1$; katalizör miktarı %10, %20, %30(PVA'ya göre ağırlıkça(%)); $T=80^{\circ}\text{C}$	50
Şekil 4.8. Farklı katalizör miktarlarının asit dönüşümüne etkisi; katalizör miktarları; %10, %20, %30 (PVA'ya göre ağırlıkça(%)); $T=80^{\circ}\text{C}$; $M=1$	51
Şekil 4.9. Başlangıçtaki reaktan mol oranlarının dönüşüm değerleri üzerine etkisi; molar oranlar $M=1,2,3,6,9$; katalizör miktarı %10(PVA'ya göre ağırlıkça (%)); $T=80^{\circ}\text{C}$	52
Şekil 4.10. Katalitik membranın tekrar kullanılabilirliği	54
Şekil 4.11. PVMR uygulaması; molar oranlar $M=1,2,3,6,9$; katalizör miktarı %30 (PVA'ya göre ağırlıkça(%)); $T=80^{\circ}\text{C}$	55
Şekil 4.12. Farklı molar oranlarda gerçekleştirilen serbest katalizörlü kesikli reaktör, katalitik membranlı kesikli reaktör ve pervaporasyon membran reaktör deneylerinin karşılaştırılması grafiği; $M=1,2,3,6,9$; katalizör miktarı %30(PVA'ya göre ağırlıkça (%)); $T=80^{\circ}\text{C}$	56

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Pervaporasyon sistemine hibrit oluşturulmuş literatürdeki bazı reaksiyonlar	26
Tablo 2.2. Literatürde karşılaşılan pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarına bazı örnekler	27
Tablo 2.3. Katalitik membran ile gerçekleştirilmiş literatürdeki bazı esterleşme reaksiyonları	30
Tablo 4.1. PVMR’de akı ve seçicilik değerleri	57
Tablo 4.2. Literatürde karşılaşılan farklı esterleşme reaksiyonları için hibrit PVMR ile ilgili çalışmalar	58
Tablo 4.3. Literatürdeki izopropil alkol/asetik asitten izopropil asetat üretiminin bu çalışma ile karşılaştırılması	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: Seçicilik
C	: Konsantrasyon (mol/l)
D_i	: i bileşeninin difüzyon katsayısı, (cm ² /h)
dx/dc_i	: Konsantrasyon gradyenti
J_i	: i bileşeninin akısı, (g/cm ² .h)
N_{A0}	: A bileşeninin t=0 anındaki mol miktarı, (mol)
N_A	: A bileşeninin herhangi bir t anındaki mol miktarı, (mol)
X	: Asetik asit dönüşümü miktarı, (%)

Kısaltmalar

AsAc	: Asetik asit
CMR	: Catalitic Membrane Reactor (Katalitik Membran Reaktör)
CO	: Karbon Monoksit
ED	: Elektrodializ
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
IPA	: İzopropil Alkol
KOH	: Potasyum Hidroksit
KR	: Kesikli Reaktör
MA	: Maleik Asit
MF	: Mikrofiltrasyon
MR	: Membran Reaktör
NF	: Nanofiltrasyon
NH	: Amin
PV	: Pervaporasyon
PVA	: Poli(Vinil Alkol)
PVMR	: Pervaporasyon Membran Reaktör
RO	: Reverse Osmosis (Ters Osmoz)
SPVA	: Sülfolanmış Poli(Vinil Alkol)
UF	: Ultrafiltrasyon

MEMBRAN REAKTÖRDE İZOPROPİL ASETAT ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde enerji ve çevre dostu, düşük maliyetli bu üretim yöntemleri dikkat çekmektedir. Membran reaktör tek bir sistem içinde hem ayırmayı hem de reaksiyonu eş zamanlı gerçekleştirebilen ideal bir yöntemdir. Bu yöntem ile tersinir reaksiyonların verimi artırılır. Enerji tasarrufu ve buna bağlı olarak düşük maliyetli olmasının yanı sıra çevreci bir teknoloji olması membran reaktörlerin en büyük tercih sebebidir. Pervaporasyon membran reaktörler son yıllarda kullanımı yaygınlaşmış proseslerdir. Bu sistemde pervaporasyon ünitesinde membran, reaksiyondan ayrılmak istenen ürünün türüne göre hidrofilik ya da hidrofobik seçilerek reaksiyon dönüşümünü artırır. Bu çalışmada homojen katalizör olarak H_2SO_4 , polimer olarak poli(vinil alkol) seçilmiştir. Polivinil alkolün (PVA) sülfonasyonu ile katalitik membran hazırlanmıştır. Seçilen reaksiyon asetik asit ile izopropanolün esterleşmesidir. Reaksiyon dönüşüm değerleri, serbest katalizör olarak sülfürik asidin kullanıldığı kesikli reaktör ve sülfolanmış PVA'nın katalitik membran olarak kullanıldığı katalitik membranlı kesikli reaktör ile saf PVA membran ve H_2SO_4 'ün katalizör olarak kullanıldığı pervaporasyon membran reaktörde karşılaştırılmıştır. Bu reaksiyonda yapılan deneyler sonucunda en ideal reaksiyon koşulları sıcaklık $80^\circ C$, başlangıç reaktan alkol/asit mol oranı 9, katalizör miktarı PVA'ya göre ağırlıkça %30 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda dönüşüm değerleri serbest katalizörlü kesikli reaktörde %74,40, katalitik membranlı kesikli reaktörde %79,58, pervaporasyon membran reaktörde ise %87,58 olarak bulunmuştur. Pervaporasyon membran reaktörde kesikli reaktör uygulamalarından daha yüksek dönüşüm değerleri elde edildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Esterleşme Reaksiyonu, Katalitik Membran, Pervaporasyon Membran Reaktör.

INVESTIGATION OF ISOPROPYL ACETATE PRODUCTION IN THE MEMBRANE REACTOR

ABSTRACT

Today, energy and environment-friendly, low-costly production methods are noteworthy. Membrane reactor is an ideal method that can perform both separation and reaction simultaneously in a single system. This method improves the yield of reversible reactions. Because of energy saving, low cost, environmentally friendly technology, membrane reactors are the preferred processes. Pervaporation membrane reactors are the processes that have become widespread in recent years. In this system, the reaction conversion is increased by selecting hydrophilic or hydrophobic membrane material according to the type of product to be separated from the reaction. In this study, H_2SO_4 as homogeneous catalyst and poly (vinyl alcohol) as polymer were selected. The catalytic membrane was prepared by sulfonation of polyvinyl alcohol (PVA). The selected reaction is the esterification of isopropanol with acetic acid. The reaction conversion values were compared in the pervaporation membrane reactor in which the pure PVA membrane and H_2SO_4 catalyst used with batch reactors in which sulfuric acid used as the free catalyst and catalytic membrane used as the catalyst. As a result of the experiments carried out for this reaction, the optimum reaction conditions were determined as temperature: 80°C , the initial reactant molar ratio: 9, and the catalyst amount: 30% by weight based on PVA. In these conditions, the conversion values were found 74,40% in the batch reactor with free catalyst, 79,58% in the batch reactor with catalytic membrane and 87,58% in pervaporation membrane reactor. Higher conversion values were obtained in the pervaporation membrane reactor than the batch reactor esterification applications.

Key Words: Esterification Reaction, Catalytic Membrane, Pervaporation Membrane Reactor.

GİRİŞ

Membran teknolojisinin endüstriyel alanda kullanılmaya başlaması 1970'li yılların başlarında olmasına rağmen membran reaktörlerin etkin bir şekilde kullanılması daha yakın bir geçmişe dayanmaktadır. Membran reaktörler ile ilgili yapılan ilk çalışmalar enzimatik reaksiyonlar için polimer bazlı membranların geliştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir (Salt Y. ve diğ., 2009). Polimer bazlı membranlar, polimerlerin kolay temin edilmesi ve basit işleme prensipleri göz önüne alınarak endüstriyel ölçekte başarı sağlamıştır. Membranlar kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda fonksiyonel çeşitliliği sağlayan en önemli süreç elemanlarından biri de membrandır. Membranların sürece dahil edilmesi ile gerçekleştirilebilecek işlem çeşitliliğinin genişletilmesi membran reaktörlerin geliştirilmesinde büyük bir katkı sağlamıştır. Membran reaktörde kullanılacak olan doğru membranın seçimi o membranın fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin tam olarak anlaşılması ile mümkündür. Doğru membranın seçimi reaksiyonda sıcaklık, basınç, verim, maliyet gibi parametrelerin saptanmasına büyük katkı sağlar (Vankelecom Ivo F. J., 2002).

Endüstriyel alanlarda sıklıkla kullanılan membran prosesleri membran esaslı denge ayırma prosesleri olan ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO), mikrofiltrasyon (MF), elektrodializ (ED), pervaporasyon (PV), gaz ayırma, membran distilasyon vb. şeklindedir (Mulder M., 1996).

Dünya genelinde endüstrileşmenin artmasıyla birlikte kimya endüstrisinde de önemli gelişmeler yaşanmıştır. Kimya endüstrisindeki bu gelişmeler ile birlikte farklı üretim yöntemlerinde kullanılan çözücü ve inceltici gibi maddelerin kullanımı da artmıştır. Yaşanan bu artış, kullanılan maddelerin saflaştırılıp tekrar kullanılabilirliğinin sağlanması için yeni arayışlar ortaya koymuştur. Pervaporasyon membran reaktörler kullanılarak eş zamanlı gerçekleştirilen ayırma ve saflaştırma işlemlerinde azeotropik, izomerik, sıcaklığa duyarlı karışımlar gibi sistemi sınırlayan karışımların sistemden ayrılması endüstriyel kullanılabilirliğinin üzerinde kapsamlı bir şekilde çalışılmasına olanak sağlamıştır (Hilmioğlu N. ve Ünlü D., 2012; Smitha B. ve diğ., 2004).

Esterleşme reaksiyonları kimya sanayiinde sıklıkla gerçekleştirilen önemli reaksiyonlardan biridir. Esterleşme reaksiyonu; bir karboksilik asit ile bir alkol belirli uygun tepkime koşullarında reaksiyona girmesi ile ester sentezlenirken yan ürün olarak su açığa çıkaran reaksiyonlardır. Organik sentez esaslı olan izopropil alkol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu da diğer tüm esterleşme reaksiyonları gibi termodinamik denge ile sınırlıdır ve reaksiyonun gerçekleşme hızı da oldukça yavaştır. Bu dengesizlik reaksiyon performansını düşürerek verimi azaltır. Reaksiyondaki bu termodinamik dengesizliği bertaraf etmek için sistemde biriken suyu uzaklaştırmak tercih edilebileceği gibi reaktantlardan birinin miktarı arttırılabilir (Li W. Ve diğ., 2013).

Esterleşme reaksiyonlarında reaksiyon hızının artması için sistemde homojen veya heterojen katalizör kullanılması ve bu katalizörlerin Brönsted asit alanlarına sahip katalizörler olmaları gereklidir. Homojen katalizörler geleneksel olarak sıklıkla kullanılmalarına karşın korozif etkileri ile reaksiyon sisteminden uzaklaştırılmaları oldukça güçtür ve maliyeti yüksektir. Bunun yanında heterojen bir katalizörün kullanılması korozif etkiyi azaltmasının yanı sıra aynı zamanda da basit bir filtrasyon ya da dekantasyon işlemiyle sistemden uzaklaştırılabilmesi ile daha avantajlı ve kolaydır (Gurava H. R. ve diğ., 2014).

Esterleşme reaksiyonu ile oluşan esterler, kendilerini oluşturan alkollerin tam aksine yapılarında H^+ tutarak oluşurlar. Ancak H^+ iyonunu ile oluşturdukları hidrojen bağlarının tüm özelliklerini yapılarına katamadıklarından dolayı kendilerini oluşturan asit ve alkole göre daha yüksek hidrofiliteye sahiptirler. Esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan birçok esterin kendilerine özgü hoş kokulara sahip olması da kozmetik sanayinde sıklıkla kullanılmalarına sebep olmuştur. Bunun yanında etil asetat, metil asetat, bütil asetat, benzil asetat, izopropil asetat gibi hoş kokulu esterler; boya, kozmetik, ilaç, gıda, vb. farklı kimya alanlarında inceltici, aroma ve koku verici ya da dezenfektan olarak kullanılırlar (Erdik E. ve diğ., 2007; Tüzün C., 1996).

Esterleşme reaksiyonları çoğunlukla zeolitler, killer, homojen veya heterojen yapıli katalizörler kullanılarak gerçekleştirilir. Sistemde gerçekleştirilen reaksiyonun aktivitesinin artması kullanılan katalizör, kil ya da zeolitin fiziksel ve kimyasal yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Brönsted asit alanlarına sahip katalizörlerin kullanılması

reaksiyon dönüşümünü arttırırken; bileşiminde hidratlı yapı bulunduran katalizörlerin kullanılması da reaksiyonun dönüşümünü azaltacaktır.

Bu çalışmanın amacı termodinamik denge ile sınırlı olan esterleşme reaksiyonunun pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) yapılması ile oluşacak ürünü hem saflaştırmak hem de reaksiyonun dönüşüm miktarı arttırmaktır. Bu sebeble izopropil asetatın saflaştırılması işlemi için ekstraktif veya azeotropik distilasyona gereksinim vardır. Ancak bu sistemler çok yüksek yatırım maliyetleri ve enerji sarfıyatı gerektirir. Ekstraktif veya azeotropik distilasyona alternatif olarak pervaporasyon membran reaktörün uygulanacağı sistem maliyet ve enerji sarfıyatını en aza indirerek pervaporasyonun çevreci işletilmesi ile de tercih sebebi olması oldukça mümkündür.

Bu çalışmada kullanılacak olan membran malzemesi polimerik seçilmiştir. Membran yapımında poli(vinil alkol) (PVA) kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalar göz önünde bulundurularak hazırlanan membrana katalitik özellik kazandırmak amacı ile sülfürik asit(H_2SO_4) homojen katalizörü eklenmiştir. Bu işlemin literatürde örneğine rastlanmamıştır.

İlk kez bu çalışmada asit katalizli reaksiyonlarda sıklıkla kullanılan ve kuvvetli hidrojen bağlarına sahip olmakla birlikte oldukça korozif etkisi olan sülfürik asit(H_2SO_4), hazırlanan polimer çözeltisine doğrudan katılarak membran ince film tabaka halinde oluşturulmuştur.

Bu çalışma kapsamında izopropil alkol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu incelenmiştir. İzopropil asetat sentezi için yapılan reaksiyon, kesikli reaktörde ve pervaporasyon membran reaktörde aynı koşullarda çalışılarak % dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalarda gözlemlenen ve sistem kinetiğini etkilediği anlaşılan parametreler (sıcaklık, başlangıç mol oranları, katalizör miktarı) de bu çalışma kapsamında incelemiştir.

Tezin bu bölümünde konuyla ilgili genel bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde membran, membran rektör (MR), pervaporasyon (PV), pervaporasyon membran reaktör (PVMR), katalitik membran, katalitik membran reaktör (CMR), esterleşme reaksiyonu

hakkında teorik bilgilere yer verilmiştir. Kullanılan membran, katalizör ve elde edilen ürün izopropil asetat ile ilgili bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde, literatürde yapılan katalitik membran reaktör ve pervaporasyon membran reaktör çalışmaları incelenerek sonuçları hakkında bilgi verilmiştir. Tezin dördüncü bölümünde, tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalardan, kullanılan malzeme, yöntemden bahsedilmiştir. Tezin son bölümünde ise deneysel çalışmaların sonucu olarak bulgulardan bahsedilmiş ve bununla birlikte tezin genel sonucuna yer verilerek bu çalışmanın literatüre olana katkısından bahsedilmiştir.



1. MEMBRAN VE MEMBRAN PROSESLERİ

1.1. Membranın Keşfi ve Tarihsel Gelişimi

Membranların keşfi 18. Yüzyıllara dayanmakla birlikte membranlarla ilgili olarak ilk yaklaşımı Abb'e Nolet 1748 yılında bir diyafram zarından suyun geçişini 'osmoz' terimini kullanarak ortaya koymuştur. Bunu takip eden 19. yüzyıldan ve 20. Yüzyılların başlarına kadar membranların kullanımı yalnızca fiziksel ve kimyasal teorilerin dışında laboratuvar ölçeğinden ileri gidememiştir. 1887'de Van't Hoff, Traube ve Pfeffer tarafından membranlar aracılığıyla yapılmış olan bir çözeltideki osmotik basınç ölçümlerini temel alarak, ideal seyreltik çözeltilerin davranışlarını açıklamaya çalışmışlardır. Van't Hoff bu çalışma ile doğrudan kendi adını taşıyan Hoff denkleminin yaratıcısı olmuştur. Van't Hoff 'un bu çalışmasıyla aynı zamana denk gelen diğer bir buluş ise Maxwell ve arkadaşları tarafından mükemmel seçici yarı geçirgen bir zar kavramı ise gazların kinetik kuramını geliştirmede kullanıldı (Richard W. B., 2008).

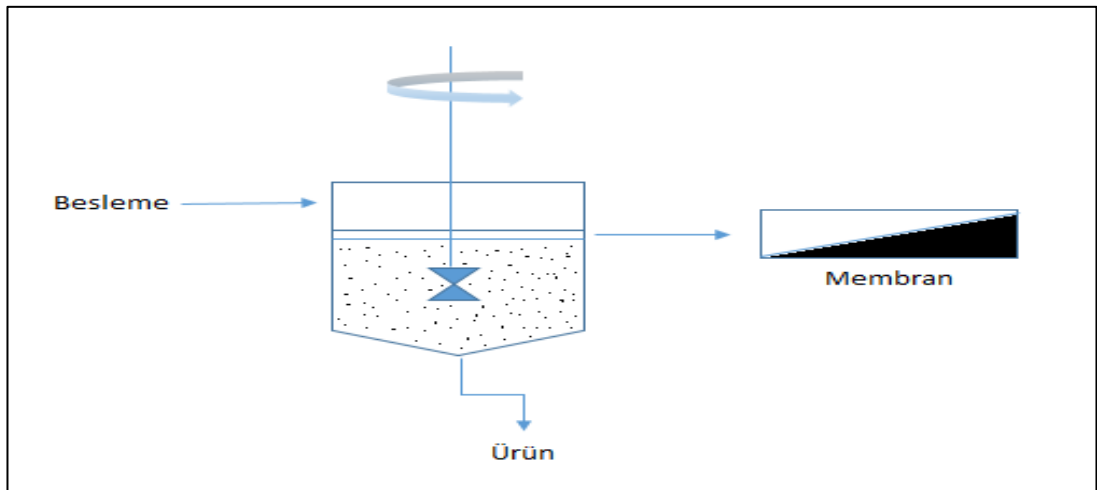
Membranı ilk olarak araştıran diğer araştırmacılar ise sığır ve domuz bağırsağından yapılmış sosis ve sucuktan elde ettikleri diyaframları incelediler. Bu incelemeleri takiben daha sonra tekrar kullanılabilirliği açısından nitrosetülöz membranları tercih ettiler ve 1907'de Bechhold, kabarcık testi ile belirlediği ve kademeli gözenek boyutuna sahip nitrosetülöz membranlar hazırlamak amacı ile bir teknik geliştirdi. Bu süreyi takip eden 20 yıl içerisinde mikrofiltrasyon membran teknolojisinin skalası özellikle ve daha çoğunlukla setülöz asetat kullanılarak diğer polimerler ile genişletildi.

Membranların ilk önemli uygulaması 2.Dünya Savaşı sırasında yaşandı. Avrupa'da ve Almanya'da temiz su talebinin artması su güvenliğinin test edilmesi amacıyla suyu temizleme filtrelerine ihtiyaç duyuldu. ABD Ordusu tarafından da desteklenen suyu temizleme filtrelerinin geliştirme çabaları daha sonra ilk ve hala ABD' de en büyük mikrofiltrasyon membran üreticisi olan Millipore Corporation tarafından kullanıldı.

1960 'lı yıllarda modern membran bilimi geliştirildi ama halen endüstride değil birkaç laboratuvar ve küçük ölçekli olarak kullanıldı. Dünya genelinde önemli sayılabilecek ölçekte bir membran endüstrisi mevcut değildi ve membranların kullanımını kısıtlayan güvenilmeyen, yavaş ve pahalı olması gibi unsurları mevcuttu. Bu sorunların çözümüne yönelik çalışmalar ise son 30 yılda geliştirildi ve membran odaklı ayırma sistemleri artık günümüzde oldukça güvenilir, hızlı ve düşük maliyetli bir hal kazandı. Günümüzde kullanılan membran çeşitleri polimerik, inorganik, organik, metal, seramik, karbon, zeolitik membranlar olarak sıralanabilir (Gallucci F. ve diğ., 2011; Chopade S. P. ve Mahajani S. M., 2000).

1.2. Membran Reaktörler (MR)

1960'lı yıllarda başlayan membran teknolojisinin 1980'lerde gelişmesiyle, kimyasal reaksiyonlardaki ürünlerin seçiciliği membranlar aracılığıyla sağlanmış ve bu durumda membranların endüstrileşmesinin hızlanmasına katkıda bulunmuştur. Membran reaktörlerde membranın asıl rolü kimyasal dengeyi istenen yönde değiştirmesi ve sistemden istenen ürünün/yan ürünün ayrılmasına olanak sağlamasıdır. Çok çeşitli membran reaktör uygulamaları bulunmakla birlikte bunların bir kısmı endüstriyel olarak büyük gelişim göstermiştir. Şekil 1.1.'de basit bir membran reaktör konfigürasyonu görülmektedir.



Şekil 1.1. Basit bir membran reaktör konfigürasyonu

Membran reaktörler geleneksel reaktörler ile kıyaslandığında sistem içerisinde hem ayırma, hem saflaştırma hem de istenmeyen ürünü sistemden uzaklaştırma görevi

görürler. Bu da sistemin çalışma koşullarını iyileştirirken aynı zamanda da sistem parametrelerine reaksiyon süresini kısaltma, maliyeti düşürme gibi olumlu katkılar sağlayarak doğrudan avantaj sağlamış olur.

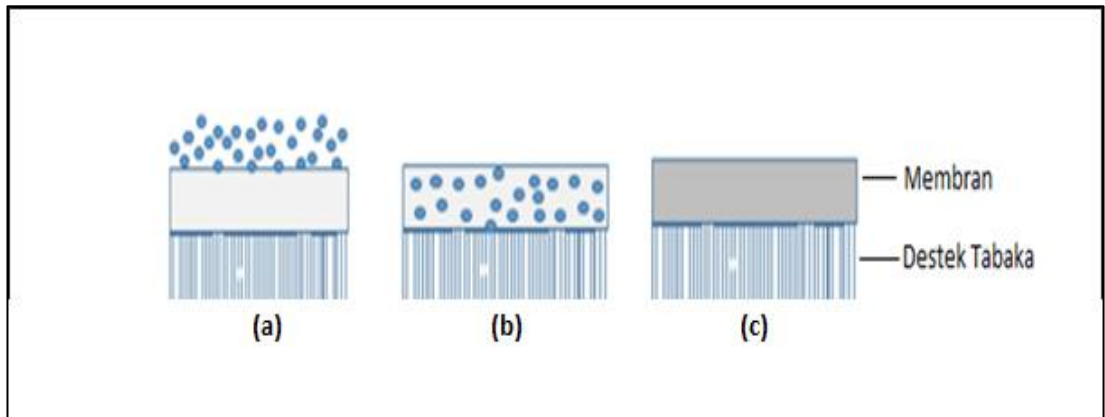
Membran reaktörler temel olarak iki ayrı sınıfta incelenmektedirler. Bunlar şöyle sıralanabilir:

- a. İnert Membran Reaktör
- b. Katalitik Membran Reaktör

İnert membran reaktörlerde membranlar sistemde gerçekleştirilen reaksiyonun doğrudan içinde görev almazlar. Reaksiyon gerçekleştirilirken kullanılacak olan membran, katalizör ile birlikte besleme sırasında reaktantlarla birlikte ve sistemde sadece istenen ya da istenmeyen ürünün seçici olarak ayrılmasını gerçekleştirir (Julbe A. ve diğ., 2001).

Katalitik membran reaktörlerde membranın işletilme prensibi ise, reaksiyon sistemi içinde membranın kullanılan katalizör ile bütünleşik olarak görev yapmasıdır (Zhu Y. ve Chen H., 1998).

Membran reaktör temelinde yer alan iki unsur membran ve katalizörün sistem içinde yerleşmesinin farklı konfigürasyonları mevcuttur. Bu konfigürasyonlar temel olarak üç farklı şekilde yapılmıştır: sistem içinde katalizör ve membran birbirlerinden bağımsız olabilir, membranın içine katalizör dağılmış haldedir ya da membran doğal katalitik özellik gösterir. Şekil 1.2.' de bu konfigürasyonlar gösterilmiştir:



Şekil 1.2. Membran reaktörlerde kullanılan temel konfigürasyonlar: (a) Katalizör ve membran birbirlerinden bağımsız, (b) Membranın içine katalizör dağılmış halde, (c) Doğal katalitik membran (Julbe A. ve diğ., 2001)

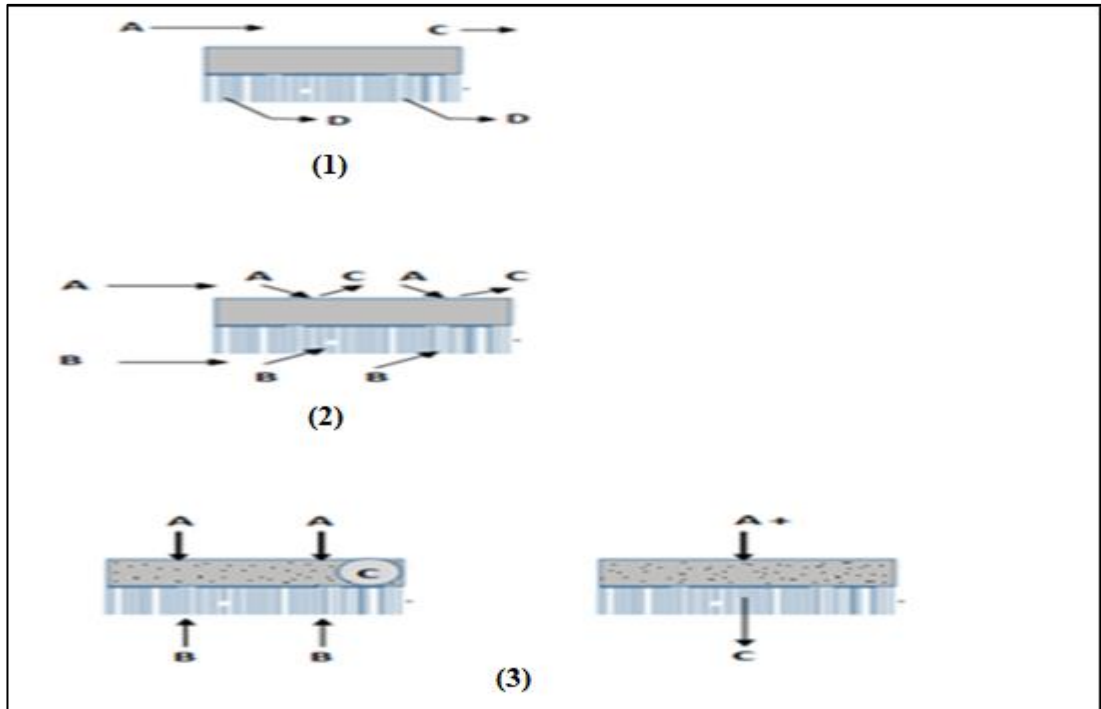
Membran reaktörlerde membranlar üç farklı görevle işlev görürler: Bunlar;

1. Kontaktör Membranlar
2. Ekstraktör Membranlar
3. Distrübitör Membranlar

Şekil 1.3. (1) de kontaktör membran konfigürasyonu görülmektedir. Kontaktör membranlar reaksiyon sisteminde yalnızca bariyer görevi görür ve seçici olmasına gerek yoktur (Vallejoa E. ve diğ., 1999).

Şekil 1.3. (2) de ekstraktör membran konfigürasyonu görülmektedir. Ekstraktör membranlar reaksiyon sisteminde ayırıcı rol üstlenir ve membranın seçici geçirgen özelliği bu sistemde kullanılır (Jönsson J. A. ve Mathiasson L., 2003).

Şekil 1.3. (3) de distrübitör membran konfigürasyonu görülmektedir. Distrübitör membranlar reaksiyon sisteminde bariyer görevi alırken eş zaman olarak seçici özelliğini de kullanır. Kısacası bu sistemlerde distrübitör membranlar kimyasal reaksiyon ile ayırma işlemini aynı anda gerçekleştirirler (Wei Y. ve diğ., 2013; Alkudhiri A. ve diğ., 2012).

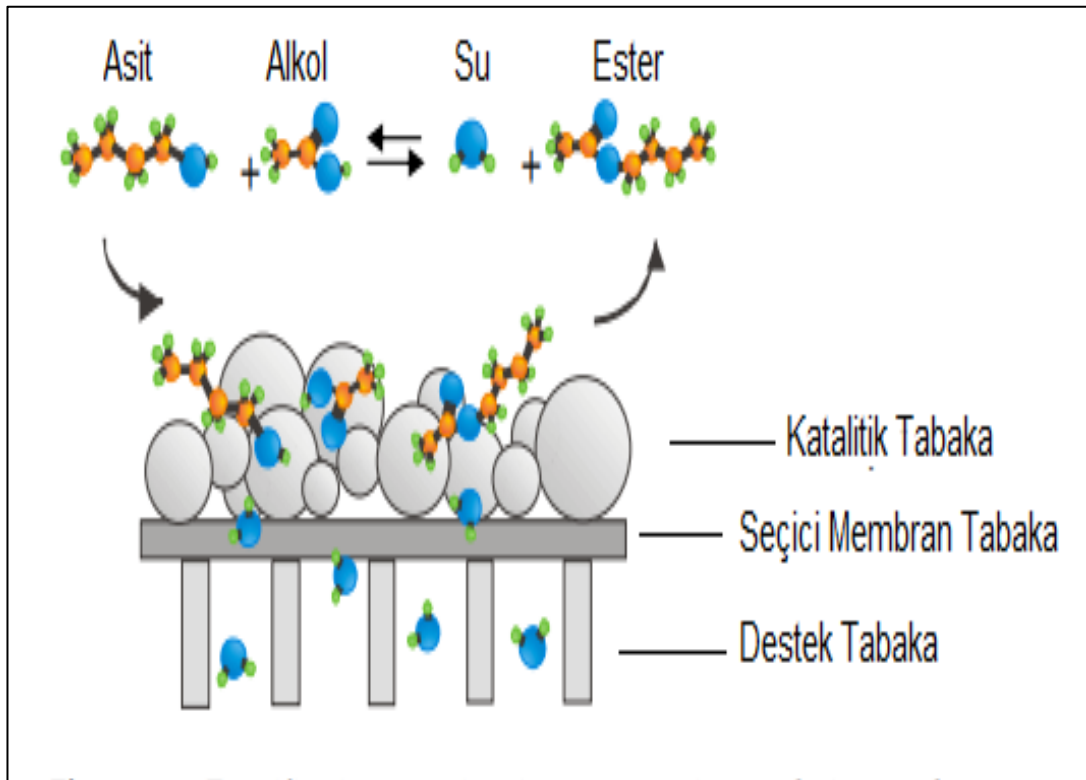


Şekil 1.3. (1) Kontaktör membran konfigürasyonu; (2) Ekstraktör membran konfigürasyonu; (3) Distrübitör membran konfigürasyonu (Julbe A. ve diğ., 2001)

1.3. Katalitik Membranlar

Katalitik membranlar ayırma işlemini ve kimyasal reaksiyonu eş zamanlı olarak tek bir basamakta gerçekleştirirler. Pervaporasyon proseslerinde yeni yeni kullanılmaya başlayan katalitik membranların sisteme kattığı başlıca avantaj enerji tasarrufudur (Figueiredo K. C. S. ve diğ., 2008).

Katalitik membranların hazırlanması doğrudan kullanılacak olan membran malzemesinin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleriyle ilişkilidir (Figueiredo K. C. S. ve diğ., 2008). Katalitik membran hazırlanırken membran kullanılacak olan katalizörle kaplanabilir, membrana katalizör emdirilebilir ya da tabakalar halinde membran yüzeyine tutuklanabilir(Bo. S. ve diğ., 2018). Örneğin asidik bir heterojen katalizörün iki veya daha fazla membran tabakasının arasına tutuklanması asidik heterojen katalizörün reaksiyon sistemindeki korozyon etkisini en aza indirir ve sistemi olumlu yönde etkiler. Başka bir örnek verecek olursak; polimerik bir membrana heterojen katalizör eklenmesi sistemdeki ürünlerin veya reaktanların seçici sorpsiyonunu iyileştirir ve katalizörün etkinliğini artırır (Dioos B. M. L. ve diğ., 2006; Shabana H. I., 1998). Şekil 1.4’de katalitik membran şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Katalitik membran (Peters T. A., 2006)

Katalitik membranlarda aranan başlıca nitelikler; yüksek seçici geçirgenlik, reaksiyon koşullarına dayanıklılık, reaksiyondaki reaktant ve ürünlere karşı yüksek dirençtir (Rezac M. E., 2000).

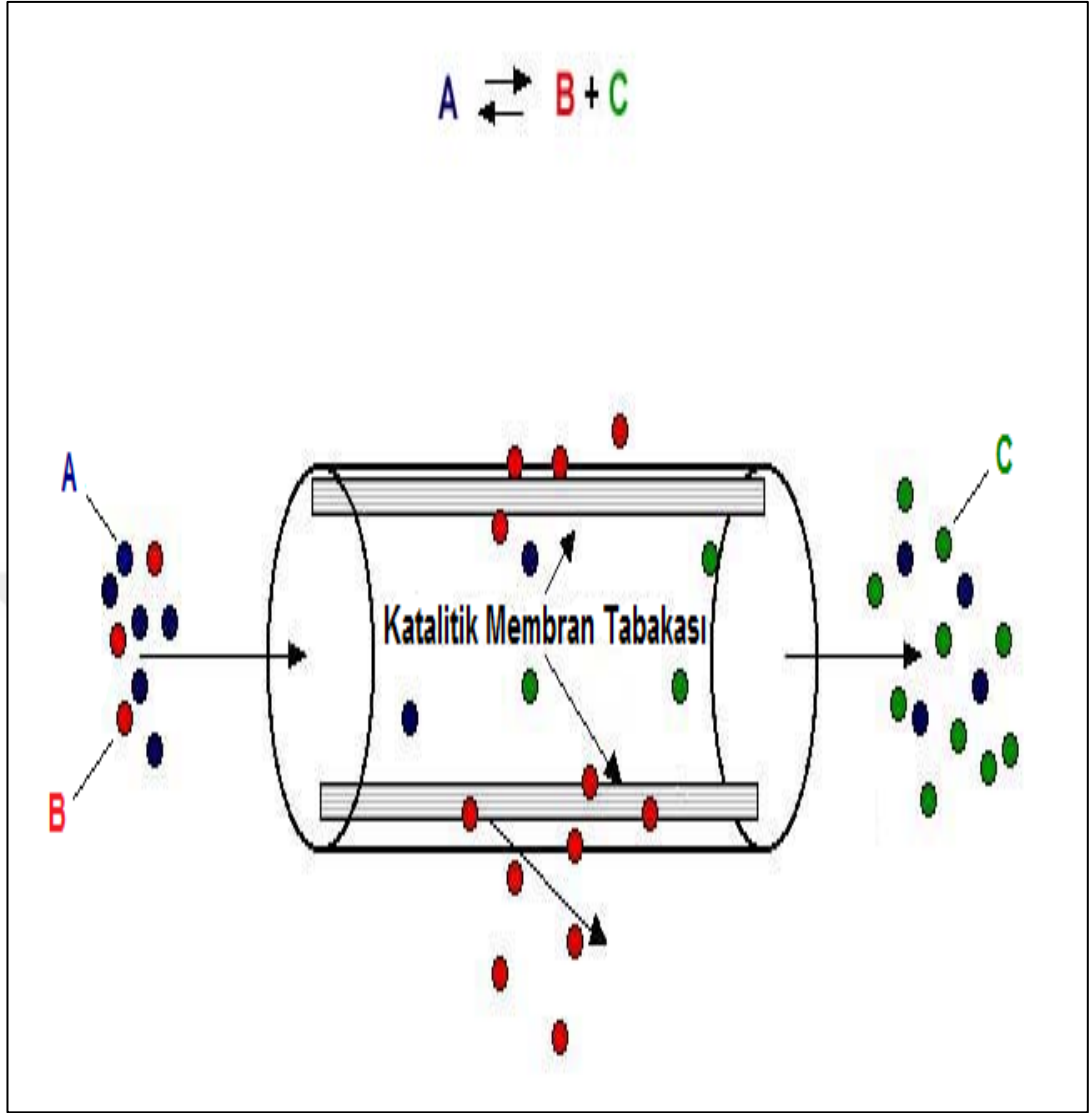
1.4. Katalitik Membran Reaktörler (CMR)

Son yıllarda, katalitik membran reaktörü (CMR) kimya ve biyokimya mühendisliğinde bilim insanları ve mühendislerce büyük ilgi görmüştür. CMR fikri ilk olarak 1960'larda Gryaznov ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bununla birlikte, son yirmi yılda, membran proseslerindeki ilerlemeye paralel olarak önemli aşamalar kaydedilmiştir. Yeni membran malzemelerinin, özellikle de inorganik malzemelerin geliştirilmesi bu dönemde membran teknolojisini çok daha geniş kullanım ve uygulama alanı yayılmasına yol açmıştır. Kararlı mikro gözenekli ve yoğun inorganik membranların sentezinde gerçekleşen ilerleme, CMR'lerin uygulanmasını sağlayan temel faktör olmuştur (Julbe A. ve diğ., 2001).

Tek bir birimde içinde ayırma ve reaksiyon gerçekleştirilen katalitik membran reaktörlerinin, daha az enerji tüketimi ve daha düşük kirlilik ile yeşil ve sürdürülebilir kullanım için ümit vaadeden bir yaklaşım olması beklenmektedir.

CMR'ler günümüzde büyük ölçüde gerçekleştirilen reaksiyonlar; ayrışma reaksiyonları, dehidrojenasyon reaksiyonları (örneğin sikloheksan, etilbenzen), hidrojenasyon reaksiyonları (örneğin bütadien, asetilen), oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonları (örn. metanol, propen) ve oksidasyon reaksiyonlarıdır (örneğin CO, NH₃'ler). Şekil 1.5' katalitik membran reaktör şematik olarak gösterilmektedir.

Katalitik membran reaktöründe (CMR) membran, ya katalizör içeren bir malzemeyle kaplanmış ya da yapılmıştır; bu membranın doğrudan sistemde gerçekleştirilen reaksiyona katıldığı anlamına gelir. Reaksiyon ürünlerinden bazıları (membranın por boyutu ile uyumlu olanlar) membrandan geçer ve reaktörün geçen akım kısmından ayrılarak sistemden uzaklaştırılır. Böyle olması daha az enerji tüketimi, daha düşük kirlilik, ayrıştırma, seçicilik ve verim açısından gelişmiş performans ile yeşil ve sürdürülebilir bir kimya ile açıklanır (Dong X. ve diğ., 2011; A. Basile A. ve diğ.,1996).



Şekil 1.5. Katalitik membran reaktörü (CMR) konfigürasyonu (Rezac M. E., 2000)

1.5. Pervaporasyon (PV)

Pervaporasyon sıvı-sıvı karışımların yüksek seçicilik, yüksek verim, ve düşük maliyet ile ayrıldığı sistematik bir membran prosesidir. Pervaporasyon sistemi, itici güç olan konsantrasyon gradyentinin basınç farkıyla elde edilmesiyle yürütülür. Pervaporasyon terim olarak ilk olarak Kober tarafından 1917 yılında kullanılmıştır. 1935 yılında ise Farber tarafından işlevselliği ile avantajlı bir sistem olabileceği söylenmiştir. Pervaporasyonla ilgili ilk kapsamlı çalışmalar 1950'li yıllarda yapılmıştır. Bu çalışmalarda etanol ve su karışımının selülozik bir membran kullanılarak ayrılması gerçekleştirilmiştir (Brüschke H. E. A. ve Wynn N. P., 2000; Feng X. ve Huang R. Y. M., 1997; Ramana K. ve diğ., 2006).

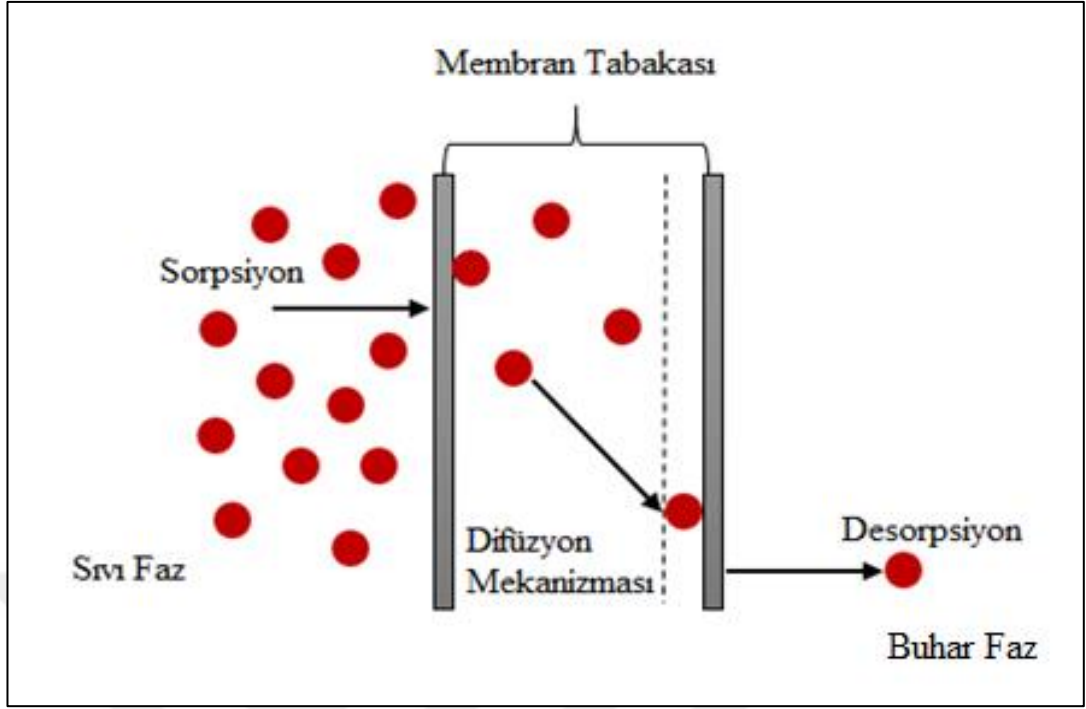
Pervaporasyon sıvı-sıvı karışımları ayırmak için geleneksel olarak kullanılan distilasyonun yerini kolaylıkla alabilecek bir procestir. Bunun başlıca nedeni ise distilasyon prosesindeki gibi sadece kaynama noktası farkı kullanmamasıdır. Kaynama noktası birbirine yakın ve azeotropik karışımlar için de kolaylıkla uygulanabilmektedir. Ayrıca ayırma işlemi uygulanırken ısı gerekmediği için ısısal duyarlılığı yüksek çözeltilerinde saflaştırılmasında uygulanabilmektedir (Ramana K. ve diğ., 2006).

Pervaporasyon prosesleri temel olarak üçe ayrılmaktadır:

- i) organik sulu çözeltilerden suyun uzaklaştırılması,
- ii) organik sulu çözeltilerden organik maddelerin ayrılması,
- iii) organik-organik bileşenlerin birbirlerinden ayrılması (Feng X. ve Huang R. Y. M., 1997)

Pervaporasyon proseslerinde organik sulu çözeltilerden suyun uzaklaştırılması yöntemi ve organik sulu çözeltilerden organik maddelerin ayrılması yöntemi gelişme göstermiş olmalarına rağmen organik-organik bileşenlerin birbirlerinden ayrılması yöntemi hidrofobik membranların sanayileşmemiş olmasından ve bunun yanında sanayi ölçekli hidrofobik membranların düşük seçicilik göstermesinden dolayıdır ki bunun sebebi de pervaporasyon ile ayırmada ayrılacak olan maddenin kinetiği ile ilgilidir.

Pervaporasyon ile buhar geçişi ve gaz geçişi prosesleri birbirlerine benzer şekilde işleyen sistemlerdir. Bu sistemlerde sistemdeki itici güç kimyasal potansiyel gradyenti aracılığıyla oluşturulur ve membrandaki taşınım olayı “çözünme difüzyon mekanizması” ile tanımlanır. Şekil 1.6’ da görülen çözünme difüzyon mekanizmasında sisteme beslenen çözeltilerdeki bir bileşen membran ile yüksek oranda etkileşerek adsorbe olur ve yoğun membran tabakasında çözünmesi gerçekleşir. Konsantrasyon gradyenti ile birlikte çözünen bileşen, membrandan difüzlenererek taşınır ve membranın alt akımından desorbe olarak sistemden ayrılır (Brüschke H. E. A. ve Wynn N. P., 2000).



Şekil 1.6. Çözünme yoluyla gerçekleşen difüzyon mekanizması

Çözünme yoluyla gerçekleşen difüzyon mekanizması üç basamaktan oluşmaktadır:

- i) Sorpsiyon Basamağı: Besleme sıvı arayüzeyindeki bileşenler, seçici sorpsiyon yoluyla membrana doğru sorplanır.
- ii) Difüzyon Basamağı: Sorplanan bileşenler kimyasal potansiyel gradyentinin etkisiyle şişen membran yüzeyi boyunca difüze olur.
- iii) Desorpsiyon Basamağı: Membranın alt akımına doğru ilerleyen bileşenler buhar fazında sistemden ayrılır (Figueiredo K. C. S. ve diğ., 2008).

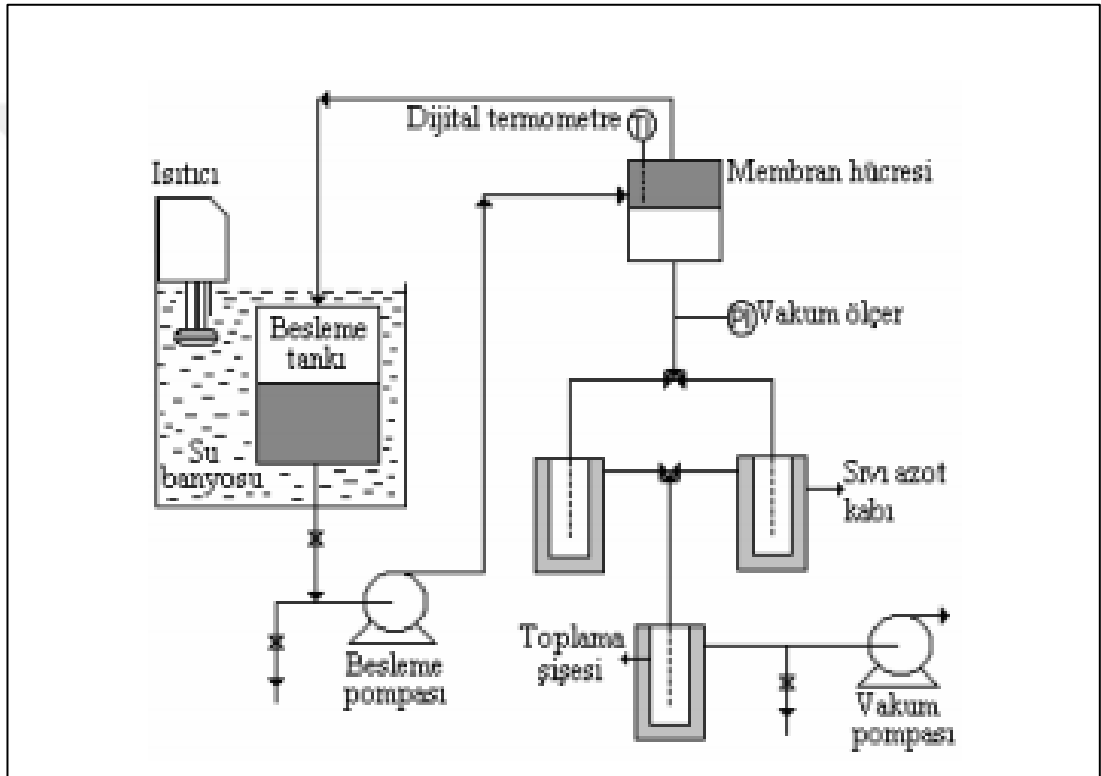
Membranın ayırma özelliği membranı oluşturan madde bileşenlerinin çözünürlüğü ile açıklanabilir. Pervaporasyon prosesine beslenen çözeltini kısmi buhar basıncı; sisteme beslenen çözeltinin sıcaklığı ve çözeltinin bileşenleri ile ilgilidir. Bu sebeble membranda taşınım olayının gerçekleşmesi için gereken itici güç, geçen akım tarafındaki kısmi buhar basıncının azaltılması yoluyla sağlanabilir. Geçen akım tarafında kısmi buhar basıncının azaltılması;

- Membrandan geçen akım inert bir gaz yoluyla süpürülerek, çözeltiden seçici olarak geçen bileşenin kısmi buhar basıncı düşürülür veya;

- Geçen buharın tamamı bir vakum pompası yardımıyla sistemden çekilerek düşük bir sıcaklıkta yoğunlaştırılır.

Pervaporasyon sisteminde besleme sıvı fazdadır ve besleme çözeltisinde bulunan tüm bileşenlerin kısmi buhar basınçları doygundur.

Pervaporasyon prosesinin çalışma prensibi, ayrılması istenen ürün/yan ürün veya birlikte kullanılacağı bir diğer sistemin tasarımına göre değişiklik gösterebileceği gibi basit bir pervaporasyon deney düzeneği konfigürasyonu Şekil 1.7’de verilmiştir:



Şekil 1.7. Basit bir pervaporasyon deney düzeneği konfigürasyonu (Salt Y. ve diğ., 2005)

Pervaporasyon sisteminin çalışma prensibi şu şekildedir:

Su banyosunda istenilen sıcaklıkta tutulan besleme tankındaki ayrılmak istenen çözelti besleme pompası yardımıyla membran hücresine pompalanır. Membran hücresi genellikle paslanmaz çelik veya teflon gibi reaksiyon sırasında sıcaklıktan etkilenmeyecek ve korozyona uğramayacak malzemelerden yapılır. Sistemde kullanılan membranın seçiciliğine göre (hidrofilik veya hidrofobik) çözeltideki bileşenlerden biri membranın yüzeyinde tutulur ve membranın yüzeyi boyunca basınç

farkı ile oluşan konsantrasyon gradyentine bağlı olarak difüzyon ile membrandan geçen akımı oluşturur. Membranda tutunmayan çözeltinin diğer bileşeni ise tekrar besleme tankına dönerek sisteme katılır. Membran çıkışında vakum, membrandan geçen akım buhar basıncından düşük olduğu için geçen akım sistemi buhar olarak terk eder ve sistem çıkışına konulan soğuk kapanlar aracılığıyla yakalanır. Kapanlar içinde sıvı azot bulunan dewar kaplarında tutulurlar ve böylelikle buhar fazda yakalanmış olan geçen akımın kaçak olmaksızın hızlı bir şekilde sıvı faza dönüşmesini sağlar. Pervaporasyon işlemi uygulanacak prosese bağlı olarak sürekli ya da kesikli olarak yapılabilir.

Pervaporasyonda kullanılan membranın ayırma performansı akı ve seçicilik ile açıklanabilir. Akı terimi, membranın yüzeyi boyunca birim zamanda ve birim alanda sıvının akış hızı olarak tanımlanır. Geçiş akısı membranın geçirgenliğine ve kalınlığına bağlıdır (Feng X. ve Huang R. Y. M., 1997). Denklem (1.1) akı hesabı olmak üzere;

$$J = \frac{m}{t \cdot A} \quad (1.1)$$

şeklindedir.

J; toplam akı ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$), m geçen akımın kütlesi (gr), A efektif membran alanı (cm^2) ve t geçen süre (saat) olarak tanımlanır.

Seçicilik ise buhar ile beslemedeki ürün mol kesrinin oranıdır ve bu eşitlik birimsizdir (Baker R. W., 2004). Seçicilik (1.2) denklemi ile verilebilir:

$$\alpha = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte x ve y , reaksiyon ortamındaki sıvı ve buhar bileşenlerinin reaktör ve kapanlarda birikmiş toplam miktarıdır. Burada A seçiciliği ölçmek istenen maddeyi ifade ederken, B ise diğer maddelerin tümünü ifade etmektedir (Nigiz F. U. ve Hilmioğlu N., 2016). α değerinin 1 eşit olması durumunda membrandan ayrılmanın gerçekleşmediği, bu değer $“\infty”$ olması durumu ise kullanılan membranın mükemmel yarı geçirgen özellikte olduğu anlamına gelmektedir. Membran performansının artırılmasında genellikle seçicilik ve akı değerleri arasında ters orantı

ilişkisi olmalıdır. Örneğin seçicilik artarken akı azalmalı ya da akı artarken seçicilik azalmalıdır (Chapman P. ve diğ., 2008).

Seçicilik mekanizması difüzyon ile çözünürlük seçiciliği olmak üzere iki temelde incelenmektedir. Organik ayırmanın gerçekleştirileceği sistemlerde genellikle yoğun gözenekli membranlar tercih edilmektedir ve bu sistemlerde difüzyon seçiciliği çoğunlukla düşük olarak izlenir. Bu sistemde önemli olan parametre çözünürlük seçiciliğidir. Beslemedeki bileşenlerden birinin membrandaki yüksek çözünürlüğü sistemdeki çözünürlük seçiciliğini oluşturur. Bu bileşenin membrandaki yüksek çözünürlüğü membranın şişme derecesini etkileyerek, membrandaki mekanik dayanım ve seçiciliği olumsuz yönde etkiler. Oluşan bu olumsuz etkinin giderilmesi ya da en aza indirgenebilmesi için hazırlanan membranlar polimerik kompozit, kopolimerizasyon, yoğunlaştırılmış (konsantre edilmiş) emülsiyon polimerizasyonu ve çağraz bağlama prosedürleri uygulanarak hazırlanmaktadır (Chopade S. P.ve Mahanaji S. M., 2000).

Pervaporasyonun diğer membran proseslerinden temel farkı membranın alt akımından geçen moleküllerin faz dönüşümü olarak sistemden ayrılmasıdır (Brüschke H. E. A. ve Wynn N. P., 2000).

Pervaporasyon sisteminin başlıca avantajları şu şekildedir:

- İşletme maliyeti düşüktür.
- Azeotrop bileşenler uygun membranlar kullanılarak kolaylıkla ayrıştırılabilir.
- Ayırmayı gerçekleştirmesi için gerekli ilave bir katkıya gerek yoktur.
- İşletilmesi oldukça kolaydır
- Enerji ve ısı ihtiyacı düşük seviyededir ve vakum pompası gerektirir.
- Kolay ölçeklendirilebilir ile hibrit sistemlere kolaylıkla uygulanabilirler.
- Kullanım amacına uygun olarak membran özelliklerini değiştirmek mümkündür (Figueiredo K. C. S. ve diğ., 2008).

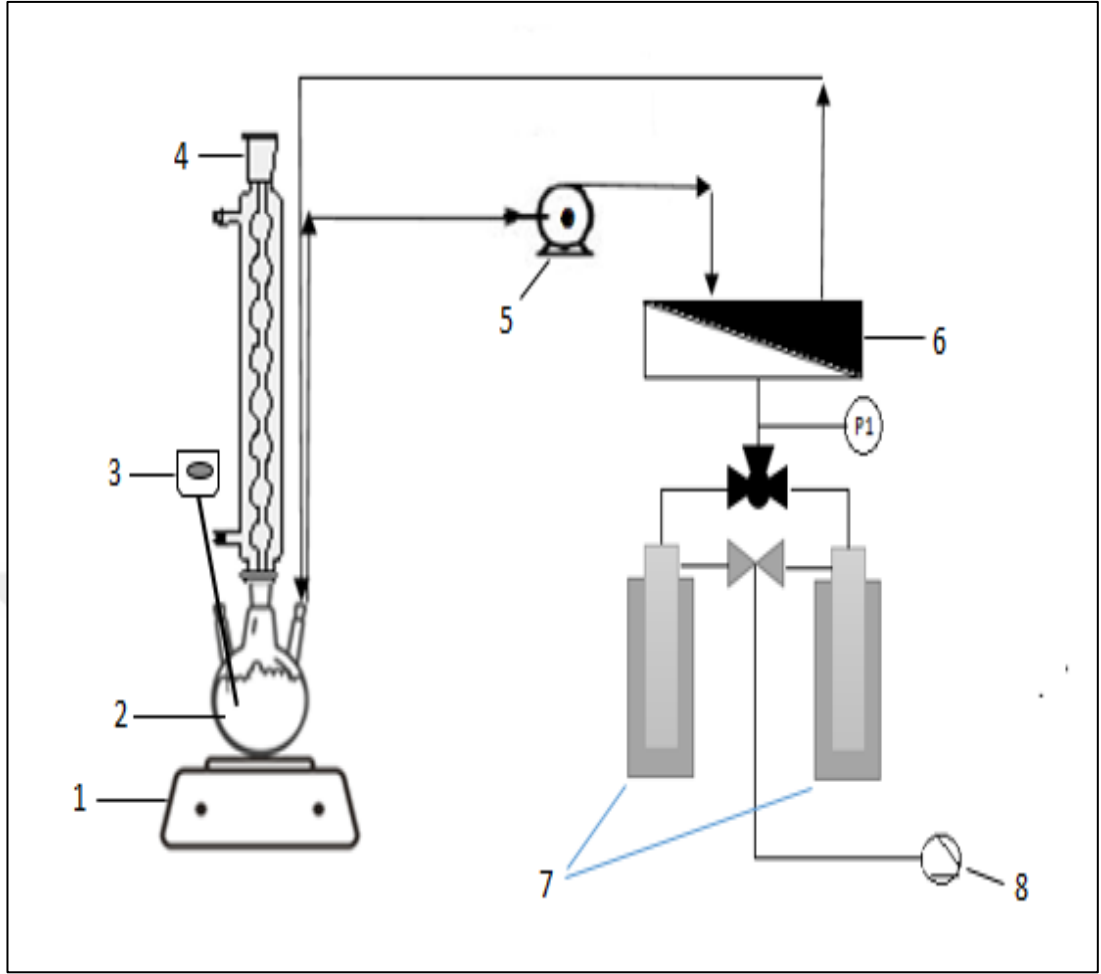
1.6. Pervaporasyon Destekli Reaktör Sistemlerinin Avantajları

- Eş zamanlı ve tek basamakta ayırma ve reaksiyonun gerçekleştirilmesi ile reaksiyon dönüşümünü artırır.

- Distilasyon ayırma sistemine kıyasla istenen ürünün ayrılması uçuculuk faktörü ile sınırlı değildir.
- İstenmeyen reaksiyon oluşmaz buna bağlı olarak istenmeyen yan ürün oluşumu da engellenmiş olur.
- Pervaporasyon sisteminde sadece istenilen ürünün sıvı fazdan buhar faza dönüştürülmesi ile enerji sarfıyatı en aza indirgenir.
- Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı enerjisi ile ayırma işlemi gerçekleştirilir.
- Reaksiyon süresi geleneksel ayırma yöntemlerine göre oldukça düşüktür.
- Termodinamik denge ile sınırlı reaksiyonlar ve azeotropik karışımların ayrılması seçici membran kullanılarak kolaylıkla gerçekleştirilir.
- Sistem maliyetinin düşük olması başlıca tercih sebebidir.
- Ayırma, saflaştırma ve reaksiyonun aynı anda gerçekleşmesi sistemin çalışma süresini kısaltarak hem maliyet hem de zamandan tasarruf sağlar (Unlu D. ve Hilmioğlu N., 2018; Weijua Qing W. ve diğ., 2017; Pereiraa S. M. C. ve diğ., 2010; Zhang W. ve diğ., 2014; Nigiz F.U. ve Hilmioğlu N., 2016; Qi W.ve Malone M. F., 2001).

1.7. Pervaporasyon Membran Reaktör (PVMR)

Günümüz kimya sanayiinde oldukça popüler olan hibrit proseslerden biri de ayırma ve reaksiyon işleminin eş zamanlı gerçekleştiren pervaporasyon membran reaktörleridir. Hibrit proslerde aranan en önemli niteliklerden biri sistem performansının artırılmasıdır. Pervaporasyon prosesinde sistem performansını artırmak için membran teknolojisinin geliştirilmesi de önem kazanmıştır. Membranların bu sistem içindeki rolü ise reaksiyonu gerçekleştirilecek olan çok bileşenli çözeltiden seçici geçirme yoluyla bir bileşeni ayırırken aynı zamanda termodinamik denge ile sınırlı ya da kinetik olarak limitli olan reaksiyonlarda dönüşümün artmasına olanak sağlar. Basit bir pervaporasyon membran reaktör (PVMR) ünitesi konfigürasyonu Şekil 1.8’de görülmektedir.



Şekil 1.8. Pervaporasyon membran reaktör (PVMR) ünitesi konfigürasyonu 1. Manyetik karıştırıcı; 2. Üç boyunlu reaktör; 3. Termometre; 4. Geri soğutucu; 5. Besleme pompası; 6. Membran; 7. Devar kapları ve kapanlar; 8. Vakum pompası

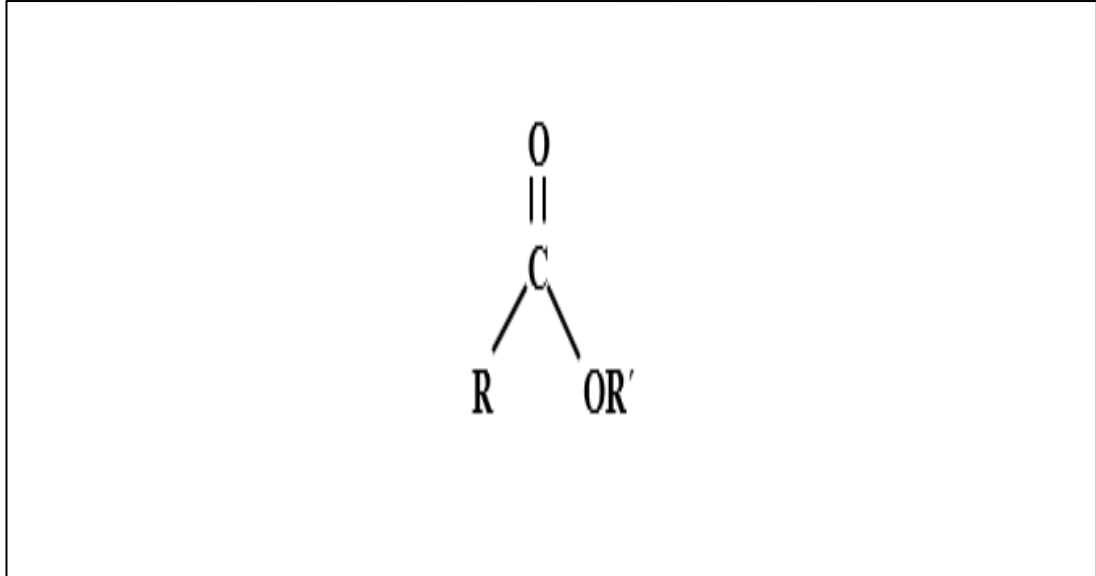
Sistem şu şekilde işlemektedir; manyetik karıştırıcı düzeneyindeki üç boyunlu reaktör içinde bulunan çözelti reaksiyon koşullarına göre sıcaklık kontrolü sağlanarak pompa yardımıyla membran tabakasına doğru itilir. Membran tarafından seçici olarak seçilen bileşenlerden biri membranın seçici geçirgen özelliği kullanılarak membran yüzeyi boyunca difüzenir ve geriye kalan diğer bileşenler membrandan üst akım olarak tekrar reaksiyona döndürülür. Difüzyon yoluyla buhar faza geçen bileşen kapanlar sayesinde tutularak sistemden ayrılmış olur (Figueiredo K. C. S. ve diğ., 2008).

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Esterler Ve Esterleşme Reaksiyonları

Esterler, bir karboksilik asitin bir alkol ile ester ve su molekülleri oluşturan reaksiyonu ile elde edilirler. Moleküller arası dehidrasyon reaksiyonu olarak da adlandırılan bu tersinir reaksiyon, kimya endüstrisinde çok önemli ve yaygın bir reaksiyon türüdür (Ali S. H. ve diğ., 2007)

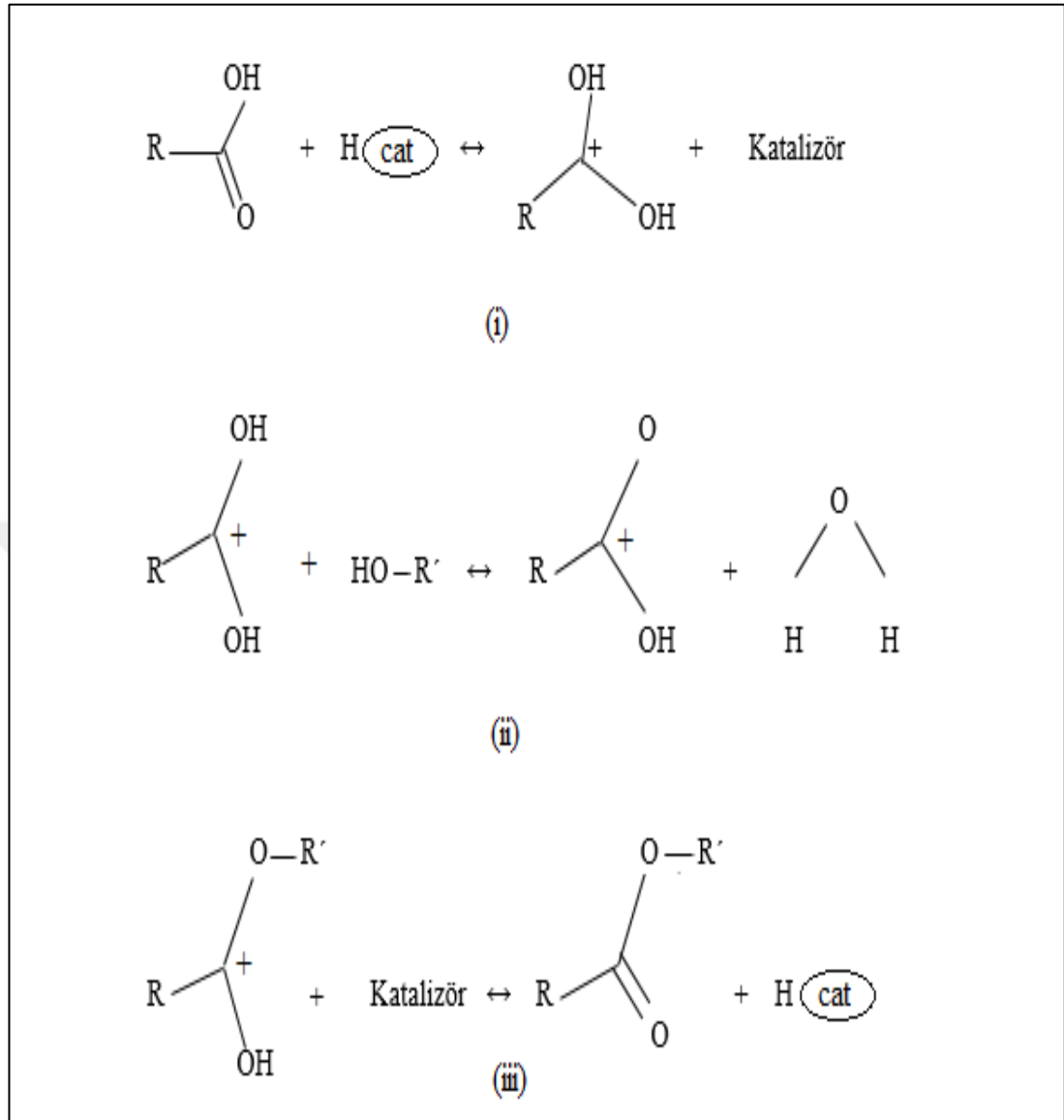
Esterlerin genel konfigürasyonu şekil 2.1.'de gösterilmiştir



Şekil 2.1. Esterlerin genel konfigürasyonu

Organik esterler kimya sanayiinde çözücü, inceltici, aroma verici ya da temizlik ürünlerinde dezenfektan ham maddesi olarak sıklıkla kullanılan kimyasallardır (Paiva E. J. M. ve diğ., 2015)

Asidik katalizör varlığında karboksilik asitler ve alkollerden esterlerin oluşumu için reaksiyon mekanizması şekil 2.2. de gösterilmiştir (Lilja J. ve diğ., 2002)



Şekil 2.2. Esterleşme mekanizması

Esterleşme reaksiyonu, katalizörden kopan bir protonun karboksilik aside aktarılmasıyla başlatılır. Proton, oksijenin karbon çiftine çift bağlanmış olan tek çiftlerinden birine bağlanır ve Protonun oksijene aktarılması ile proton pozitif bir yük kazanmış olur. Daha sonra, karbon atomu üzerindeki pozitif yük, alkol molekülünün hidroksil grubu tarafından tutulur ve sonrasında bir su molekülü ayrılır. Son olarak, katalizör, protonun iyondan katalizör yüzeyine aktarılmasıyla geri kazanılır. Karboksilik aside protonun aktarılması olayı hızlı bir adım olarak kabul edilirken, nükleofilik sübstitüsyonun genellikle yavaştır. Nükleofilik sübstitüsyonun ardından

reaksiyonu ester-su oluşumu ve katalizörün geri kazanımı ile sonuçlanan hızlı adımlar takip eder (Ali S. H. ve diğ., 2007; Lilja J. ve diğ., 2002)

2.2. Literatürde Karşılaşılan İzopropil Asetat Sentezi İle İlgili Çalışmalar

İzopropil asetate sentezi ile ilgili literatür çalışmaları sıklıkla geleneksel bir yöntem olan reaktif distilasyon prosesi ile yapılmaktadır. Distilasyon prosesinde sıvı-sıvı karışımların birbirlerinden ayrılması kaynama noktası farkı ile yapılır ve distilasyon ünitesinde sadece ayırma gerçekleşebildiğinden saflaştırma adımı için yardımcı bir sisteme daha ihtiyaç duyulur (Lee H. ve diğ., 2012). Bu durum maliyeti artırırken aynı zamanda yüksek enerji sarfiyatını da beraberinde getirir. Bu duruma en büyük alternatif pervaporasyon sistemidir. Pervaporasyon prosesinde ayırma ve saflaştırmanın aynı anda gerçekleştirilebilmesi enerji sarfiyatını en aza indirerek maliyeti de beraberinde düşürmektedir.

Qui ve Malone 2011; İzopropil Asetat Sentezi için Kesikli Reaktif Distilasyon çalışmalarında; Reaktif distilasyonun avantajlarıyla birleştiren toplu reaktif damıtmanın bilinen geleneksel distilasyona etkili bir alternatif olabileceğini öngörmüşlerdir. Bu yöntemle yığın reaktif distilasyonun yarı yığın reaktif distilasyona kıyasla %20 daha yüksek üretim verimliliği sağlayabileceğini de saptamışlardır.

Sanz ve Ghemling 2006a; Asetik asitin izopropanol ile esterleştirilmesini pervaporasyon ile birleştirerek yaptıkları çalışmada Amberlyst 15 tarafından heterojen katalizli sentez ve izopropil asetate hidrolizi incelenmişlerdir. Ayrıca, bu çalışmada, ticari polimerik membran PERVAP® 2201 kullanılarak karışımın pervaporasyon ile ayrılması araştırılmışlardır. Geçirilen akının, besleme ve sıcaklıktaki su içeriği ile arttığı bulunmuşlardır. Bu ticari membran, çalışma kapsamında incelenen bileşim ve sıcaklık aralığında suya karşı yüksek bir seçicilik göstermiştir. Bu sonuçlara dayanarak, membran reaktörleri kullanılarak daha yüksek dönüşümler elde etmek için, membran PERVAP® 2201'in seçici olarak oluşan suyu esterifikasyon reaksiyonundan uzaklaştırmak için kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Sanz ve Ghemling 2006b; asetik asitin izopropanol ile esterifikasyonunu, pervaporasyon ünitesi ile kombine bir reaktörde gerçekleştirmiş ve elde edilen dönüşümler, denge dönüşümünden belirgin olarak daha yüksek bir oranda bulunmuştur.

Rabindran Jermy B. ve Panduranga A. 2006; asetik asit ile basınç koşulu altında izopropanol ve n-propanol gibi propanol izomerlerin esterleşme reaksiyonunda mezofor moleküler eleklerin katalitik aktivitesini test etmişlerdir. Al-MCM-41 Si / Al oranlarının, reaksiyon sıcaklığının, zamanın, mol oranının (alkol: asit) ve propanol dönüşümü üzerine katalizör yüklemesinin etkisi incelenmişler, Al-MCM-41 (Si/Al = 30), yüksek Brönsted asit bölgeleri yoğunluğu nedeniyle diğer Si/Al oranlarından daha aktif olarak bulunmuşlardır ve reaksiyonun kullanılan katalizörün hidrofobik özelliklerinden etkilendiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca reaksiyonu Al-MCM-41 ile aynı şartlar altında HY zeolit ve H mordenit üzerinde çalışmışlar ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Al-MCM-41'in Si/Al oranlarının, reaksiyon sıcaklığının, zamanının, mol oranının (propanol: asetik asit) ve katalizör yüklemesinin izopropanol ve n-propanol dönüşümü üzerindeki etkilerini araştırmışlar ve daha fazla dönüşüm elde etmek için optimize etmişlerdir. Asetik asidin izopropanol ve n-propanol ile Al-MCM-41 üzerinde esterleştirilmesinin, %100 seçicilik ile dönüşümdeki artış Al-MCM-41 katalitik etkinliğini kanıtladığı sonucuna varmışlardır. Al-MCM-41 (Si/Al = 30), HY zeolit ve H mordenit gibi diğer ticari katalizörlerle karşılaştırdıklarında çok daha aktif olduğunu kanıtlamışlardır.

Verma L. M. Ve diğ. 2011; İzopropil alkol ve asetik asitten oluşan izopropil asetat esterinin üretimini, *Bacillus cereus* MTCC 8372'nin silika-immobilize lipazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Safılaştırılmış bir termoalfalofilik hücre dışı lipazı, silis üzerine adsorpsiyon yoluyla immobilize etmişlerdir ve substratların (izopropil alkol ve asetik asit; 25 ile 100 mM), biyokatalizörün (25–125 mg / mL), reaksiyon süresinin, reaksiyon sıcaklığının, organik çözücülerin, moleküler eleklerin ve başlangıç su aktivitesinin benzerliklerinin çeşitli parametrelerdeki etkilerini optimal ester sentezi için çalışmışlardır. Optimize edilmiş koşullar altında izopropil alkol ile asetik asiti 55°C'de n-heptan içinde bağlı lipaz (25mg) kullanarak ve sürekli karıştırma (160 rpm) altında reaksiyona sokmuşlardır ve 66,0mM izopropil asetat üretmişler; Moleküler eleklerin eklenmesi ile (3°A x 1.5mm), ester sentezinde (73,0 mM) belirgin bir artışın olduğunu saptamışlardır. Ester sentezini, önceden dengelenmiş doymuş tuz çözeltisi LiCl ile ilişkili su aktivitesi ile arttırmışlar ve hareketsizleştirilmiş lipazın, yeniden kullanımın 6. döngüsünden sonra aktivitesinin %50'sinden fazlasını koruduğunu gözlemişlerdir.

Mitran ve Pavel 2014; Mevcut çalışma, CeO_2 ve Al_2O_3 üzerinde desteklenen molibden oksitlerin, propanol ile asetik asit esterleşmesi için katalizörler olarak araştırılması konusu üzerinde çalışmışlardır. Reaksiyon zamanı, molar oran gibi çeşitli reaksiyon parametrelerinin etkileri asetik asit-alkol, sıcaklık, katalizör tipi ve asetik asit üzerine yükleme dönüşüm ayrıntılı olarak araştırmışlardır ve alümina üzerinde %10 molibden oksit içeren katalizörün, asetik asit dönüşümüne yaklaşık %76 ve propil asetat'a karşı %100 seçicilik sağlayan mükemmel katalitik davranış sergilediği bulmuşlardır.

2.3. Literatürde Karşılaşılan Sülfolama İşlemi İle İlgili Çalışmalar

Pito D. S. ve diğ. 2009; Sükrozun hidrolizini 80°C 'de katalizör olarak sülfonik asit grupları ile poli (vinil alkol) (PVA) üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Farklı çapraz bağlama derecesine sahip birkaç farklı PVA hazırlamışlardır. PVA üzerindeki sülfonik asit gruplarının miktarındaki artışa bağlı olarak PVA matriksinin katalitik aktivitesinin çapraz bağlama derecesiyle arttığını gözlemlemişlerdir.

Hasegawa Y. ve diğ. 2012, membranı, adipik asidin izopropil alkol ile esterleştirilmesine katalizör olarak sülfürik asit kullanılarak uygulamıştır. Membran, sülfürik asit ile doğrudan temastan kaçınmak için buhar fazına yerleştirmişler ve su buharını, buhar geçirgenliği ile uzaklaştırmışlardır. Diizopropil adipat veriminin, membran yardımı ile %56'dan %98'e çıktığını saptamışlardır.

Tseng C. ve diğ. 2011; Direkt metanol yakıt pili uygulamaları için içten ağ oluşturan sülfonlanmış poli (vinil alkol) (SPVA) proton değişim membranları üretmişlerdir. SPVA'ü bir asetalizasyon reaksiyonu yoluyla sentezlemişlerdir. Membranı daha sonra deiyonize suya batırılarak cam levhadan sıyırmışlar, 24 saat oda sıcaklığında metanol içinde çözücünden arınması için bekletmişler ve son olarak hazırlanan membranları, 24 saat boyunca oda sıcaklığında 1 M H_2SO_4 içine batırılarak proton değiştirme işlemi yapmışlardır.

Seepunkai ve Wootthikanokkhan 2007;

Doğrudan bir metanol yakıt hücresinde (DMFC) bir proton iletken membran olarak kullanılmak üzere sülfonlanmış poli (vinil alkol) (PVA) membranını, PVA'nın sülfaoasetik asit ve poli (akrilik asit) ile reaksiyona sokulmasıyla hazırlamışlardır. Sülfaoasetik asit ve poli (akrilik asit) miktarının sülfonatlı PVA membranların proton

iletkenliği, metanol geçirgenliği, su alımı ve iyon değişim kapasitesi (IEC) zerindeki etkileri, empedans analizi, gaz kromatografisi, gravimetrik analiz ve farklı titrasyon teknikleri için incelemişlerdir. Slfonatlı PVA membranların proton iletkenlik değerlerini Nafion115 membranı ile karşılaştırmışlar ve sülfonatlı PVA membranlarının metanol geçirgenlik değerlerinin çok fazla olduğunu gözlemlemişlerdir.

Yazarların diğer bir çalışmaları ise 2008;

PVA'nın slfonasyonu işlemine, çözeltiye slfosksinik asit (PVA'ya göre %20 ağ/ağ) ilave ederek gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca daha yüksek bir dereceye sahip sülfonlanmış PVA membranın ağırlıkça daha fazla miktarda slfosksinik asit kullanılmasıyla hazırlanabildiği, ancak elde edilen polimerin membran uygulamaları için çok kırılgan ve kullanıma uygun olmadığını saptamışlardır. Bu nedenle çalışmalarında, %20 slfosksinik asitle hazırlanan kısmen sülfonatlanmış PVA kullanmışlardır.

Laurent Dambies L. ve diğ. 2010; farklı moleküler ağırlıklara (10.000, 50.000 ve 100.000 Da) sahip poli (vinil alkol) bazlı ve sülfolanmış suda çözünebilir polimer hazırlanmışlar ve polimer destekli ultrafiltrasyonda kullanarak kobaltın uzaklaştırılması için ticari olarak temin edilebilir poli (akrilik asit) karşı test etmişlerdir. Yüksek redüksiyon oranlarını, sülfolanmış poli (vinil alkol) (PVA 10.000 ve 50.000 Da) ile pH 3 ve 6 arasında elde etmişlerdir ve benzer moleküler ağırlıklara sahip poli (akrilik asit) (PAA)'ın bu pH aralığında oldukça zayıf olduğunu saptamışlardır. Slfonasyonun, PVA'nın önemli ölçüde sorpsiyon yeteneğini geliştirdiğini gözlemlemişlerdir ve sülfolanmış PVA 10.000, pH değer 3 ile 6 arasında %95'in üzerinde redüksiyon oranıyla en iyi kompleksleştirici madde olduğunu göstermişlerdir.

Zhang H. ve diğ. 2015; Sülfolanmış katyon değiştirme reçinelerini (s-CER'ler), tek yan ürün olarak su ile biyodizel üretmek için serbest yağ asitlerinin (FFA'lar) esterleştirilmesinin katalizine yönelik sıvı asitlerin bir değişimi olarak geniş çapta incelemişlerdir.

Bununla birlikte, üretilen suyun, s-CER'lerde sülfonat gruplarına güçlü bir afinitesi olduğunu, bununla esterleşme için reaktif bölgeleri bloke ederek katalizörün aktivitesini azalttığını görmüşlerdir.

Bu teknik ile afinite engelinin üstesinden gelmek için PVA'nın s-CER'lerden çok daha güçlü bir su emme ve çok düşük bir seçiciliğe sahip olmasından dolayı bir polivinil alkol) (PVA) matrisi içinde s-CER ince tanecikleri dahil ederek bir s-CER / PVA kompoziti tasarlamışlardır.

CER / PVA ile, 8 saatlik bir reaksiyondan sonra reaksiyon dönüşümünün %80,1'den % 97,5'e çıktığını göstermişlerdir.

Katalitik kompozitlerde PVA kullanımının, esterleşme ve su üretimi ile diğer katı asit katalizli reaksiyonlarda yan etkilere (yani suya) sahip ürünlerin uzaklaştırılması için yeni fikirler sunabileceğini saptamışlardır.

Kar P. ve diğerleri 2016; Bir dizi sülfolanmış polivinil alkol-Zr-sütunlu kil nanokompoziti sentezlemişlerdir. Düşük molekül ağırlıklı polivinil alkol (PVA)'ü klorosülfonik asit kullanılarak sülfolanmışlardır.

Sülfolanmış PVA' ü, ana kil ve Zr-sütunlu kil (Zr-P) matrisi içinde interkalasyona tabi tutmuşlardır. Alternatif bir yaklaşımda, polivinil alkol başlangıçta kil ve Zr-P yapısına, ardından kil matrisinin içine in-situ sülfonasyona bağlanmıştır. Oluşturdukları bu kompozit malzemeyi XRD, FTIR, Raman, UVEvis ve FE-SEM analitik teknikleri kullanılarak karakterize etmişlerdir. Polimer türlerin ve Zr sütunlarının sokulmasından dolayı kil ara tabakasında genişleme XRD çalışmasından gözlemlenmiştir. FTIR ve UVEvis çalışması ile, kompozit materyallerde hidratlanmış sülfonik asit kümelerinin varlığını ortaya çıkarmışlardır. Kompozit malzemelerin, yüksek verimde ve saflıkta yapısal olarak farklı hekza hidro pirimidinlerin sentezi için yüksek derecede aktif olduğu bulunmuştur. Bu çalışmanın neticesinde ise yapısal olarak farklı hekza hidroksipirimidinleri, kompozit katalitik sistemler kullanarak yüksek verimde ve saflıkta sentezlemeyi başarmışlardır.

Bo S. Ve diğ. 2018; etil asetatın sentezi için PVCMR'de sülfizoftalik asit ile PVA'yı sülfolanmış ve çift fonksiyonlu katalitik kompozit membran geliştirerek esterleşme reaksiyonunda kullanmışlardır. Denge dönüşümü katalitik kompozit membran kullanılmaksızın gerçekleştirilen reaksiyonda 75°C'de ve 12 saat içinde sadece %72 iken, aynı koşullar altında katalitik kompozit membran kullanılarak su yan ürününün sürekli olarak uzaklaştırılması ile birlikte yaklaşık %24'lük bir artış ile %96'ya ulaşmıştır.

2.4. Literatürde Karşılaşılan Pervaporasyon Membran Reaktör, Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör ve Katalitik Membran Reaktör Çalışmaları

Kimya sanayiinde tercih sebebi giderek artan hibrit proseslerin başında pervaporasyon membran reaktörler gelmektedir. Membranlar ve membran ile birleştirilerek kullanılan prosesler, özellikle termodinamik olarak dengeyi sınırlayıcı reaksiyonlarda ürünlerin seçici olarak sistemden ayrılmasıyla verimin artmasının ve buna bağlı olarak dengeyi istenilen yönde değiştiren sistemlerdir (Khajavi S. ve diğ., 2010).

Pervaporasyon sistemine hibrit oluşturulması ile ilgili literatürde karşılaşılan bazı çalışmalar tablo 2.1. gösterilmiştir (Laia I. ve diğ., 2007):

Tablo 2.1. Pervaporasyon sistemine hibrit oluşturulmuş literatürdeki bazı reaksiyonlar

Proses	Hibritleştirilen Proses	Kullanılan Membran Türü
Benzen-Sikloheksan Ayırma	Pervaporasyon-Distilasyon	Organofilik
Bütil Asetat Üretimi	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik
N-Bütil Oleat Üretimi	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik
Karboksilik Asit-Ester Üretimi	Pervaporasyon-Distilasyon	Organofilik
Dietil Tartrat Üretimi	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik
Dimetil Karbonat Üretimi	Pervaporasyon-Distilasyon	Organofilik
Dimetil Asetat Üretimi	Pervaporasyon-Distilasyon	Hidrofilik
Dimetil Üre Üretimi	Pervaporasyon-Reaktör	Hidrofilik
Etanol Üretimi	Pervaporasyon-Distilasyon	Hidrofilik
Etil Asetat Üretimi	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik
Etil Karboksilat Üretimi	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik
Etil Oleat Üretimi	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik
Etil Valerat	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik
Füzel Yağı Ayırma	Pervaporasyon-Distilasyon	Hidrofilik

Tablo 2.1. (Devam) Pervaporasyon sistemine hibrit oluşturulmuş literatürdeki bazı reaksiyonlar

Proses	Hibritleştirilen Proses	Kullanılan Membran Türü
Metil İzobütil Keton Üretimi	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik
Propil Propiyonat Üretimi	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik
İzopropanol Üretimi	Pervaporasyon-Distilasyon	Hidrofilik
İzopropil Propiyonat Üretimi	Pervaporasyon-Esterleşme Reaktör	Hidrofilik

Pervaporasyon ile esterleşme reaksiyonlarının ve kullanılan membran ile türlerinin literatürde karşılaşılan örnekleri tablo 2.2.'de gösterilmiştir (Lipnizki F. ve diğ., 1999):

Tablo 2.2. Literatürde karşılaşılan pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarına bazı örnekler

Esterleşme Reaksiyonu	Kullanılan Membran Çeşidi	Kullanılan Membran Türü
Laktik Asit + Etanol	Kitosan-Tetraethoksisilan Hibrit	Hidrofilik Organik-İnorganik Hibrit Membran
Asetik Asit + Metanol	Nafyon	Hidrofilik Katalitik Aktif Membran
Asetik Asit + Bütanol	GFT-1005 Ve TI-B	Hidrofilik Organik Membran
Laktik Asit + Etanol	Polidimetilsiloksan (PMDS)	Hidrofobik Çabraz Bağlı Membran
Süksinik Asit + Etanol	PERVAP 2201	Hidrofilik Polimerik Membran
Asetik Asit + İzobütanol	PERVAP 2201	Hidrofilik Polimerik Membran
Asetik Asit + Etanol	PERVAP 2201	Hidrofilik Polimerik Membran
Laktik Asit + Etanol	PERVAP 2216	Hidrofilik Polimerik Membran
Asetik Asit + Etanol	PERVAP 1000	Hidrofilik Polimerik Membran
Asetik Asit + İzopropanol	PERVAP 2201	Hidrofilik Polimerik Membran
Propiyonik Asit + İzopropanol	PERVAP 2201	Hidrofilik Polimerik Membran
Oleik Asit + İ-Amil Alkol	PERVAP 1005	Hidrofilik Polimerik Membran

Tablo 2.2. (Devam) Literatürde karşılaşılan pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarına bazı örnekler

Esterleşme Reaksiyonu	Kullanılan Membran Çeşidi	Kullanılan Membran Türü
Asetik Asit + Etanol	PERVAP 1005	Hidrofilik Polimerik Membran
Asetik Asit + Benzil Alkol	PERVAP 1005	Hidrofilik Polimerik Membran
Asetik Asit + Etanol	Polieterimid- γ Alümina Kompozit	Hidrofilik Kompozit Polimerik-İnorganik Membran
Asetik Asit + n-Bütanol	PVA	Hidrofilik Polimerik/Seramik Kompozit Membran

Borges ve diğ. 2008; asetik asit ve etanolün laboratuvar ölçeğinde ve hafif çalışma koşullarında ester dönüşümünü arttırmak için pervaporasyon destekli heterojen katalitik esterleşme reaksiyonunu araştırmışlardır. Pervaporasyon destekli esterleşme reaksiyonunu, Amberlyst 15 ve 35 katalizör ve hidrofilik Pervap 1000 membranı (Sulzer) kullanılarak laboratuvar ölçeğinde bir pervaporasyon sisteminde gerçekleştirmişler ve reaksiyon ile ayırmayı, iki ayrı aşamada ve tek bir katalitik membran aracılığıyla gerçekleştirmişlerdir. İlk olarak membran destekli reaktör için, membran alanının reaksiyon hacmine oranının, denge dönüşümü için önemli bir parametre olduğu gözlemlenmişler ve katalitik membran ile 60°C'de, etil asetat dönüşümünde %60'a varan bir artış olduğunu saptamışlardır.

Pereira ve diğ. 2010; etil laktat sentezini silikalı ve su seçici ticari membran kullanılarak pervaporasyon membran reaktör ile gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca membran defektleri ve kütle aktarım sınırlamalarının varlığını değerlendirmek için ise besleme basıncını ve akışkanın etkisini araştırarak ön çalışmalar yapmışlardır. Daha sonra, kütle transferi sınırlamalarının olmadığı durumlarda, membran performansını, her bir karışımın (su / etanol, su / etil laktat ve su / laktik asit) akış ve seçiciliğini ölçen farklı bileşim ve sıcaklıklarda deneysel olarak değerlendirmişlerdir. Hem izotermal hem de izotermal olmayan şartlarda ve pervaporasyon membran reaktörde 70 °C'de %98 laktik asit dönüşümüne ve %96 etil laktat saflığına ulaşmışlardır.

Zhang ve diğ. 2014; kompozit bir yapıya sahip olan katalitik olarak aktif bir pervaporasyon membranı hazırlamışlardır. Hazırlanan membranın SEM görüntülerinde, üç katman içeren yapısını gösterir: üst tabaka alaşımlı katalitik tabaka, orta tabaka yoğun PVA seçici tabaka ve alt tabaka da ticari olarak temin edilebilen

PES destek tabakasını görmüşlerdir. Asetik asit ve n-bütanolün esterleşmesini pervaporasyon sisteminde incelemişlerdir. Pervaporasyon membran reaktörde asetik asit ve n-bütanolün esterleşme reaksiyonu sonucu, asetik asit dönüşümünün, katalizör olarak aktif membran kullanılarak 85°C'de 20 saatte %91,4'e ulaştığını gözlemlemişlerdir. Denge dönüşümünü ise aynı şartlarda %71,9 bulmuşlardır.

Hilmioğlu ve Nigiz 2016; Bu çalışmada borik asitle kaplanmış bir karboksimetil selüloz kompozit katalitik membran hazırlamışlar ve etil laktat sentezi için membran destekli pervaporasyon da kullanmışlardır.

Pervaporasyon katalitik membran reaktör (PVCMR) sisteminin reaksiyon ve ayırma kabiliyetini değerlendirmek için katalizör yükleme, sıcaklık, molar besleme oranı ve reaksiyon süresinin etkisini araştırmışlardır. Reaksiyon performansını laktik asit dönüşüm verilerini kullanarak elde etmişlerdir. Sıcaklığı 55°C'den 75°C'ye yükselterek dönüşümün %51'den %71'e çıktığını gözlemlemişlerdir. Alkol ve asit molar oranını 75 ° C'de üç katına çıkararak dönüşümü %83 olarak elde etmişlerdir. Ayrıca, katalitik membranın aktivitesinin %93,6'sını koruduğu görülmüştür.

Zhang ve diğ. 2017; asetilazasyon reaksiyonu için polivinil alkol / polietersülfon aktif katalizör olarak $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ kullanarak hazırlamışlardır ve bu membranı pervaporasyon da kullanarak reaksiyonda oluşacak olan yan ürün suyu sürekli olarak uzaklaştırılması ve böylelikle mevcut reaksiyonun dönüşümünün artırılması amacı ile kullanmışlardır.

Hazırladıkları kompozit katalitik membranın SEM görüntülerinde, katalizör $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ile sabitlenmiş oldukça gözenekli bir "sünger benzeri" katalitik tabakanın bir polivinil alkol / polietersülfon pervaporasyon membranı üzerinde homojen bir şekilde kaplandığını görmüşlerdir.

Pervaporasyonda kullanılan membran ile optimize koşullar altında, gliserol dönüşümünün %93'e ulaştığını ve 75°C'deki denge dönüşümü ile karşılaştırıldığında yaklaşık %52'lik bir dönüşüm artışı sağlandığını kanıtlamışlardır.

Hilmioğlu ve Ünlü 2018; Kitosan polimer matrisine homojen katalizör "Sülfosüksinik asit" eklemişler ve fonksiyonel katalitik membran hazırlamışlardır. Sülfosüksinik asit (SSA) yüklü fonksiyonel kitosan membranı pervaporasyon katalitik membran reaktöründe yakıt biyo-düzenleyici etil levulinat sentezlemek için kullanmışlardır.

Fonksiyonel membran TGA ve SEM ile karakterize etmişlerdir. SSA yüklü fonksiyonel kitosan membranların performansı, ayırma performansı üzerindeki etkiyi incelemek için farklı çalışma koşullarında (besleme konsantrasyonu, sıcaklık, SSA miktarı) ikili etanol / su karışımları ile araştırmışlardır. Reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı ve molar besleme oranı gibi çalışma koşullarını optimize etmek için pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyler gerçekleştirmişlerdir. Teorik dönüşüm verileri ile deneysel verilerin aynı doğrultuda olması ile önerilen modelin yürütülen çalışma için uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

Literatürdeki bazı katalitik membran ile yapılan esterleşme reaksiyonları tablo 2.3. de verilmiştir.

Tablo 2.3. Katalitik membran ile gerçekleştirilmiş literatürdeki bazı esterleşme reaksiyonları

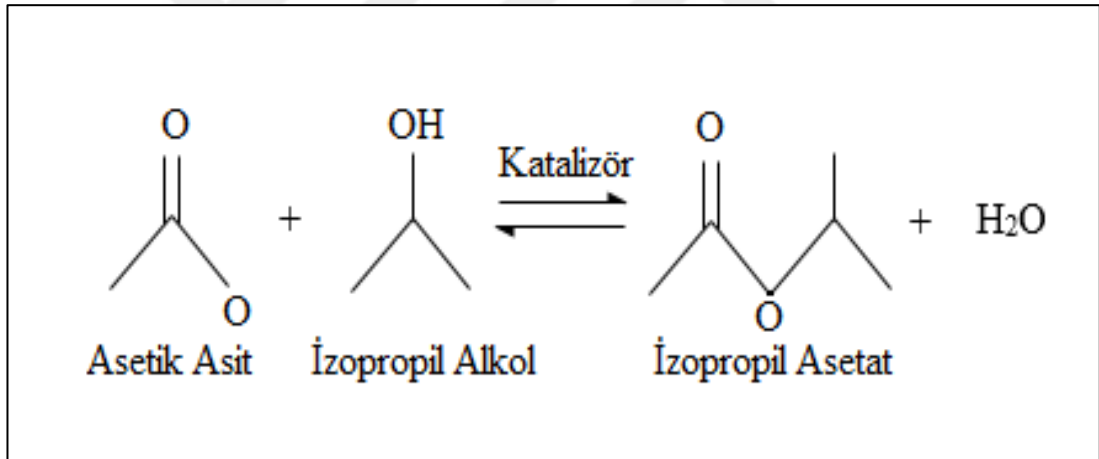
Esterleşme reaksiyonu	Membran çeşidi	Kullanılan Katalizör	Dönüşüm Değeri	Kaynak
Asetik Asit-Etanol	PERVAP 1000 (Ticari)	Amberlyst 15 ve Amberlyst 35	%60	(Figueiredo ve diğ., 2008)
Laktik Asit-Etanol	Ticari Silika Membran	-	%98	(Preiraa ve diğ., 2010)
Asetik Asit-n-Bütanol	Katalitik Aktif Kompozit Membran	-	%71,9	(Zhang W. ve diğ., 2014)
Laktik Asit-Etanol	Karboksimetilselüloz	Borik Asit	%83	(Nigiz F. U. ve Hilmioğlu N., 2016)
Gliserol-Siklohekzan	PVA/PES	Zr(SO ₄).4H ₂ O	%93	(Weihua Qing W. ve diğ., 2017)
Levulinik Asit-Etanol	Kitosan	SSA	-	(Unlu D. ve Hilmioğlu D. N., 2018)

2.5. Çalışılan Konunun Literatüre Katkısı Ve Önemi

2.5.1. İzopropil Asetat

Esterler, kimyasal proses endüstrileri için büyük öneme sahiptir ve başlıca aroma bileşikleri grubudur [16, 17] aynı zamanda meyveli bir kokuya sahiptirler ve yapay tatlandırıcı veya koku verici olarak kullanılırlar. Bunlar arasında, asetat esterleri, vernik, mürekkep, sentetik reçineler ve yapışkan ajanların üretiminde yaygın olarak kullanılan önemli organik çözücülerdir (Verma L. M. ve diğ., 2011; Laia I. ve diğ., 2007)

İzopropil asetat; izopropil alkol ile asetik asitin belirli ortam koşullarında ve sülfürik asit (H_2SO_4), sülfosüksinik asit, amberlit15, HZSM-5, paratoluen sülfonik asit veya iyon değiştirici reçineler gibi katalizörler kullanılarak reaksiyona girmesi ile elde edilirler. Şekil 2.3' de izopropil asetatın kimyasal konfigürasyonu verilmiştir.



Şekil 2.3. İzopropil asetatın kimyasal konfigürasyonu

İzopropil asetatlar, verniklerin, mürekkeplerin, sentetik reçinelerin ve yapışkan ajanların üretiminde yaygın olarak kullanılan önemli organik çözücülerdir ve etil selüloz, nitroselüloz, metakrilik reçine ve epoksi reçineler gibi birçok sentetik reçine ile kauri ve manila zamkları, rosin ve dammar gibi birçok doğal reçine için etkili bir çözücü olarak tanımlanmaktadır. Hızlı buharlaşma ve gözenekli bir ortamın atmosferik nemi absorbe etme kapasitesi düşük olması nedeniyle baskı mürekkeplerinde, özellikle gravür mürekkeplerinde önemli bir bileşendir. Yapıştırıcılar, aroma maddeleri ve parfüm üretiminde de çözücü olarak kullanılır (Qi W. ve Malone M. F., 2011; Lee H.ve diğ., 2012)

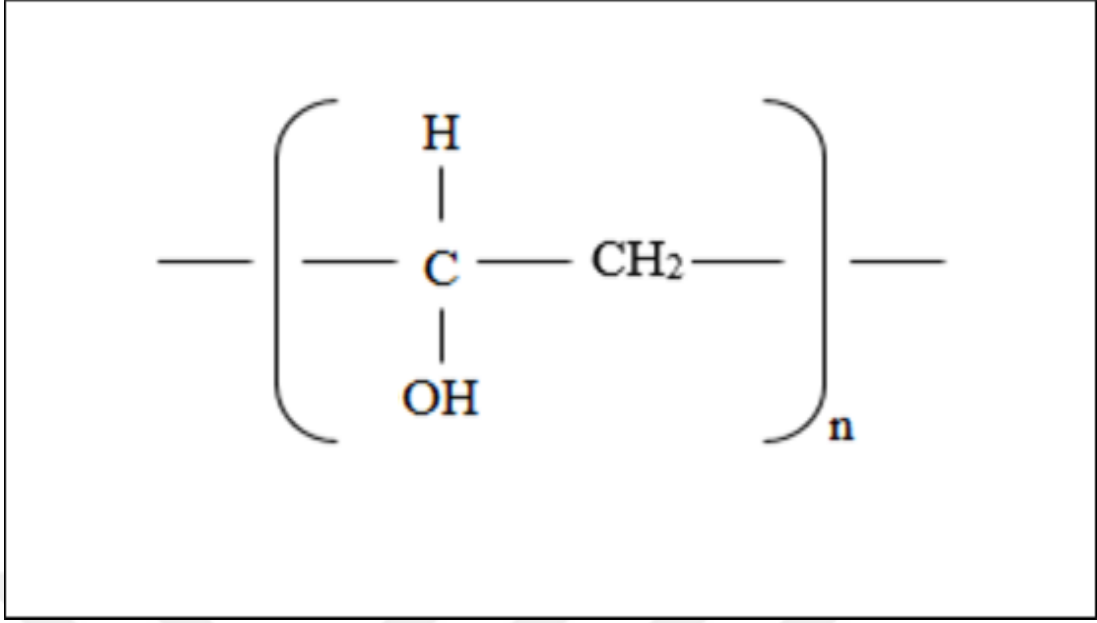
İzopropil asetat sentezi ile ilgili literatür çalışmaları sıklıkla distilasyon, reaktif distilasyon uygulaması olarak karşımıza çıkmakla birlikte sınırlı sayıda pervaporasyon membran reaktör uygulaması da mevcuttur (Sanz M. T. ve diğ., 2006a; Sanz M. T. ve diğ., 2006b; Xia S. ve diğ., 2011). Reaktif distilasyon gibi tek bir kolon içinde gerçekleştirilen reaksiyon sonunda izopropil asetat ile yan ürün su ve izopropil alkol aynı sistem içinde birlikte azeotrop bir karışım oluştururlar. Bu durumda oluşan karışımı ayırmak ve saflaştırmak geleneksel olarak kullanılan distilasyon ile mümkün değildir. Bu sebeble izopropil asetatın saflaştırılması işlemi için ekstraktif veya azeotropik distilasyona gereksinim vardır. Ancak bu sistemler çok yüksek yatırım maliyetleri ve enerji sarfiyatı gerektirir. Ekstraktif veya azeotropik distilasyona alternatif olarak pervaporasyon membran reaktörün uygulanacağı sistem maliyet ve enerji sarfiyatını en aza indirerek pervaporasyonun çevreci işletilmesi ile de tercih sebebi olması oldukça mümkündür (Dimitrenko M. E. ve diğ., 2018; Van Baelen D. ve diğ., 2005; Bolto B. ve diğ., 2011; Chandane V. S. ve diğ., 2017)

2.5.2 Poli(vinil alkol) özellikleri ve kimyasal yapısı

Poli (vinil alkol) (PVA), iyi kimyasal ve termal kararlılığa sahip yarı kristalli, hidrofilik bir polimerdir. PVA yüksek oranda biyolojik olarak uyumludur ve toksik değildir.

Kolayca işlenebilir ve yüksek su geçirgenliğine sahiptir. PVA, bir jel oluşturmak üzere farklı çapraz bağlama maddeleriyle kolayca reaksiyona giren suda çözünen bir polimerdir. PVA çeşitli çözücüler ile jel oluşturabilir. Bu özellikler, tıbbi, kozmetik, gıda, ilaç ve ambalaj endüstrilerinde geniş bir uygulama yelpazesinde PVA kullanımına yol açmıştır. PVA içeren çözeltiler, çeşitli yapıları üretmek için sol-gel işlemi, faz ayırma ve donma-çözülme de dahil olmak üzere birçok teknikle işlenmiştir.

PVA'nın sulu çözeltilerinin dondurulması ve çözülmesiyle, yüksek mekanik mukavemete ve yüksek elastikiyete sahip olan hidrojelere değinilmiştir. Diğer taraftan, PVA, hidrojel veya film oluşturmak için selüloz türevleri, kitosan, nişasta veya gellan ile harmanlanabilir (Koski A. ve diğ., 2004). Şekil 3.4.'de poli(vinil alkol) (PVA) kimyasal yapısı gösterilmiştir.



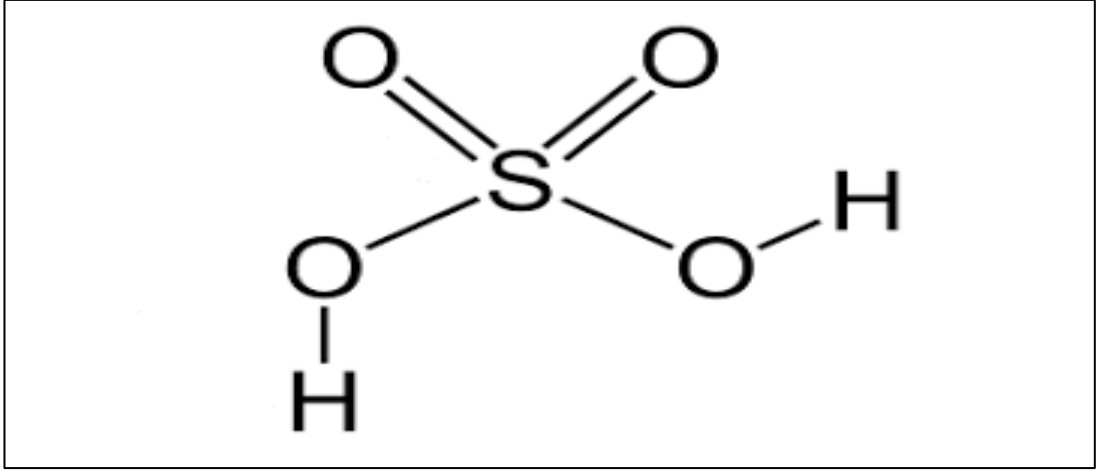
Şekil 2.4. Poli(vinil alkol) (PVA) kimyasal yapısı

Polivinil alkol, Vinil asetat ve bir katalizörün polimerizasyonu sonucu türetilen renksiz, termoplastik, suda çözünebilir, reçinemsiz polimerdir. Polivinil alkol bir polivinil esterinin (polivinil asetat) hidroliziyle hazırlanır. PVA reçinelerinin mükemmel kimyasal direnci, fiziksel özellikleri ve biyouyumluluğu, giysi ve endüstriler için fiberler, yapıştırıcılar ve bağlayıcılar, filmler, zarlar, ilaç verme sistemi için malzemeler ve kanser hücresi öldürücü embolik malzemeler gibi geniş pratik uygulamalarına yol açmıştır.

PVA fiberi, yüksek kristalli kafes modülü nedeniyle yüksek gerilme ve basınç dayanımına, çekme modülüne ve aşınma direncine sahiptir. Moleküler ağırlık, sabunlaşma derecesi ve sindiyotaktiklik gibi, PVA'nın bu fiziksel özelliklerini maksimize etmek için kontrol edilebilir. Özellikle moleküler ağırlık, PVA'nın fiziksel özelliklerini etkileyen temel bir parametredir ((Lee S. J. ve diğ., 2004).

2.5.3 Sülfürik Asit (H₂SO₄)

Sülfürik asit yoğun ve berrak bir sıvıdır. Gübrelerin yapılması, metalik cevherlerin yıkanması, petrolün rafine edilmesi ve sayısız kimyasal yapısı ve malzeme üretimi için kullanılır. Dünya çapında yılda yaklaşık 180 milyon ton sülfürik asit tüketilmektedir. Şekil 2.5.'de sülfürik asit kimyasal formülü görülmektedir:



Şekil 2.5. Sülfürik asitin kimyasal konfigürasyonu

Konsantre sülfürik asit, yüksek kaynama noktasına sahip yapışkan ve susuz inorganik bir çözücüdür. (Jun Zhao J. ve diğ., 2017).

Esterleştirme için homojen asitlerin kullanılması, bir reaksiyon ortamından asetat esterinin, biyodizel gibi ürünlerin ayrışmasının zorluğuna, büyük miktarda atıksu oluşumuna ve ekipmanın önemli ölçüde aşınması gibi birçok soruna neden olurken ihtiyaç duyulan sülfürik asit miktarındaki azaltmalar risk azaltma, ekonomik avantaj ve çevre koruma açısından oldukça elverişli olacaktır (Zhang H. ve diğ., 2016; Riego J. M. ve diğ., 1996).

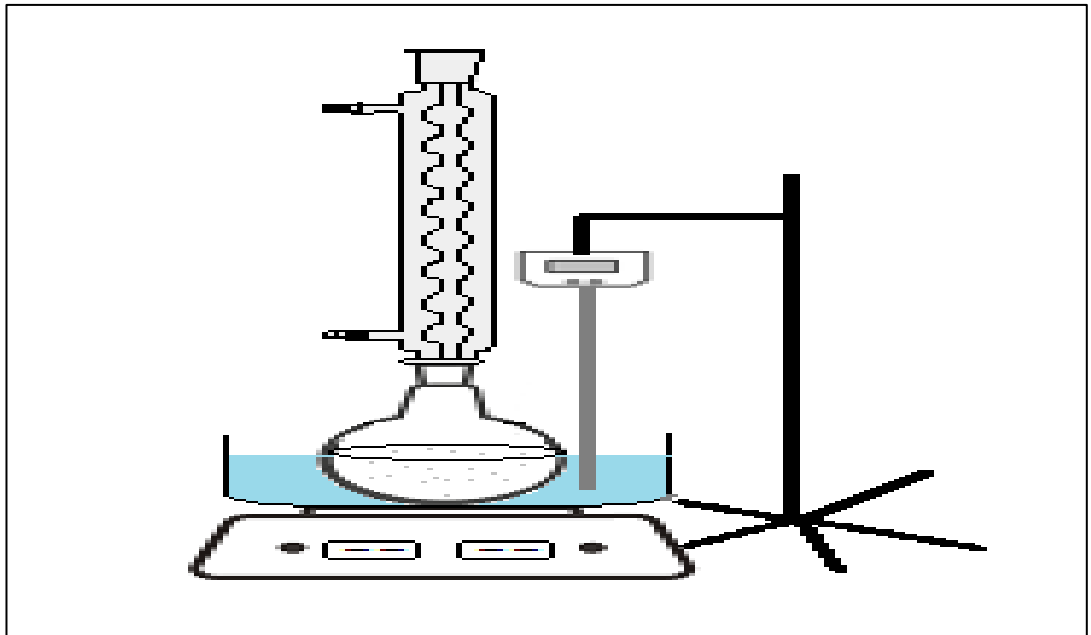
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Deneyler için kullanılan kimyasallar

- PVA polimeri; ticari adı Mowiol ($M_w \sim 125.000$)- Sigma-Aldrich
- Maleik asit (MA) ($\geq \%99$ saflıkta)- Sigma-Aldrich
- İzopropil Alkol (IPA) ($\geq \%99.5$ saflıkta)- Merck Chemicals
- Asetik Asit (AsA) ($\geq \%99$ saflıkta)- Merck Chemicals
- Sülfürik Asit (H_2SO_4) ($\geq \%98$ saflıkta)- Merck Chemicals
- Potasyum hidroksit (KOH) pellet- Merck Chemicals

3.2. Polimerik Membran Çözeltisinin Hazırlanması

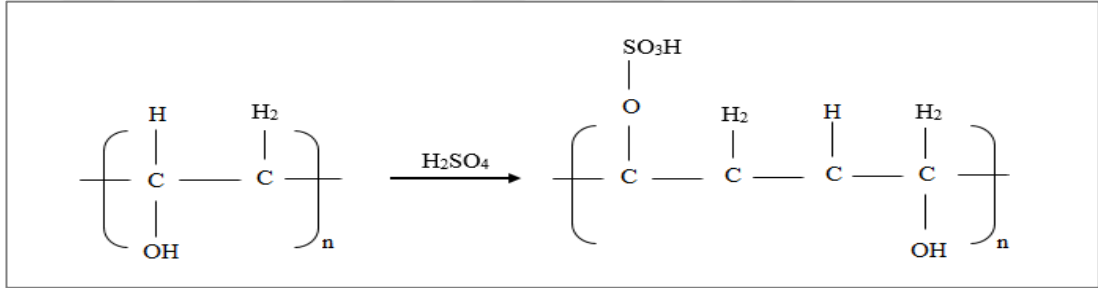
Polimerik membran çözeltisi poli(vinil alkol) katısının suda çözöldüğü Şekil 3.1.'deki düzenek kullanılarak hazırlanmıştır. %6'lık PVA çözeltisi ; 85 °C'lik sabit sıcaklık ve 400 rpm karışma hızında manyetik karıştırıcıda yapılmıştır. Çözünme boyunca herhangi bir çözücü kaybı yaşanmaması için düzenek geri soğutucu yardımıyla desteklenmiştir.



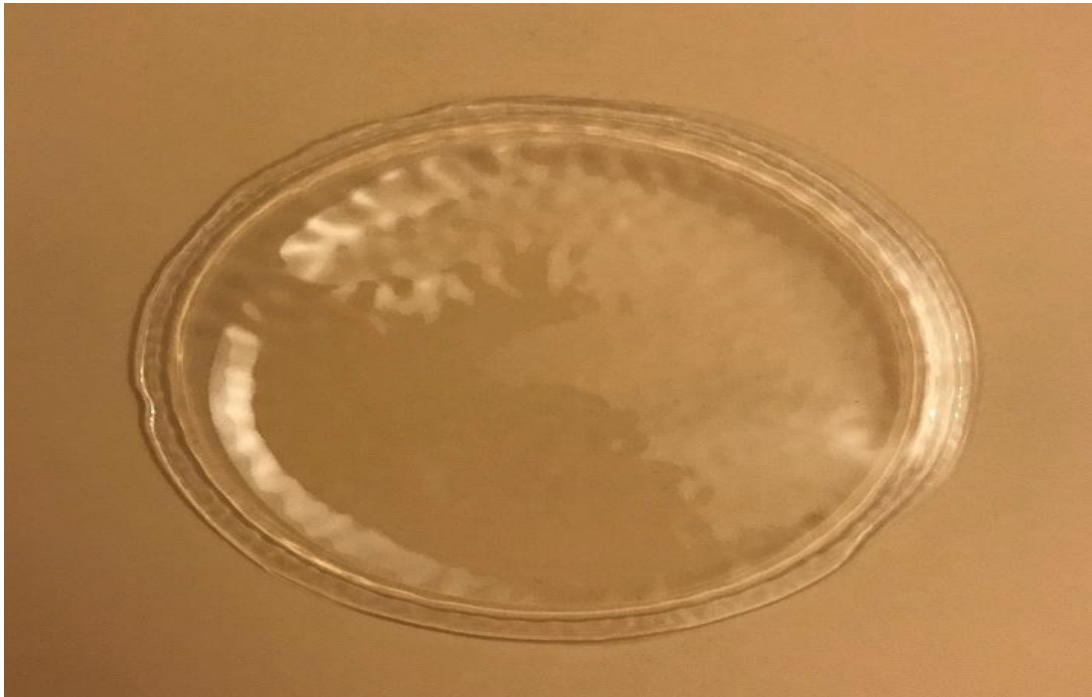
Şekil 3.1. Polimerik membran çözeltisi hazırlama düzeneği

3.3. Katalitik Membran Hazırlanması

Hazırlanan %6'lık PVA membran çözeltisine ağırlıkça %10, %20 ve %30 olacak şekilde saf H_2SO_4 eklenerek 4-6 saat arasında 400 rpm ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Sülfolanan membran çözeltisine kimyasal çapraz bağlama için; maleik asit poli(vinil alkol)'e göre ağırlıkça %5 olacak şekilde eklenmiştir. 2 saat boyunca oda sıcaklığında ve 400 rpm de karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Oluşturulan katalitik membran çözeltisi; çözeltiden dökme ve buharlaştırma yöntemi ile elde edilmiştir. Şekil 3.2 de PVA sülfolama reaksiyonu şekil 3.3'te ise çözeltiden dökme ve buharlaştırma yöntemiyle elde edilen katalitik membran fotoğrafı verilmiştir. PVA çözeltisine daha fazla sülfürik asit katılması ile membran kırılğan hale gelmiştir



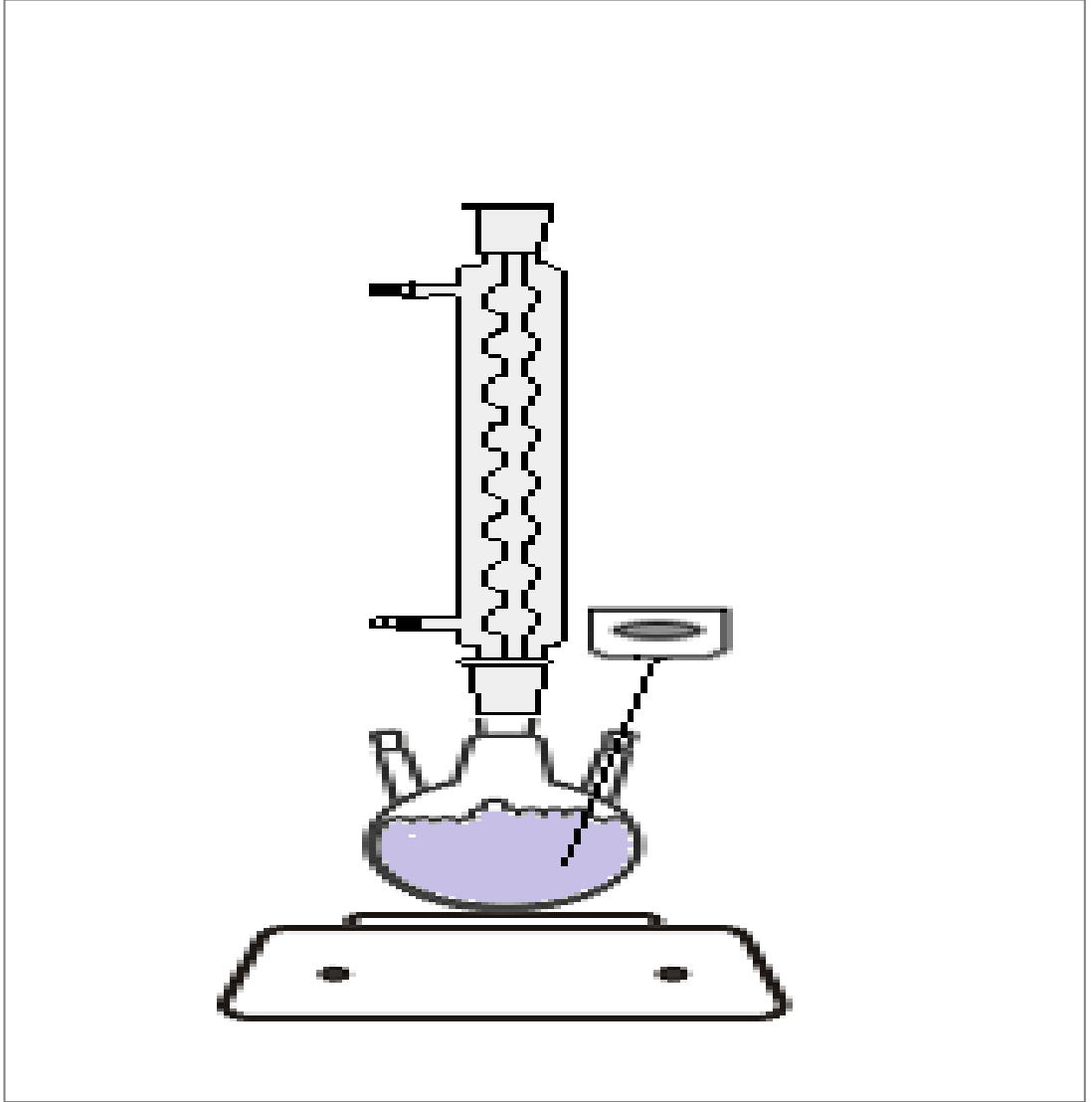
Şekil 3.2. PVA'nın sülfolanma reaksiyonu [76]



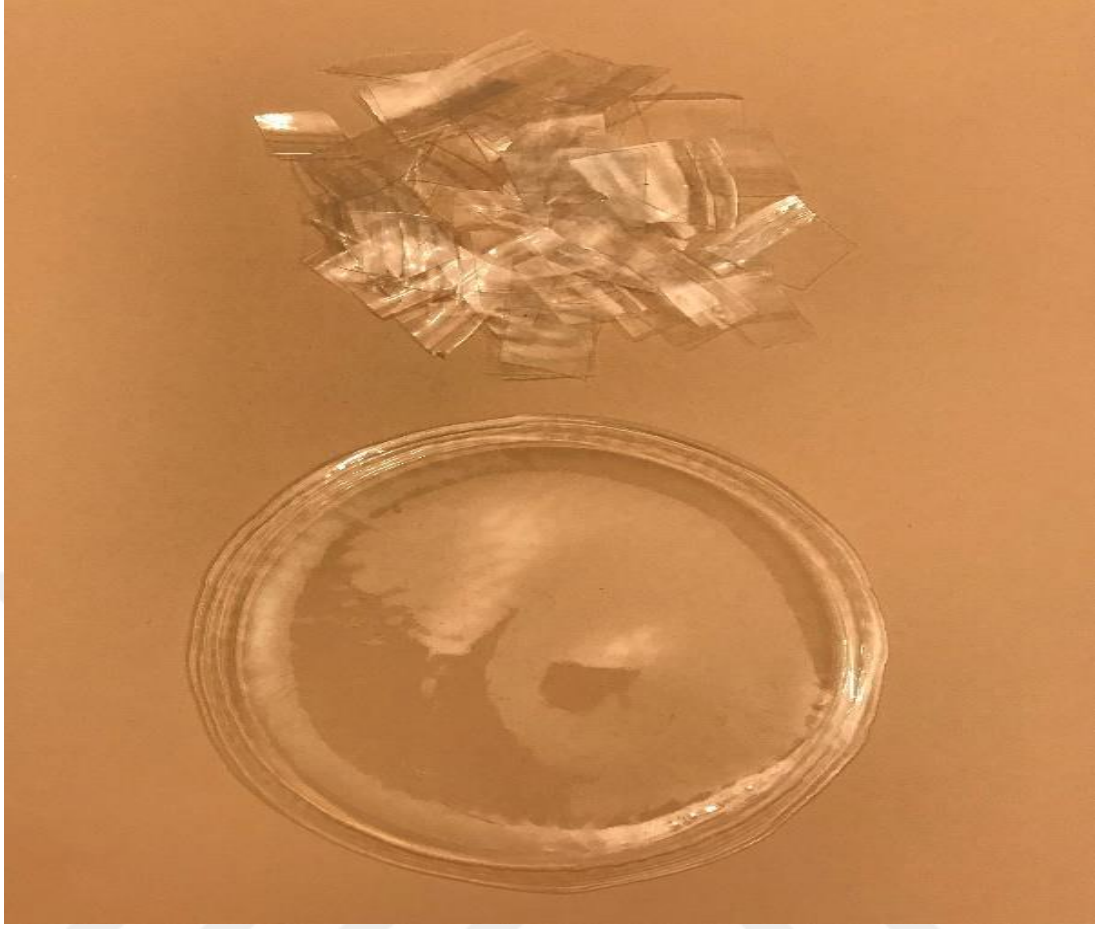
Şekil 3.3. Katalitik membran

3.4. Kesikli Reaktör Sistemi

Asetik asit ile izopropil alkol esterleşme reaksiyonu serbest H_2SO_4 katalizörü ve katalitik membran ile şekil 3.4’ de gösterilen deney düzeneğinde ve belirli koşullarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi altı saattir. Gerçekleştirilen reaksiyondan birer saat ara ile numune alınıp asetik asiti dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıkların ($60^{\circ}C$, $70^{\circ}C$, $80^{\circ}C$), farklı katalizör miktarlarının (PVA’ya göre ağırlıkça olacak şekilde %10, %20, %30 oranlarında seçilerek), başlangıç alkol/asit mol oranlarının ($M=1$; $M=2$; $M=3$; $M=6$; $M=9$) dönüşüme etkisi incelenmiştir. Kesilmiş katalitik membran parçaları üç boyunlu 100ml hacimli reaktörde katalizör olarak kullanılmıştır. Ayrıca şekil 3.5’te kesikli reaktör sisteminde kullanılan katalitik membran fotoğrafı gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Kesikli reaktör deney düzeneği



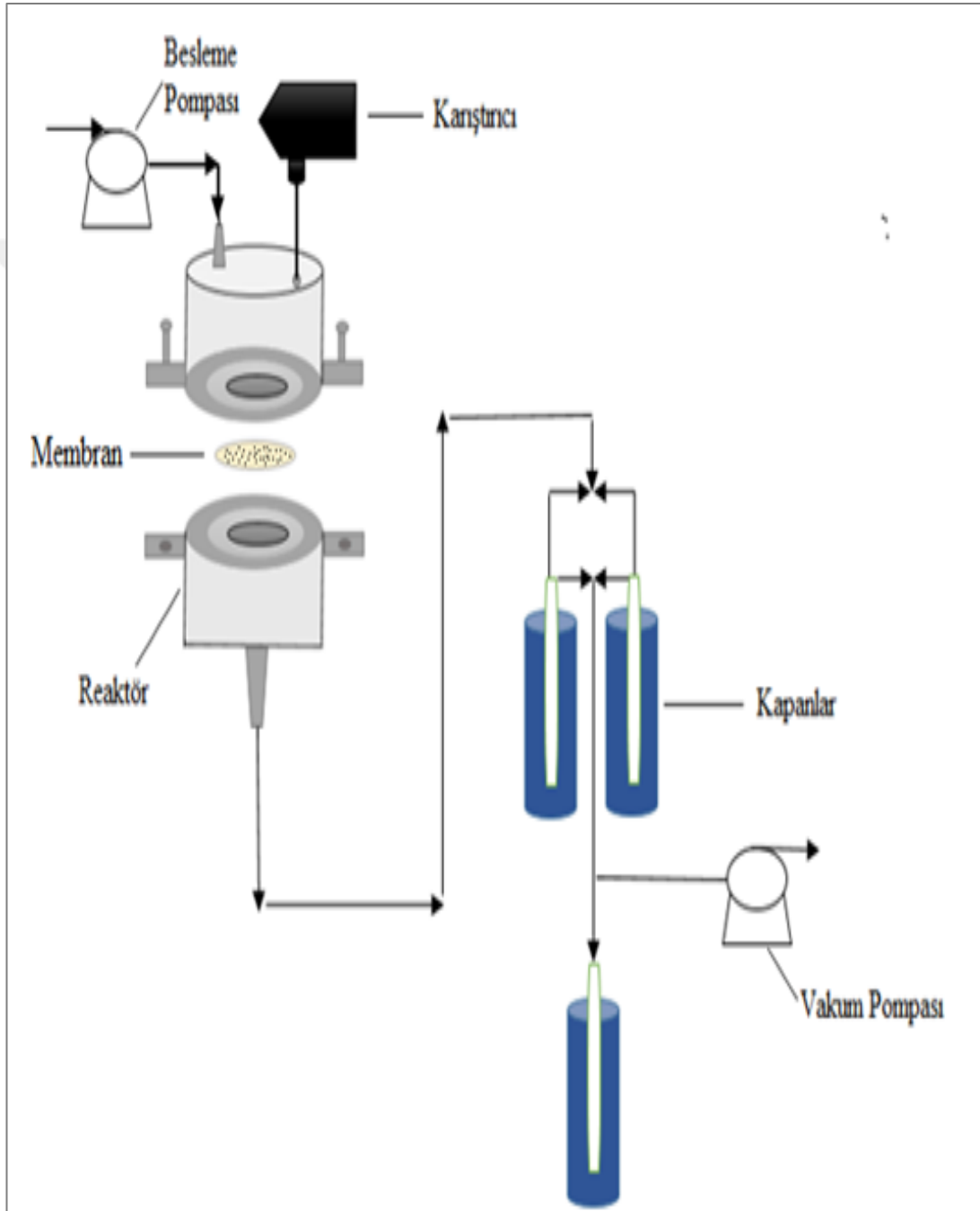
Şekil 3.5. Kesikli reaktörde kullanılan katalitik membran

3.5. Pervaporasyon Membran Reaktör Sistemi

Şekil 3.6’da şematik olarak verilen pervaporasyon membran reaktör sisteminin fotoğrafı ise şekil 3.7’de görülmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi reaksiyon karışımının yer aldığı çelik bir reaktör, reaksiyon karışımını membran hücresine besleyen besleme pompası, mekanik karıştırıcı, membran hücresi ve membrandan geçen akımın yoğunlaştırıldığı kapanlar ile sistemi vakum altında tutan vakum pompasından oluşmaktadır. Kullanılan çelik reaktör hücresi bir etüv içerisine yerleştirilmiş ve sabit bir sıcaklık altında tutularak sistem çalışması sağlanmıştır. PVMR ile PVCMR çalışmaları bu sistemde gerçekleştirilmiştir.

İzopropil alkol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu pervaporasyon membran reaktörde %6’lık poli(vinil alkol) hidrofilik membran ile gerçekleştirilmiştir. %6’lık poli(vinil alkol) membranı saf olarak hazırlanmış ve hidrofilik özelliği kullanılmak koşuluyla reaksiyon sisteminde biriken suyu tutma ve dönüşümü artırma amacıyla

kullanılmıştır. Reaksiyon sisteminde H_2SO_4 katalizörü sertbest olarak kullanılmıştır. Pervaporasyon membran reaktör uygulamasında reaksiyon dönüşümüne $80^\circ C$ sıcaklık, PVA'ya göre ağırlıkça %30 katalizör miktarı, farklı başlangıç alkol/asit mol oranlarının ($M=1$; $M=2$; $M=3$; $M=6$; $M=9$) v etkisi incelenmiştir. Sistemdeki efektif membran alanı $19,63 \text{ cm}^2$ 'dir.



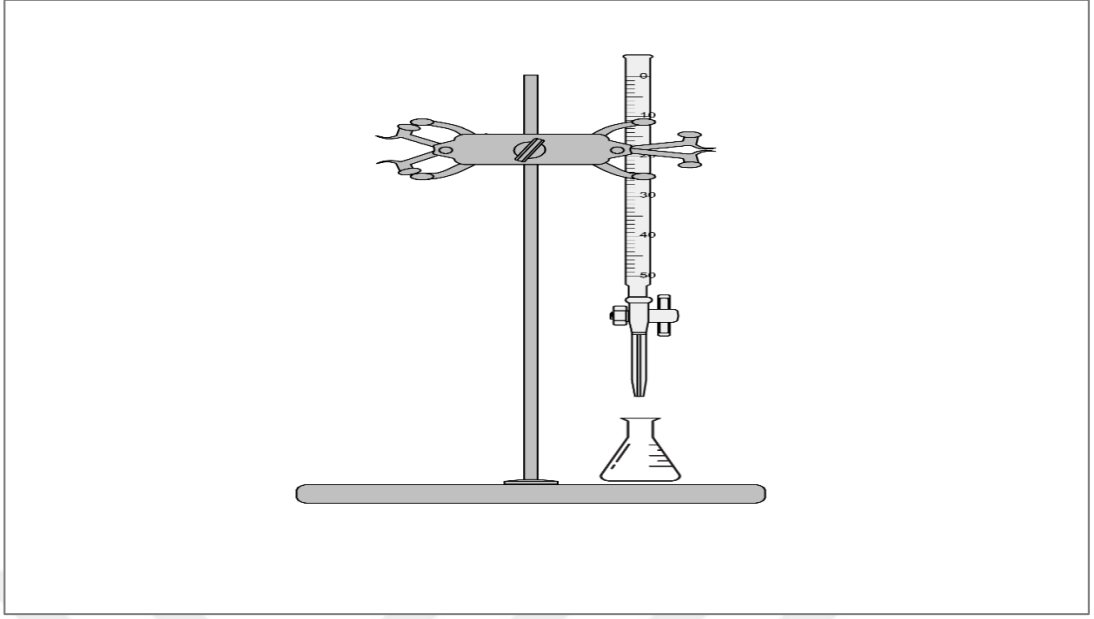
Şekil 3.6. Pervaporasyon sistemi şematik gösterimi



Şekil 3.7. Pervaporasyon membran reaktör sistemi

3.6. Titrasyon Sistemi

Reaksiyon karışımındaki asetik asit dönüşümü Şekil 3.8.'da gösterilen manuel büret kullanılarak hesaplanmıştır. Sistemde kullanılan baz çözeltisi 0,1 M KOH'tir ve asetik asit bu çözelti kullanılarak titrasyon işlemine tabii tutulmuştur ve asit dönüşümü hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. Manuel büret düzeneği

3.7. Karl Fischer Cihazı

Karl Fischer metodu, birçok madde için referans metod olarak kullanılmaktadır. Metanolik hidroksit çözeltisinde iyot ile sülfür dioksitin oksitlenmesine dayanan kimyasal bir analiz prosedürüdür.

Karl Fischer titrasyonu suya özel bir nem belirleme metodu olarak, yüksek nem içeriğine sahip (titrimetri) ve ppm aralığında su içeriği olan numuneler (kulometri) için uygundur. Şekil 3.9’de Karl Fischer cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Karl Fischer cihazı

3.8. Asetik Asit Dönüşümünün Hesaplanması

Kesikli reaktör ile pervaporasyon membran reaktördeki dönüşüm değerleri asetik asit üzerinden hesaplanmıştır. Başlangıç anında ($t=0$) 0,1 ml'lik reaksiyon karışımı 0,1 M KOH çözeltisi ile titre edilerek başlangıç asit derişim değeri bulunmuştur. Birer saat ara ile reaksiyon karışımından 0,1 ml'lik numuneler alınmış fenolftalein indikatörü varlığında 0,1 M KOH ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve dönüşüm değerleri denklem (3.1) yardımı ile hesaplanmıştır:

$$X = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}. \quad (3.1)$$

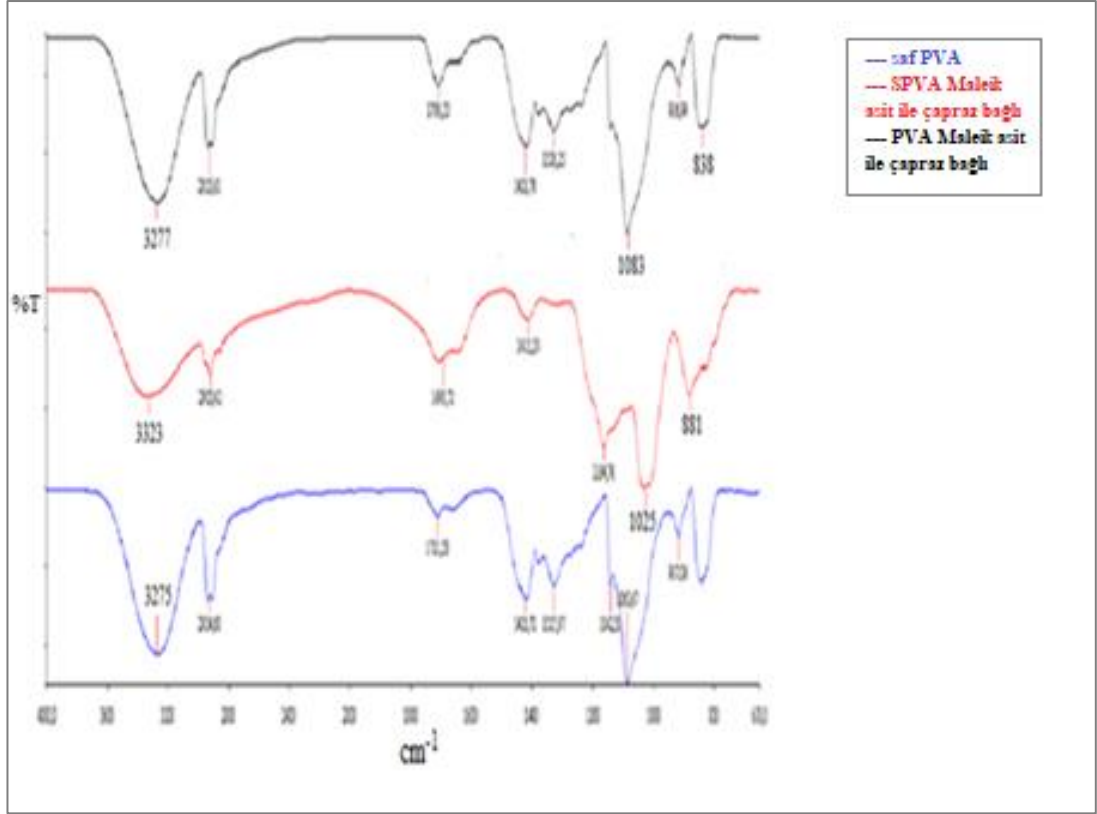
Bu eşitlikteki N_{A0} değeri asetik asitin başlangıç anındaki mol miktarını, N_A değeri ise reaksiyonun herhangi bir zamanındaki asetik asitin mol değerini ifade etmektedir (Liu Q. L. ve Chen H. F., 2002).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Membranın Karakterizasyonu

4.1.1. Sülfonasyon İşlemi Uygulanmış ve Uygulanmamış Membranların FTIR Analizleri

Şekil 4.1. çeşitli işlemlere uygulanmış PVA membranının FT-IR sonuçlarını göstermektedir. 3200-3300 cm^{-1} bölgesi PVA daki CH-OH bağlarının karakteristik pikleridir.

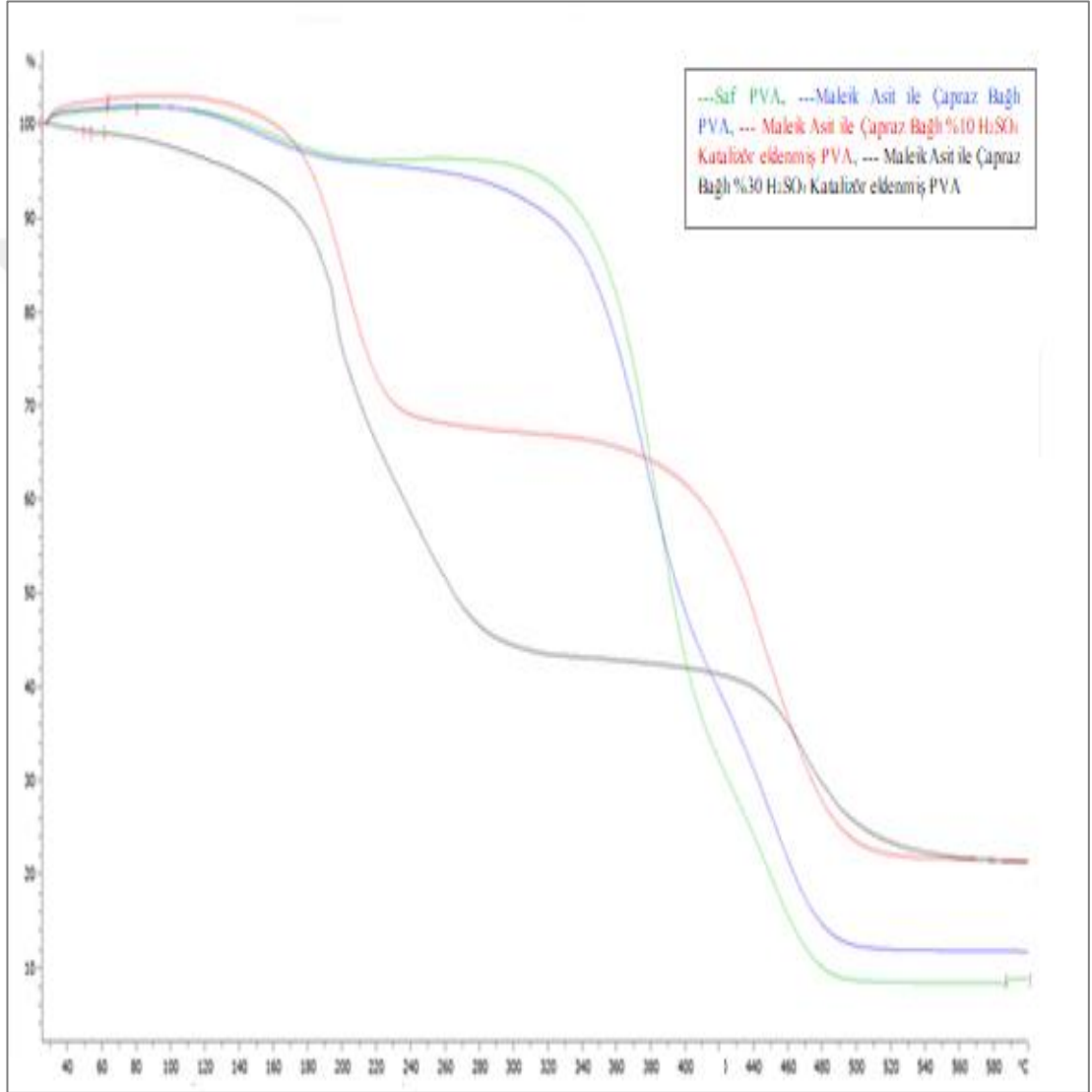


Şekil 4.1. PVA'nın FT-IR analizleri

1025-1090 cm^{-1} bölgesi ise sülfü gruplarının varlığına işaret etmektedir (Duangkaew P. ve Wootthikanokkhan J., 2008). 800-900 cm^{-1} bölgeleri ise maleik asit kimyasal çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir (Guo H. ve diğ., 2011).

4.1.2. PVA Membranının TGA Analizleri

Şekil 4.2.'da Saf PVA, Maleik Asit ile Çapraz Bağlı PVA, Isıl İşlemli Maleik Asit ile Çapraz Bağlı %10 H₂SO₄ Katalizör eklenmiş PVA, Isıl İşlemli Maleik Asit ile Çapraz Bağlı %30 H₂SO₄ Katalizör eklenmiş PVA, Isıl İşlemsiz Maleik Asit ile Çapraz Bağlı %30 H₂SO₄ Katalizör eklenmiş PVA bozunma eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.2. PVA'nın TGA analizleri

Saf PVA ile Maleik Asit ile Çapraz Bağlı PVA'nın bozunma oranları aynı seviyelerdedir. Eklenen H₂SO₄ homojen katalizörüne bağlı olarak PVA'nın yapısına katılan sülfü grupları ise bu bozunma oranı bir miktar arttırmıştır. Ayrıca ısıtılmış katalitik membranın bozunma değeri bir miktar azalmıştır. %10 ve

%30'luk H_2SO_4 eklemesi ile bozunma değerleri arasındaki fark karşılaştırıldığında eklenen sülfürik asitin miktarının artması ile bozunma oranının arttığı izlenmiştir.

Ancak bu durum esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklıkta herhangi bir kütle kaybı olmadığı ve bozunma gerçekleşmediği için katalitik membranın reaksiyon ortamında bozunmayacağı ve izopropil asetat üretiminde kullanılabileceği öngörülmüştür.

4.2. Reaksiyon Dönüşüm Değerleri

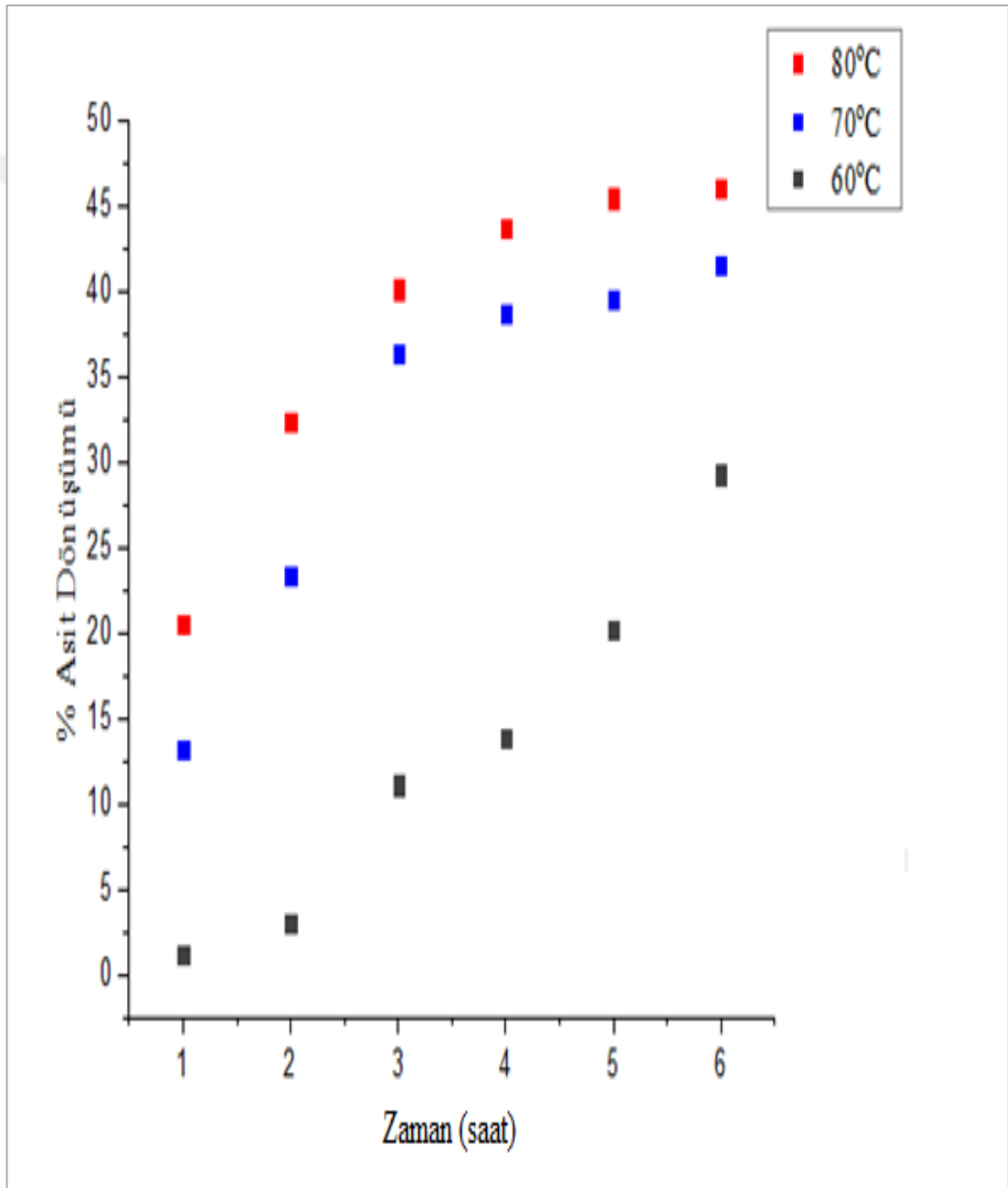
İzopropil alkol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonu kesikli reaktörde serbest katalizör, kesikli reaktörde katalitik membran ile serbest katalizör ve saf PVA'nın kullanıldığı pervaporasyon membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık, farklı katalizör yükleme oranları ve farklı başlangıç alkol/asit mol oranlarının asetik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. KR ve PVMR'de elde edilen dönüşümler sayısal olarak karşılaştırılmıştır.

4.2.1. Kesikli Reaktörde Serbest Katalizör Etkisinin İncelenmesi

4.2.1.1. Sıcaklığın Asit Dönüşümüne Etkisi

Şekil 4.3.'de sıcaklık değişiminin asit dönüşümü üzerine etkisi görülmektedir. Alkol/asit molar oranı M:1, %10 katalizör miktarı ve sıcaklıklar $T=60^\circ C$, $70^\circ C$, ve $80^\circ C$ olarak belirlenmiştir. $60^\circ C$, $70^\circ C$, ve $80^\circ C$ 'de gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonlarında sıcaklık arttıkça bu durumun reaksiyon kinetiği ve sistem performansını olumlu yönde etkileyerek reaksiyonda asit dönüşümünü arttırdığı görülmüştür. Reaksiyonun hız sabiti proses sıcaklığının bir fonksiyonudur. Reaksiyon hız sabiti sistemde sıcaklık artışı ile artar ve buna bağlı olarak reaksiyon hızı artmış olur. Reaksiyondaki hız sabitinin sıcaklıkla değişimi literatürde Arrhenius eşitliği ile açıklanmaktadır. Bir tepkimenin başlaması için gerekli olan enerji aktivasyon enerjisi olarak tanımlanır. Aktivasyon enerjisi reaksiyona giren bileşenlerin iç enerjisini değiştirerek/arttırarak reaksiyondaki bileşenlerin daha aktif hale gelmesini sağlar. Aktifleşme enerjisi reaksiyon oluşturmak üzere birbiriyle çarpışan taneciklerin kinetik enerjilerinden sağlanmaktadır. Reaksiyonu oluşturan bileşenlerin sıcaklığının arttırılması, bileşen taneciklerinin kinetik enerjilerini arttırarak hızlarını bu doğrultuda arttırmış olur. Bu ise reaksiyonun bileşenlerindeki etkin çarpışma sayısını artırarak

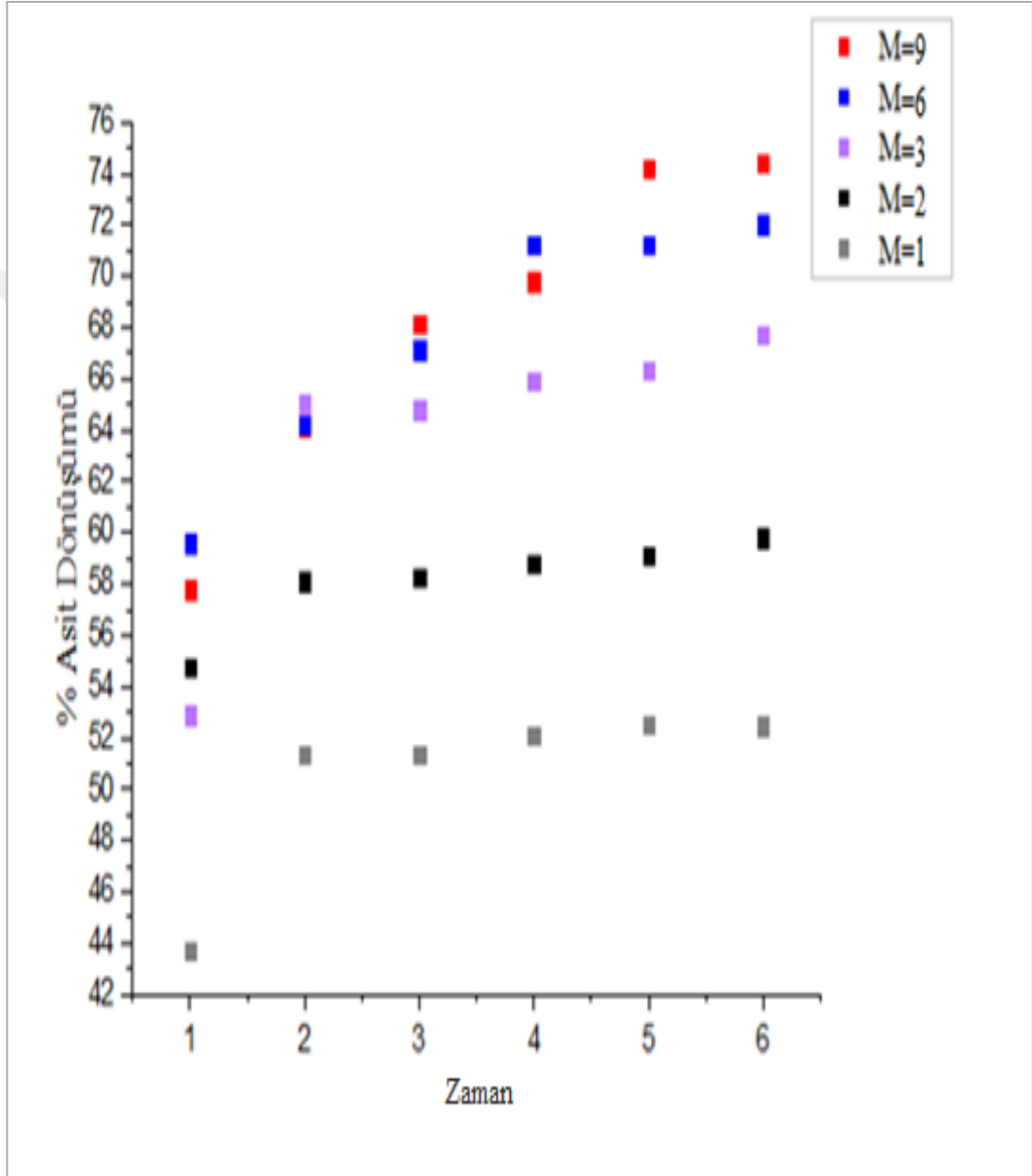
çarpişan bileşen taneciklerine aktivasyon enerjisi sınırını aşmaya yetecek miktarda enerji kazandırmış olur. Özetle herhangi bir reaksiyonda sıcaklığın artırılması ile reaksiyon hızı da artar(Fogler H. S., 2014). Bu inceleme sonucu optimum sıcaklık koşulu 80°C olarak belirlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışmalar gerçekleştirilebilir ancak sistem maliyeti yükseleceği ve reaksiyon bileşenleri asetik asit ve izopropil alkolün kaynama noktasının üzerinde sistemde kayıplar oluşacağından tercih edilmemiştir.



Şekil 4.3. Asit dönüşümünün sıcaklığa bağlı zamanla değişim grafiği; katalizör miktarı %10 (PVA'ya göre ağırlıkça (%)); M=1; T=60,70,80 °C

4.2.1.2. Başlangıç Alkol/Asit Molar Oranlarının Asit Dönüşümüne Etkisi

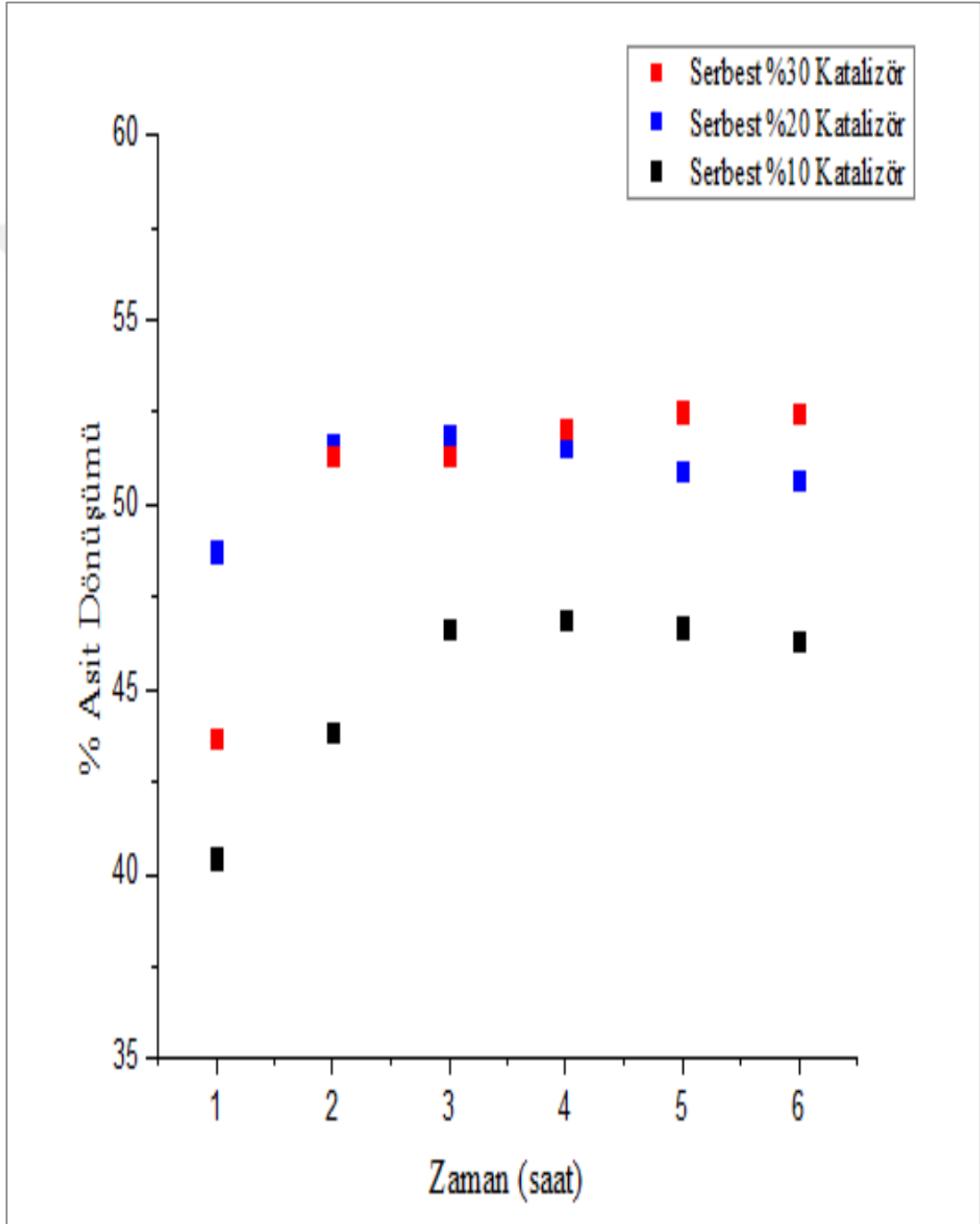
Şekil 4.4.'de başlangıç alkol/asit molar oranlarının asit dönüşümü üzerine etkisi görülmektedir. Grafikte görüldüğü gibi molar oranların artışı reaksiyondaki asit dönüşüm değerini de arttırmıştır.



Şekil 4.4. Başlangıç molar oranların zamana bağlı değişimi grafiği; Molar Oranlar M=1,2,3,6,9; katalizör miktarı %30(PVA'ya göre ağırlıkça(%)); T=80°C

4.2.1.3. Katalizör Miktarının Asit Dönüşümüne Etkisi

Katalizör miktarının asit dönüşümüne etkisi serbest katalizörlü reaksiyonda farklı katalizör oranlarında (%10, %20, %30) ve alkol/asit molar oranı M=1 olacak şekilde 80 °C’de incelenmiştir. Şekil 4.5 ‘de serbest katalizörlü reaksiyonların verileri verilmiştir.



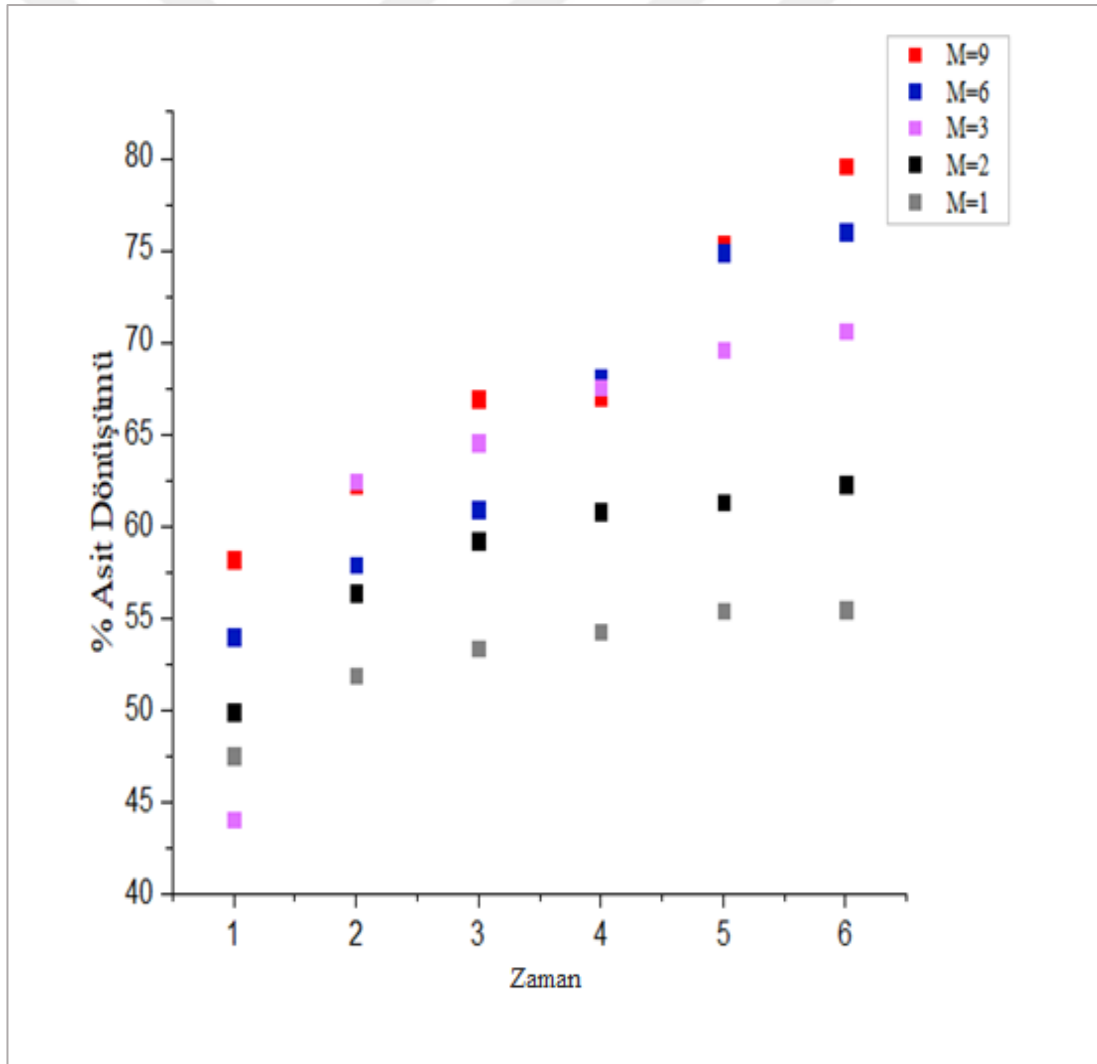
Şekil 4.5 Katalizör miktarının asit dönüşümüne etkisi (serbest katalizör ile); alkol/asit molar oranı M=1; katalizör miktarı %10, %20, %30(PVA’ya göre ağırlıkça(%)); T=80°C

Serbest katalizör ile yapılan deneylerde artan katalizör oranının asit dönüşüm değerlerini de arttığı görülmektedir. Bu durum katalizör miktarındaki artışa bağlı olarak katalizörün temas yüzeyinin artması ve bu sebeble de asit dönüşüm değerlerinin artması olarak açıklanabilir.

4.2.2. Kesikli Reaktörde Katalitik Membranın Etkisinin İncelenmesi

4.2.2.1. Başlangıç Molar Oranlarının Asit Dönüşümüne Etkisi

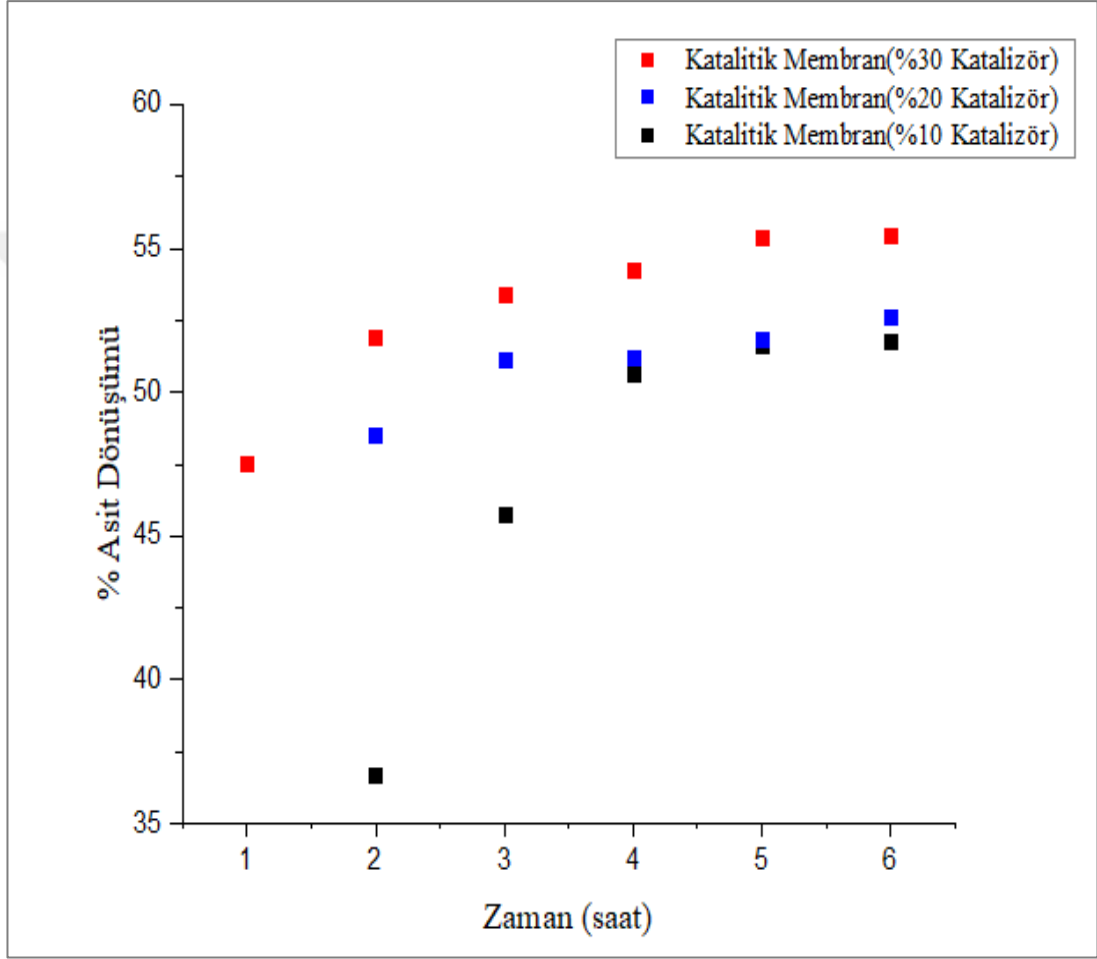
Farklı molar oranlarda gerçekleştirilen katalitik membranlı kesikli reaktör deneyleri Şekil 4.5.'de karşılaştırılmıştır. Grafiğin incelenmesi sonucu artan asit/alkol molar oranlarının reaksiyondaki asit dönüşümünü arttırdığı görülmüştür.



Şekil 4.6. Başlangıç molar oranların zamana bağlı değişim grafiği; molar oranlar M=1,2,3,6,9 ; katalizör miktarı %30 (PVA'ya göre ağırlıkça(%)); T=80°C

4.2.2.2. Katalizör Miktarının Asit Dönüşümüne Etkisi

Katalizör miktarının asit dönüşümüne etkisi katalitik membranlı reaksiyonda farklı katalizör oranlarında (%10, %20, %30) ve alkol/asit molar oranı $M=1$ olacak şekilde 80°C 'de incelenmiştir. Şekil 4.7'de katalitik membran ile gerçekleştirilen reaksiyonların verileri gösterilmektedir.



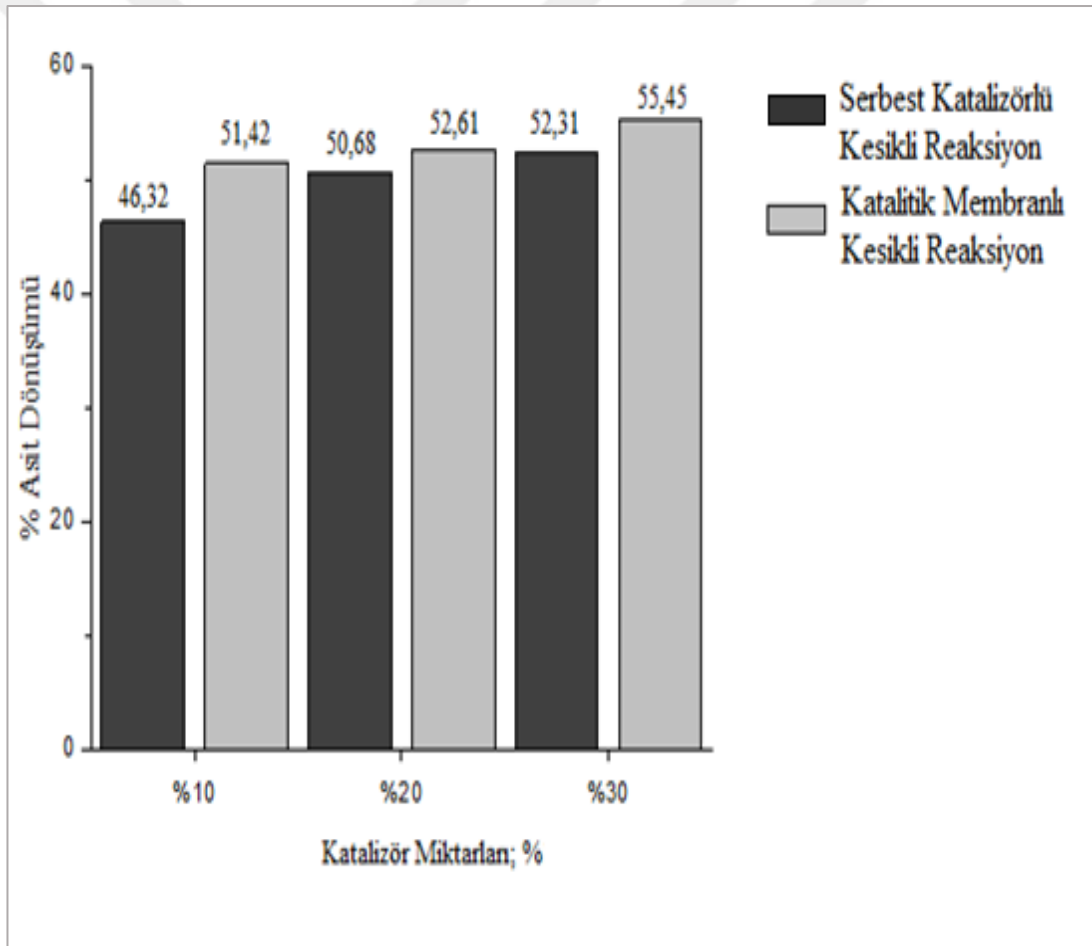
Şekil 4.7. Katalizör miktarının asit dönüşümüne etkisi (katalitik membran ile); molar oran $M=1$; katalizör miktarı %10, %20, %30(PVA'ya göre ağırlıkça(%)); $T=80^{\circ}\text{C}$

Yapılan deneyler sonucunda artan katalizör oranına bağlı olarak reaksiyondaki asit dönüşüm değerlerinin arttığı görülmektedir. Katalitik membran kullanılarak yapılan deneyler ise serbest katalizörlü deneyler ile karşılaştırıldığında daha yüksek asit dönüşüm değerlerine sahiptir. Bunun nedeni olarak katalitik membran yapımında kullanılan PVA'nın hidrofilitesinin yüksek olması ve reaksiyon sonucu oluşan yan ürün suyu tutması ile asit dönüşümünü arttırdığı olarak yorumlanmıştır.

4.2.3. Kesikli Reaktörde Serbest Katalizör Ve Katalitik Membranın Etkilerinin Karşılaştırılması

4.2.3.1. Katalizör Miktarının Asit Dönüşümüne Etkisi

Farklı oranlarda H_2SO_4 katalizörü yüklenmesiyle katalitik membranlar hazırlanmış ve serbest katalizörlü kesikli reaktörde ve katalitik membranlı kesikli reaktörde $80^\circ C$ 'de, eş molar oranda reaktan kullanılarak (alkol/asit molar oranı $M=1$) deneyler yapılmıştır. Şekil 4.6.'de serbest katalizörlü ve katalitik membranlı kesikli reaktörde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin 6 saat sonundaki son dönüşüm değerleri ve farklı katalizör yükleme miktarları ile değişimleri görülmektedir.



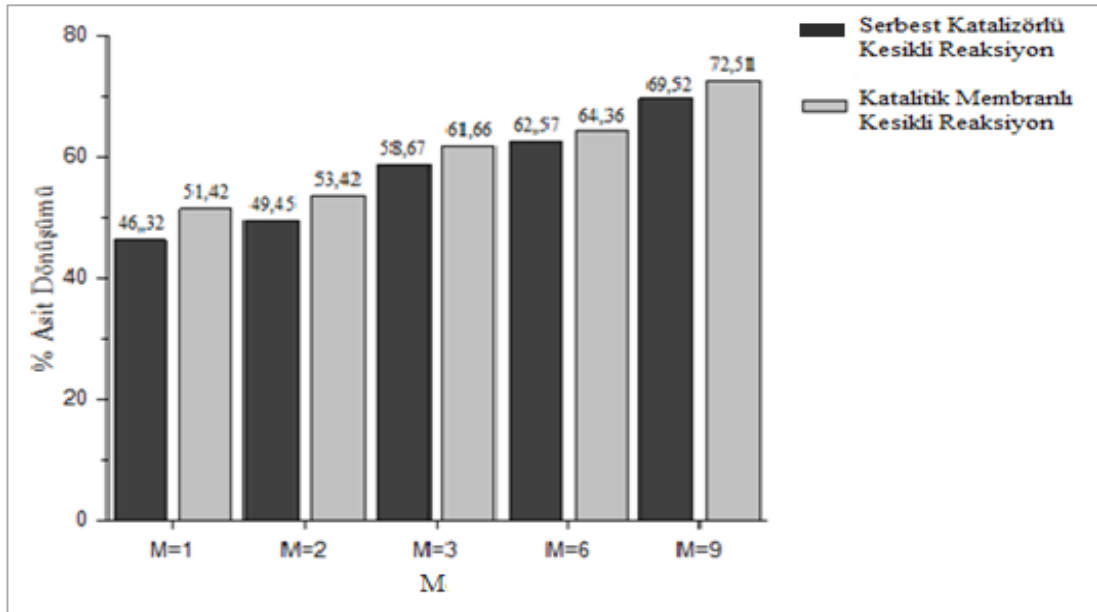
Şekil 4.8. Farklı katalizör miktarlarının asit dönüşümüne etkisi; katalizör miktarları; %10, %20, %30 (PVA'ya göre ağırlıkça(%)); $T=80^\circ C$; $M=1$

Katalizör miktarındaki artışa bağlı olarak asetik asit dönüşümü de artmıştır. Katalitik membran ile gerçekleştirilen kesikli reaktörde yüksek katalizör yükleme oranına bağlı

olarak yüksek asit dönüşümü elde edilmiştir. Bu durum sistemde katalizör miktarının artmasıyla eklenen katalizörün membranda daha fazla olması ve reaksiyon bileşenleri olan reaktanlar ile katalizörün aktif bölgelerine daha çok nüfuz etmesinin sonucu olarak açıklanabilir. Serbest katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyon ile katalitik membran ile gerçekleştirilen kesikli reaksiyon dönüşüm değerleri karşılaştırıldığında ise katalitik membran ile gerçekleştirilen reaksiyonlardaki asit dönüşüm değerleri daha yüksektir. Sistemde artan katalizör miktarı reaksiyon sonucu oluşacak yan ürün olan suyun miktarını da artırır. Katalitik membranın yüksek hidrofilitesi neticesinde sistemde biriken suyun membran bünyesinde tutulması sistemdeki asit dönüşümünü artırmıştır. %30 katalizör varlığında gerçekleştirilen katalitik membranlı ve serbest katalizörlü deneyler sonucunda katalitik membranın sistemdeki yan ürün suyu tutması ile asit dönüşüm değeri %52,31' den %55,45' yükselmiştir.

4.2.3.2. Başlangıç Molar Oranlarının Asit Dönüşümüne Etkisi

H₂SO₄ katalizörü varlığında serbest kesikli reaksiyon ve katalitik membranlı kesikli reaksiyon deneyleri 80°C'de farklı başlangıç alkol/asit molar oranlarında (M=1, M=2, M=3, M=6, M=9) ve %10 katalizör miktarında yapılmıştır. Şekil 4.7.'de yapılan deneyler sonucu elde edilmiş asetik asit dönüşümleri verilmiş ve birbirleriyle karşılaştırılması yapılmıştır.



Şekil 4.9. Başlangıçtaki reaktan mol oranlarının dönüşüm değerleri üzerine etkisi; molar oranlar M=1,2,3,6,9; katalizör miktarı %10(PVA'ya göre ağırlıkça (%));T=80°C

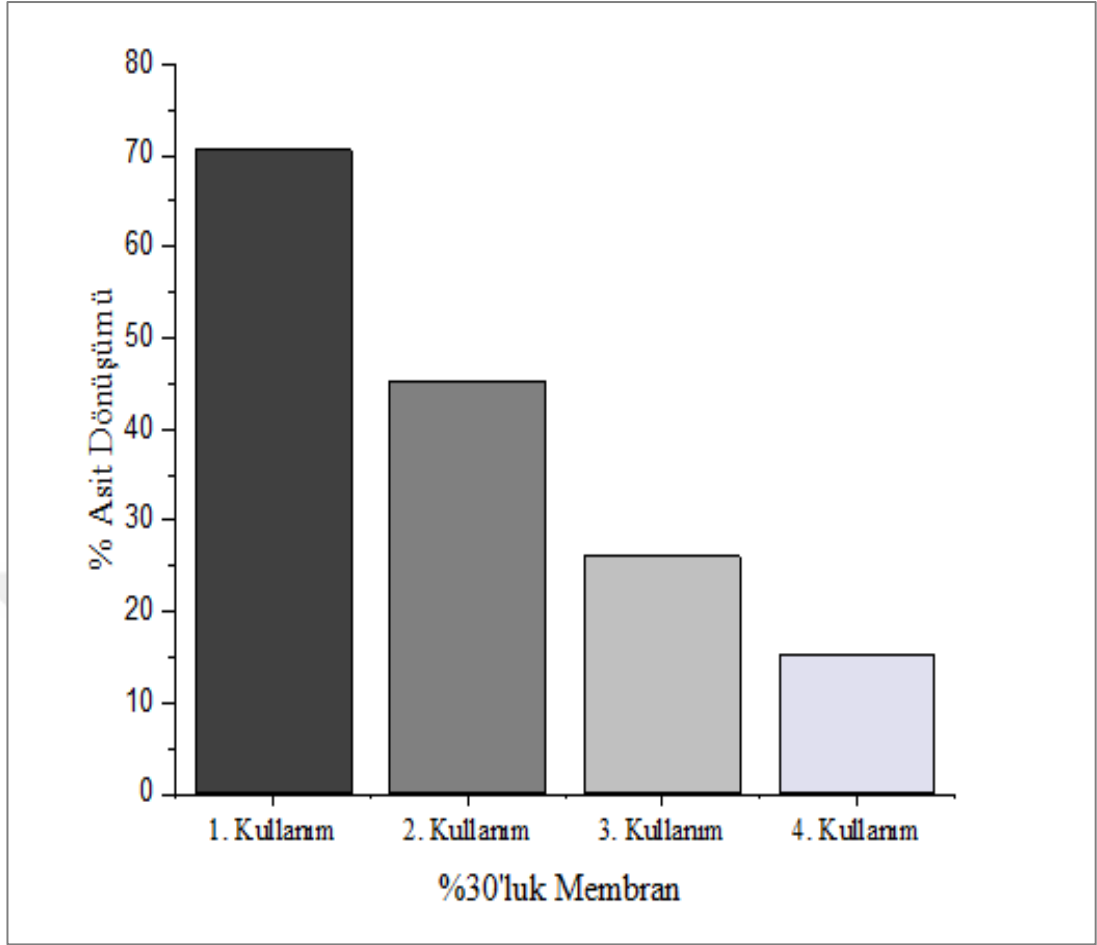
Alkol/asit başlangıç molar oranı artınca serbest katalizör ve katalitik membranla elde edilen dönüşüm değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Bunun nedeni alkol/asit molar oranının artışı ile oluşan suyun katalitik membran tarafından yeterince tutulamaması olabilir.

Katalitik membranın kullanıldığı kesikli reaksiyonda elde edilen dönüşümler serbest katalizörlü kesikli reaksiyona göre daha yüksektir. Bu durum, reaksiyon sonucunda açığa çıkan yan ürün suyun katalitik membran tarafından tutularak reaksiyon dengesinin ürünler yönüne kaymasının sonucudur. Başlangıç reaktan mol oranı arttıkça asetik asit dönüşümünün arttığı görülmüştür. Katalitik membranla gerçekleştirilen kesikli reaksiyonda alkol/asit molar oranı $M=1$ 'den $M=9$ 'a doğru artırılması ile 6 saat sonundaki en yüksek dönüşüm % 51,42 iken %72,51'e yükselmiştir.

Başlangıç reaktan mol oranlarındaki artış yüksek dönüşüm değerleri ile sonuçlanmıştır. Esterleşme reaksiyonları termodinamik denge ile sınırlı ve tersinir reaksiyonlardır. Bu tip reaksiyonlarda dönüşümü arttırmanın en temel yollarından biri reaksiyondaki reaktanlardan birinin diğerinden daha fazla miktarlarda kullanılmasıdır. Bu durumu açıklayan Le Chatelier prensibine göre reaksiyondaki reaktanlardan birinin diğeri ve/veya diğerlerinden daha fazla miktarlarda kullanması reaksiyon dengesini ürünler yönüne kaydırarak ve dönüşümün artmasına neden olur. Bununla birlikte reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılması reaksiyondaki diğer reaktan ile temas olasılığını arttıracağı için reaksiyondaki asit dönüşümünü de arttırmıştır (Liu Q. L. ve Chen H. F., 2002; Çimenler Ü.,2011).

4.2.4. Tekrarlanabilirlik Deneyleri

Katalitik membran ile gerçekleştirilen kesikli reaksiyon deneylerinde kullanılan katalitik membranın tekrarlanabilirlik deneyleri şekil 4.8.'de gösterilmiştir.



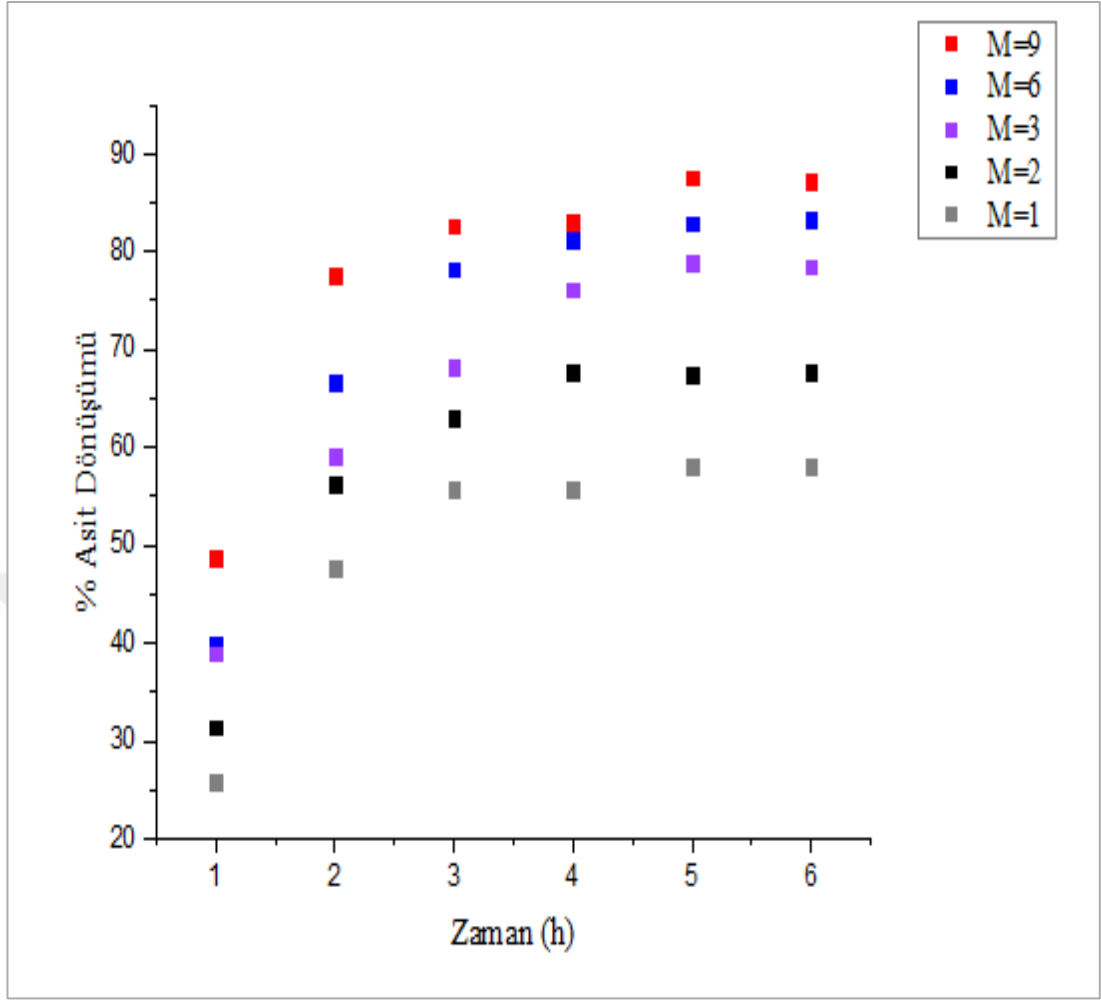
Şekil 4.10. Katalitik membranın tekrar kullanılabilirliği

Tekrar deneylerinde %30'luk membran kullanılmıştır. Aynı alkol/asit mol oranında ve aynı sıcaklıkta yürütülen deneyler neticesinde katalitik membranın kullanılabilirliğinin azaldığı görülmektedir. Bunun başlıca nedeninin sülfolanan membrandan her bir tekrar deneyi sonrası kopan SO_3^- gruplarının olduğu düşünülmektedir.

4.2.5. Pervaporasyon Membran Reaktörde Serbest Katalizör Etkisinin İncelenmesi

4.2.5.1. Başlangıç Molar Oranlarının Asit Dönüşümüne Etkisi

Farklı alkol/asit molar oranlarda ($M=1$, $M=2$, $M=3$, $M=6$, $M=9$), $T: 80^\circ\text{C}$, %30 katalizör miktarı koşullarında gerçekleştirilen pervaporasyon membran reaktör deneylerinin karşılaştırılması Şekil 4.8.'de görülmektedir. PVMR'de membran olarak saf PVA, katalizör olarak serbest H_2SO_4 kullanılmıştır.



Şekil 4.11. PVMR uygulaması; molar oranlar M=1,2,3,6,9 ; katalizör miktarı %30 (PVA'ya göre ağırlıkça(%)); T=80°C

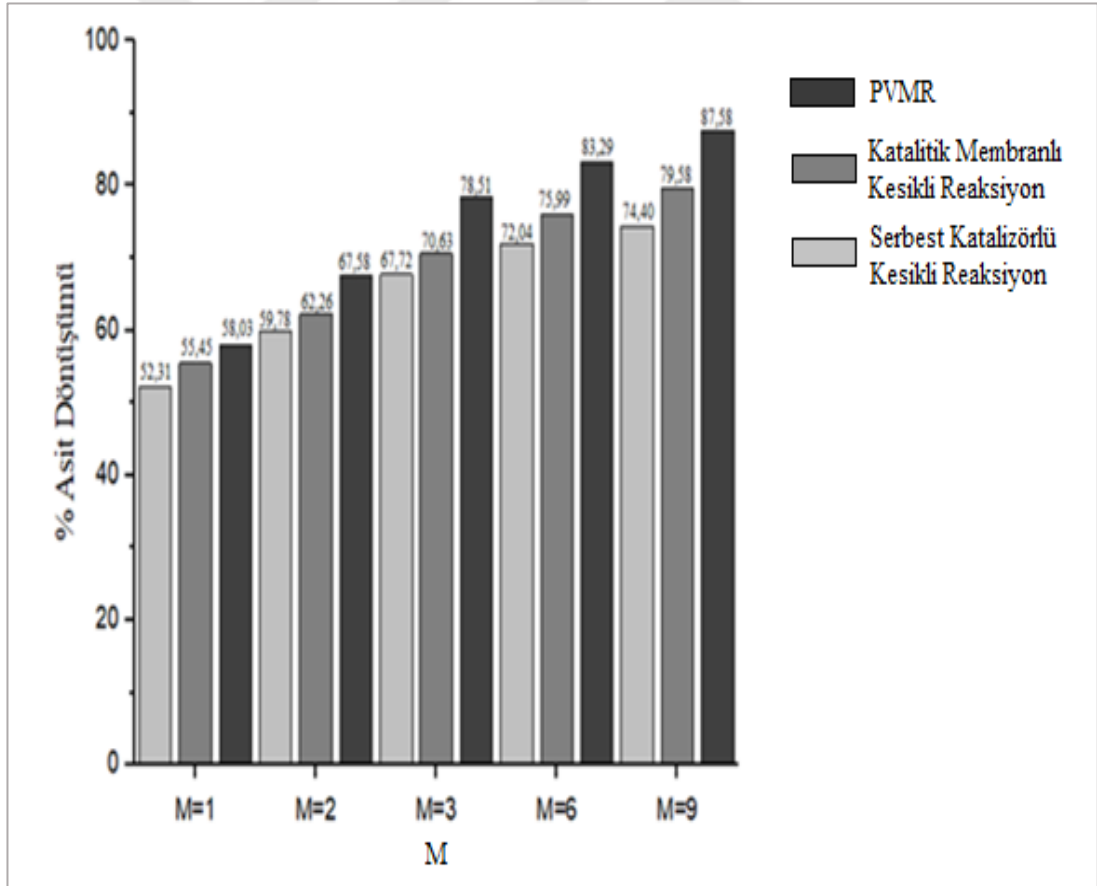
Reaksiyon sisteminde sıcaklık 80°C ve katalizör miktarı %30 olarak seçilmiştir. Bunun sebebi gerçekleştirilen kesikli reaksiyon sisteminde en iyi asit dönüşümü değerlerine bu koşullarda ulaşılmasıdır. Başlangıç alkol/asit mol oranındaki artışla beraber reaksiyon sistemindeki asit dönüşümü artmıştır. M=1 alkol/asit molar oranında reaksiyondaki asit dönüşümü %58,03 iken M=9 molar oranında asit dönüşümü %87,58' değerine ulaşmıştır. Bu durum alkol/asit molar oranların artışına bağlı alkol ile asitin arasında daha çok temas yüzeyine sahip olması ve böylelikle asit dönüşümünün artması olarak açıklanabilir (Çimenler Ü., 2011). Esterleşme reaksiyonları denge ile sınırlı reaksiyonlardır. Yüksek verim elde etmek için, reaktanlardan birinin diğerinden daha fazla miktarda kullanılması ile ya da üretilen yan ürün suyun veya diğer ürünün devamlı olarak sistemden uzaklaştırılması gerekir. Böylelikle reaksiyon dengesi ürünler yönüne kaydırılmış olur. Pervaporasyon

proseslerinde uygulanan reaksiyonlardan çoğunlukla suyun seçici olarak ayrılması ile sistemden uzaklaştırılması sağlanır ve bu da reaksiyon dönüşümünü artırır (Nunes S. P. ve Peinemann K. V., 2006). Bu yaklaşımdan yola çıkarak uyguladığımız PVMR sisteminde alkol/asit molar oran artışı ile asit dönüşümündeki artışı açıklamamız mümkün olmaktadır.

4.2.6. Kesikli Reaktör Ve Katalitik Membranlı Kesikli Reaktör İle Pervaporasyon Membran Reaktörlerin Karşılaştırılması

4.2.6.1. Başlangıç Molar Oranlarının Asit Dönüşümüne Etkisi

Farklı molar oranlarda gerçekleştirilen serbest katalizörlü kesikli reaktör, katalitik membranlı kesikli reaktör ve pervaporasyon membran reaktör deneylerinin karşılaştırılması Şekil 4.9.' da gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Farklı molar oranlarda gerçekleştirilen serbest katalizörlü kesikli reaktör, katalitik membranlı kesikli reaktör ve pervaporasyon membran reaktör deneylerinin karşılaştırılması grafiği; M=1,2,3,6,9; katalizör miktarı %30(PVA'ya göre ağırlıkça (%)); T=80°C

PVMR deneylerinde elde edilen sonuçlar serbest katalizörlü kesikli reaktör ve katalitik membranlı kesikli reaktör deneylerine göre oldukça yüksektir. PVMR deneylerindeki asit dönüşüm değerlerinin daha yüksek olması PVMR sisteminin suyu çekmesinden kaynaklanmaktadır. PVMR sisteminde belirli şartlarda çalıştırılan vakum uygulaması reaksiyon ortamında biriken suyun çekilmesini sağlamış olur. Bu durum da reaksiyonda asit dönüşüm değerini olumlu yönde etkiler.

4.3. PVMR ‘ de Elde Edilen Akı ve Seçicilik Değerlerinin Hesaplanması

PVMR sisteminde elde edilen akı ve seçicilik değerleri tablo 4.1’de verilmiştir. Tablodaki veriler eşitlik 1.1 ile su seçiciliği değerleri ise eşitlik 1.2 ile hesaplanmıştır. Elde edilen veriler alkol/asit mol oranları göz önünde bulundurularak normal sınırlar içinde bulunmuştur.

Tablo 4.1. PVMR’de akı ve seçicilik değerleri

Molar Oran (Alkol/Asit)	Akı (g/cm².h)	Su Seçiciliği (su/diğer bileşenler)
1	4.582x10 ⁻⁵	2.4
3	4.877x10 ⁻⁵	5.7
9	5.097x10 ⁻⁵	6

4.4. Elde Edilen Verilerin Literatür Verileri İle Karşılaştırılması

Literatürde farklı esterleşme reaksiyonları için hibrit PVMR ile ilgili çalışmalar mevcuttur ve tablo 4.2.'de görülmektedir.

Tablo 4.2. Literatürde karşılaşılan farklı esterleşme reaksiyonları için hibrit PVMR ile ilgili çalışmalar (Jyoti G ve diğ., 2015)

Esterleşme Reaksiyonu	Katalizör/Membran	Dönüşüm (%) (PVMR'siz)	Dönüşüm (%) (PVMR ile)
Benzil Alkol ve Asetik Asit	p-Toluensulfonik asit, GFT membran (GFT PERVAP 1005)	Asetik Asit Dönüşümü = %45	Asetik Asit = %60
Etanol ve Asetik Asit	HCl, hidrofilik membran	Denge Dönüşümü = %60	Denge dönüşüm = %82
Etanol ve Laktik Asit	Amberlyst 15, PERVAP 2201	Laktik Asit = %21	Laktik Asit = %88
Etanol ve Laktik Asit	Amberlyst 15, organik-inorganik hibrit membran	Etil Laktat Verimi = %66	Etil Laktat Verimi = %80
Asetik Asit ve n-Bütıl Alkol	Zr[SO ₄] ₂ ·4H ₂ O, PVA/seramik kompozit membran	n-Bütanol = %65	n-Bütanol = %89
Akrilik Asit ve n-Bütanol	Amberlyst 131, PERVAP 2201	Akrilik Asit = %68	Akrilik Asit = %96
Oleik asit ve Etanol	Amberlyst 15, Hidrofilik Poly[vinil alkol]	Etil Oleat Verimi = 23%	Etil Oleat Verimi = 50%
Asetik Asit ve İzopropanol	Amberlyst 15, PVA membran, PERVAP 2201	İzopropil Asetat = %40	İzopropil Asetat = %79

Tablo 4.2. (Devam) Literatürde karşılaşılan farklı esterleşme reaksiyonları için hibrit PVMR ile ilgili çalışmalar

Esterleşme Reaksiyonu	Katalizör/Membran	Dönüşüm (%) (PVMR'siz)	Dönüşüm (%) (PVMR ile)
Etanol ve Laktik Asit	Amberlyst XN-1010, Hidrofilik Membrane	Etil Laktat Dönüşümü = %50	Etil Laktat Dönüşümü = %82
Asetik Asit ve Etanol	Sülfürik Asit, polimerik/seramik kompozit membran	Asetik Asit Dönüşümü = %0.72	Asetik Asit Dönüşümü = %81
Etanol ve Laktik Asit	Amberlyst XN-1010, GFT-1005	Etil Laktat Dönüşümü = %52	Etil Laktat Dönüşümü = %71
Laktik Asit ve İzopropanol	Sülfürik Asit, PVA/PES kompozit membran	Laktik Asit Dönüşümü = %51	Laktik Asit Dönüşümü = %86
Laktik Asit ve n-Bütanol	Sülfürik Asit, PVA/PES kompozit membran	Laktik Asit Dönüşümü = %66	Laktik Asit Dönüşümü = %88
Asetik Asit ve Etanol	Dowex50, PMA karma matris membranı içeren PVA-PVP	Asetik Asit Dönüşümü = %26	Asetik Asit Dönüşümü = %60
Asetik Asit ve Etanol	Amberlyst 15, Polidimetilsiloksan membran	Asetik Asit Dönüşümü = %57	Asetik Asit Dönüşümü = %65
Asetik Asit ve Etanol	Sülfürik Asit, Polidimetilsiloksan membran	Asetik Asit Dönüşümü = %63	Asetik Asit Dönüşümü = %71

Ancak izopropil alkol/asetik asitten izopropil asetat üretimi konusunda PVMR çalışması literatürde bir tane bulunmuştur ve tablo 4.2.'de bu çalışma ile karşılaştırılması gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Literatürdeki izopropil alkol/asetik asitden izopropil asetat üretiminin bu çalışma ile karşılaştırılması

Reaksiyon /Reaktör	Reaksiyon Koşulları	Membran	Katalizör	Dönüşüm (%)	Kaynak
İzopropil Alkol-Asetik Asit Esterleşmesi/ PVMR	77°C	PERVAP 2201	Amberlyt 15	%79	[29]
İzopropil Alkol-Asetik Asit Esterleşmesi /PVMR	80°C	PVA	H ₂ SO ₄	%87	Bu Çalışma

4.5. Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör (PVCMR) Uygulaması

% 30' luk katalitik membran ile pvcmr deneyleri yapılmıştır. reaksiyon sonunda soğuk kaparlarda ester bulunduğu gözlenmiştir.

Sülfürik asitin PVA'nın yarıkristalin yapısını amorf faza çevirdiği literatürde belirtilmiştir. Amorf fazda PVA'nın omurgasının esnemesi ile polimer zincirlerinin segmental hareketleri artmaktadır (Badr S. ve diğ., 2010). Sülfolanmış PVA'nın katalitik membran olarak kullanıldiğı pervaporasyon katalitik membran reaktörde (PVCMR) amorf yapının artmasından dolayı membranın esteri geçirdiği görülmüştür. Saf PVA'nın membran ve H₂SO₄'in katalizör olarak kullanıldiğı PVMR'de ise membran suyu geçirmiştir. Sülfolanmış PVA' nın membran reaktörde suyun yanında diğer bileşenleri de geçirmesi nedeniyle kullanılamamasından dolayı PVCMR uygulaması yapılamamıştır. H₂SO₄' ün katalizör olarak saf PVA'nın membran olarak kullanıldiğı membran reaktör uygulamasında membranın suyu geçirmesi sayesinde PVMR uygulaması yapılmıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında izopropil alkol ile asetik asitin izopropil asetat ve su oluşturulmak üzere gerçekleştirilen esterleşme reaksiyonu farklı çalışma koşullarında serbest katalizörlü kesikli reaktörde, katalitik membranlı kesikli reaktörde ve pervaporasyon membran reaktörde (PVMR) gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmaların karşılaştırılması ile PVMR'nin esterleşme reaksiyonundaki asit dönüşümünü arttırmadaki etkisi gözlemlenmiştir. Reaksiyon kinetiği ile pervaporasyon performansını etkileyen parametreler olan sıcaklık, başlangıç reaktan alkol/asit mol oranları ve katalizör miktarının reaksiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan membran laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Hazırlanan membran için polimer olarak hidrofilitesi ve seçiciliği yüksek olan poli(vinil alkol) (PVA) seçilmiştir. Membranın oluşturulması için çözeltiden dökme ve buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır.

Katalizör olarak H_2SO_4 kullanılmıştır. Kuvvetli asit alanlarına sahip homojen H_2SO_4 esterleşme reaksiyonları için oldukça uygundur. Ancak sistemden ayrılması oldukça zordur. Bu yüzden katalitik membran oluşturularak heterojen forma dönüştürülmeye çalışılmıştır. Membranın yapısını bozmayacak miktarda H_2SO_4 farklı oranlarda katılmıştır.

Sülfürik asitin PVA'nın yarıkristalin yapısını amorf faza çevirdiği literatürde belirtilmiştir. Amorf fazda PVA'nın omurgasının esnemesi ile polimer zincirlerinin segmental hareketleri artmaktadır. Sülfolanmış PVA'nın katalitik membran olarak kullanıldığı pervaporasyon katalitik membran reaktörde (PVCMR) PVA'nın amorf yapısının artmasından dolayı membranın esteri geçirdiği görülmüştür. Saf PVA'nın membran ve H_2SO_4 'in katalizör olarak kullanıldığı PVMR'de ise membran suyu geçirmiştir.

Sülfolanmış PVA'nın membran reaktörde suyun yanında diğer bileşenleri de geçirmesi nedeniyle kullanılamamasından dolayı PVCMR uygulaması yapılamamıştır.

Kesikli reaktörler karşılaştırıldığında sülfolanmış PVA'dan oluşan katalitik membranlı kesikli reaktörde, serbest katalizör olarak sülfürik asidin kullanıldığı kesikli reaktöre göre daha yüksek dönüşüm değerleri elde edildiği görülmüştür.

Kesikli reaktörde kullanılan katalitik membran esterleşme reaksiyonunda hem katalizör görevi görmüş hem de reaksiyon esnasında oluşan suyu tutarak dengeğin ürün tarafına kaymasını sağlamış ve dönüşümü arttırmıştır. Homojen katalizör olan sülfürik asitin PVA'nın içine emdirilmesiyle heterojen forma çevrilerek tekrar kullanım imkanı sağlanmıştır.

Kesikli reaktör ve katalitik membranlı kesikli reaktör ile pervaporasyon membran reaktör karşılaştırıldığında, en yüksek dönüşümün pervaporasyon membran reaktörde olduğu görülmüştür.

PVMR uygulamasının geleneksel ayırma proseslerine önemli bir alternatif olarak hem enerji tasarrufu sağlanması hem de çevreye duyarlı bir teknoloji olması sebebiyle kullanılabilirliği geliştirilerek uygulama alanlarının arttırılabileceği düşünülmektedir.

Katalitik membrandaki PVA konsantrasyonunun ve çapraz bağ ajanı maleik asidin miktarının arttırılması önerilmektedir.

Membran hazırlama işlemi sırasında polimer çözeltisindeki PVA konsantrasyonu arttırılarak kırılğan hale gelmeden sülfonasyon derecesi yükseltilebilir. Böylelikle katalitik membranın asiditesi arttırılabilir.

Katalitik membranın çapraz bağlama derecesi arttırılarak sülfolama sonucu artan amorf bölgedeki polimer zincirlerinin aşırı segmental hareketleri baskılanabilir. Bu durumda PVCMR uygulaması yapılabilir.

KAYNAKLAR

A. Basile A., Drioli E., Santella F., Violante V., Capannellidi G., Vitulli G., A Study On Catalytic Membrane Reactors For Water Gas Shift Reactions, *Gas Separation & Purification*, 1996, **10**, 53-61.

Ali S. H., Tarakmah A., Merchant S. Q., Al-Sahhaf T., Synthesis Of Esters: Development Of The Rate Expression For The Dowex 50 Wx8-400 Catalyzed Esterification Of Propionic Acid With 1-Propanol, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, 3197-3217.

Alkhudhiri A., Darwish N., Hilal N., Membrane Distillation: A Comprehensive Review, *Desalination*, 2012, **287**, 2–18.

Badr S., Sheha E., Bayomi R. M., El-Shaarawy M. G., Structural And Electrical Properties Of Püre And H₂SO₄ Doped (PVA)0.7(NaI)0.3 Solid Polymer Electrolyte, *Ionics*, 2010, **16**, 269–275.

Baker R. W., Editors: Wilson I. D., Adlard E. D., Cooke M., Poole C. F., *Membrane Separation*, Encyclopedia of Separation Science, Academic Press, Germany, 205-209, 2000.

Baker R. W., *Membrane Technology and Applications*, Second Edition, Wiley, 212, 2004.

Bo S., Zhang L., Han S., Li Y., Li W., Xing W., Fabrication Of Bilayer Catalytic Composite Membrane PVA-SA/SPVA And Application For Ethyl Acetate Synthesis, *Journal Of Membrane Science*, 2018, **563**, 10–21.

Bolto B., Hoang M., Xie Z., A Review Of Membrane Selection For The Dehydration Of Aqueous Ethanol By Pervaporation, *Chemical Engineering And Processing*, 2011, **50**, 227–235.

Brüschke H. E. A., Wynn N. P., Editors: Wilson I. D., Adlard E. D., Cooke M., Poole C. F., *Membrane Separations/Pervaporation*, Encyclopedia Of Separation Science, Academic Press, Germany, 1776-1778, 2000.

Chandane V. S., Rathod A. P., Wasewar K. L., Sonawane S. S., Esterification of propionic acid with isopropyl alcohol over ion exchange resins: Optimization and kinetics, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, **34**(1), 249-258.

Chapman P. D., Oliveira T., Livingston A. G., Li K., Membranes For The Dehydration Of Solvents By Pervaporation, *Journal Of Membrane Science*, 2008, **318**, 5– 37.

Chopade S. P., Mahajani S. M., Editors: Wilson I. D., Adlard E. D., Cooke M., Poole C. F., Pervaporation:Membrane Separations, *Encyclopedia Of Separation Science*, Academic Press, Germany, 3636-3638, 2000.

Çimenler Ü., Butil Propiyonat Eldesine Yönelik Esterleşme Reaksiyonunun Amberlite IR-120 Katalizörü Varlığında Pervaporasyon Membran Reaktörde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 296996.

Dioos B. M. L., Vankelecom I. F. J., Jacobsa P. A., Aspects Of Immobilisation Of Catalysts On Polymeric Supports, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2006, **348**, 1436-1440.

Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Kuzminova A.I., Morshed M., Larionov M.I., Alem H., Zolotarev A.A., Ermakov S.S., Roizard D., Investigation Of New Modification Strategies For PVA Membranes To Improve Their Dehydration Properties By Pervaporation, *Applied Surface Science*, 2018, **450**, 527–537.

Dong X., Jin W., Xua N., Lib K., Dense Ceramic Catalytic Membranes And Membrane Reactors For Energy And Environmental Applications, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 10886–10902.

Dönmez M., Lithokolik Asitlerin Esterleşme Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2009, 245437.

Duangkaew P., Wootthikanokkhan J., Methanol Permeability and Proton Conductivity of Direct Methanol Fuel Cell Membranes Based on Sulfonated Poly(vinyl alcohol)–Layered Silicate Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **109**, 452–458.

Erdik E., Obalı M., Yüksekışık N., Öktemer A., Pekel T., *Genel Organik Kimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 680-714, 2007

Feng, X., and Huang R., Y., M., —Liquid Separation By Membrane Pervaporation: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, **36**, 1048-1066.

Figueiredo K. C. S., Salim V. M. M., Borges C. P., Synthesis And Characterization Of A Catalytic Membrane For Pervaporation-Assisted Esterification Reactors, *Catalysis Today*, 2008, **133-135**, 809–814.

Fogler H. S., *Elements Of Chemical Reaction Engineering*. Prentice-Hall Of India Private Limited, New Delhi, 69-73, 2014,

Gallucci, F., Basile, A. & Hai, F. Ibney. Introduction - A Review Of Membrane Reactors. In A. Basile & F. Gallucci (Eds.), *Membranes For Membrane Reactors: Preparation, Optimization And Selection*, John Wiley & Sons., United Kingdom, 1-61, 2011.

Guo H., Yin G., Catalytic Aerobic Oxidation of Renewable Furfural With Phosphomolybdic Acid Catalyst: An Alternative Route To Maleic Acid, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 17516–17522.

Gurava H. R., Nandiwalea K. Y., Bokadea V. V., Pseudo-Homogeneous Kinetic Model For Esterification Of Acetic Acid With Propanol Isomers Over Dodecatungstophosphoric Acid Supported On Montmorillonite K10. *Journal Of Physical Organic Chemistry*, 2014, **27**, 121–127.

Hasegawa Y., Abe C., Mizukami F., Kowata Y., Hanaoka T., Application Of A CHA-Type Zeolite Membrane To The Esterification Of Adipic Acid With Isopropyl Alcohol Using Sulfuric Acid Catalyst, *Journal of Membrane Science*, 2012, **415–416**, 368–374.

Jönsson J. A., Mathiasson L., Membrane Extraction For Sample Preparation, *In LCGC Europe*, 2003, **16**(10), 683-683.

Julbe A., Farrusseng D., Guizard C., Porous Ceramic Membranes For Catalytic Reactors-Overview And New Ideas, *Journal of Membrane Science*, 2001, **181**, 3–20.

Jun Zhao J., Yingru Li Y., Mao J., Yongyong He Y., Luo J., Synthesis Of Thermally Reduced Graphite Oxide In Sulfuric Acid And Its Application As An Efficient Lubrication Additive, *Tribology International*, 2017, **116**, 303–309.

Jyoti G., Keshav A., Anandkumar J., Review On Pervaporation: Theory, Membrane Performance, And Application To Intensification Of Esterification Reaction, *Journal of Engineering*, 2015, **2015**, 1-24.

Kar P., Nayak A., Bhoi Y.P., Mishra B.G., Preparation And Catalytic Application Of Sulfonated PVA-Zr-Pillared Clay Nanocomposite Materials Towards One Pot Synthesis Of Hexahydropyrimidines, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **223**, 176-186.

Khajavi S., Jansen J. C., Kapteijn F., Application Of A Sodalite Membrane Reactor In Esterification-Coupling Reaction And Separation, *Catalysis Today*, 2010, **156**, 132–139.

Korkmaz S., Salt Y., Hasanoğlu A.M., Özkan S., Salt İ., Dinçer S., Pervaporation Membrane Reactor Study For The Esterification Of Acetic Acid And Isobutanol Using Polydimethylsiloxane Membran, *Applied Catalysis A-General*, 2009, **366**, 102-107.

Koski A., Yim K., Shivkumar S., Effect Of Molecular Weight On Fibrous PVA Produced By Electrospinning, *Materials Letters*, 2004, **58**, 493– 497.

Laia I., Hung S., Hunga W., Yua C., Leeb M., Huanga H., Design And Control Of Reactive Distillation For Ethyl And Isopropyl Acetates Production With Azeotropic Feeds, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, 878 – 898.

Laurent Dambies L., Agnieszka Jaworska A., Grazyna Zakrzewska-Trznadel G., Sartowska B., Comparison Of Acidic Polymers For The Removal Of Cobalt From Water Solutions By Polymer Assisted Ultrafiltration, *Journal Of Hazardous Materials*, 2010, **178**, 988–993.

Lee H., Lai I., Huang H., Chien I., Design And Control Of Thermally Coupled Reactive Distillation For The Production Of Isopropyl Acetate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**, 11753-11763.

Lee J.S., Choi K.H., Ghim H.D., Kim S.S., Chun D.H., Kim H.Y., Lyoo W.S., Role Of Molecular Weight Of Atactic Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) In The Structure And Properties Of PVA Nanofabric Prepared By Electrospinning, *Journal Of Applied Polymer Science*, 2004, **93**, 1638–1646.

Li W., Liu W., Xing W., Xu N., Esterification Of Acetic Acid And N-Propanol With Vapor Permeation Using NaA Zeolite Membrane. *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**, 6336–6342.

Lilja J., Murzin D. Y., Salmi T., Aumo J., Arvela P. M., Sundell P., Esterification Of Different Acids Over Heterogeneous And Homogeneous Catalysts And Correlation With The Taft Equation, *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, **182–183**, 555–563.

Lipnizki F., Field R. W., Ten P., Pervaporation-BASED HYBRID PROCESS: A REVIEW OF PROCESS DESIGN, APPLICATIONS AND ECONOMICS, *JOURNAL Of Membrane Science*, 1999, **153**, 183-210.

Liu Q. L., Chen H. F., Modeling Of Esterification Of Acetic Acid With N-Butanol In The Presence Of $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Coupled Pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2002, **196**, 171-178.

Mitran G., Pavel D.O., Kinetics of Acetic Acid Esterification with Propanol in The Presence of Supported Molybdena Catalysts, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, **114**, 197–209.

Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 14-18, 1996.

Nigiz F.U., Hilmioglu N.D., ÇEVRE DOSTU BİYOKATALİTİK MEMBRAN REAKTÖRDE ETİL LAKTAT SENTEZİ, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A- Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 2016, **17**(2), 287 – 297.

Nigiz F.U., Hilmioglu N.D., Simultaneous Separation Performance Of A Catalytic Membrane Reactor For Ethyl Lactate Production By Using Boric Acid Coated Carboxymethyl Cellulose Membrane, *Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis*, 2016, **118**, 557–575.

Nunes S. P., Peinemann K. V., *Membrane Technology In The Chemical Industry*, Second Edition, Wiley, Germany, 2006.

Paiva E. J. M., Sterchele S., Corazza M. L., Murzin D. Y., Wypych F., Salmi T., Esterification Of Fatty Acids With Ethanol Over Layered Zinc Laurate And Zinc Stearate – Kinetic Modeling, *Fuel*, 2015, **153**, 445-454.

Pereira S. M. C., Viviana Silva M.T.M.V., Pinho S.P., Rodrigues A.E., Batch And Continuous Studies For Ethyl Lactate Synthesis In A Pervaporation Membrane Reactor, *Journal Of Membrane Science*, 2010, **361**, 43–55.

Peters, T. A. (2006). Catalytic Pervaporation Membranes For Close Integration Of Reaction And Separation, *Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven*, DOI: 10.6100/IR602531

Pito D.S., Fonseca I.M., Ramos A.M., Vital J., Castanheiro J.E., Hydrolysis Of Sucrose Using Sulfonated Poly(Vinyl Alcohol) As Catalyst, *Bioresource Technology*, 2009, **100**, 4546–4550.

Qi W., Malone M.F., Semibatch Reactive Distillation for Isopropyl Acetate Synthesis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**, 1272–1277.

Rabindran Jermy B., Pandurangan A., Al-MCM-41 As An Efficient Heterogeneous Catalyst In The Acetalization Of Cyclohexanone With Methanol, Ethylene Glycol And Pentaerythritol, *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **256**(1-2), 184-192.

Ramana, K., V., Ganesan, K., Singh, L., —Pervaporation Performance Of A Composite Bacterial Cellulose Membrane: Dehydration Of Binary Aqueous–Organic Mixtures, *World Journal Of Microbiology & Biotechnology*, 2006, **22**, 547–552.

Rezac M. E., Editors: Wilson I. D., Adlard E. D., Cooke M., Poole C. F., *Catalytic Membrane Reactors*, Encyclopedia Of Separation Science, Academic Press, Germany, 1678, 2000,

Richard, W. B., *Membrane Technology And Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, California, USA, 535 , 2004.

Riego J. M., Sedin Z., Zaldivar M.J., Marzianot N.C., Tortatot C., Sulfuric Acid On Silica-Gel: An Inexpensive Catalyst For Aromatic Nitration, *Tetrahedron Letters*, 1996, **37**(4), 513-516.

Salt, Y., Hasanoğlu, A., Salt, İ., Keleşer, S., Özkan S., Dinçer, S., Pervaporation Separation Of Ethylacetate-Water Mixtures Through A Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol) Membrane, *Vacuum*, 2005, **79**, 215-220.

Sanz M. T. , Gmehling J. , Esterification Of Acetic Acid With Isopropanol Coupled With Pervaporation Part II. Study Of A Pervaporation Reactor , *Chemical Engineering Journal*, 2006b, **123**, 9–14.

Sanz M. T. , Gmehling J., Esterification Of Acetic Acid With Isopropanol Coupled With Pervaporation Part I: Kinetics And Pervaporation Studies , *Chemical Engineering Journal* , 2006a, **123**, 1-8.

Seeponkai N., Wootthikanokkhan J., Proton Conductivity and Methanol Permeability of Sulfonated Poly(vinyl alcohol) Membranes Modified By Using Sulfoacetic Acid and Poly(acrylic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **105**, 838–845.

Seepunkai N., Wootthikanokkhan J., Proton Conductivity And Methanol Permeability Of Sulfonated Poly(Vinyl Alcohol) Membranes Modified By Using Sulfoacetic Acid And Poly(Acrylic Acid), *Journal Of Applied Polymer Science*, 2008, **109**, 452–458.

Shabana H. I., Hydrolysis Of Ethyl Acetate: A Pervaporation Study, *European Polymer Journal*, 1998, **34**, 955–973.

Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S., Ramakrishna, M., —Separation Of Organic–Organic Mixtures By Pervaporation—A Review, *Journal Of Membrane Science*, 2004, **241**, 1–21.

Solak E. K., Dimetilformamit/Su Karışımlarının Sodyum Aljinat, Sodyum Aljinat/ Poli (Vinil Prolidon) Ve (N–Vinil–2–Prolidon)–Aşı-(Sodyum Aljinat) Membranlar Kullanılarak Ayrılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005, 196408.

Tseng C. , Ye Y., Kao K., Joseph J., Shen W., Rick J., Hwang B., Interpenetrating Network-Forming Sulfonated Poly(Vinyl Alcohol) Proton Exchange Membranes For Direct Methanol Fuel Cell Applications, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 2011, **36**, 11936-11945.

Tüzün C., *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 210-218, 1996.

Unlu D., Hilmioglu D. N., Pervaporation Catalytic Membrane Reactor Application Over Functional Chitosan Membrane, *Journal Of Membrane Science*, 2018, **559**, 138–147.

Ünlü D., Hilmioglu N., Kitosan Membranın Etil Asetat/Su Karışımları İçin Pervaporasyon Performansının İncelenmesi, *10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İstanbul, 3-6 Eylül 2012.

Vallejo E., Pourcelly G., Gavach C., Mercier R., Pineri M., Sulfonated Polyimides As Proton Conductor Exchange Membranes. Physicochemical Properties And Separation H^+ / Mz^+ By Electrodialysis Comparison With A Perfluorosulfonic Membrane, *Journal Of Membrane Science*, 1999, **160**, 127-137.

Van Baelen D., Van der Bruggen B., Van den Dungen K., Degreve J., Vandecasteele C., Pervaporation Of Water–Alcohol Mixtures And Acetic Acid–Water Mixtures, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, 1583 – 1590.

Vankelecom Ivo F. J., Polymeric Membranes In Catalytic Reactors, *Chemical Reviews (ACS Publications) - American Chemical Society*, 2002, **102**, 3779-3810.

Verma L.M., Azmi W., Kanwar S.S., Enzymatic Synthesis Of Isopropyl Acetate By Immobilized Bacillus Cereus Lipase In Organic Medium, *Enzyme Research*, 2011, **2011** , 7.

Wei Y., Yang W., Caro J., Wang H., Dense Ceramic Oxygen Permeable Membranes And Catalytic Membrane Reactors, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **220**, 185–203.

Weihua Qing W., Jiangrong Chen J., Xiaonan Shi X., Jiaqian Wua J., Jiayu Hua J., Zhang W., Conversion Enhancement For Acetalization Using A Catalytically Active Membrane In A Pervaporation Membrane Reactor, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **313**, 1396–1405.

Xia S., Dong X., Zhu Y., Wei W., Xiangli F., Jin W., Dehydration Of Ethyl Acetate–Water Mixtures Using PVA/Ceramic Composite Pervaporation Membrane, *Separation And Purification Technology*, 2011, **77**, 53–59.

Zhang H., Gao J., Zhao Z., Chen G. Z., Wua T., He F., Esterification Of Fatty Acids From Waste Cooking Oil To Biodiesel Over A Sulfonated Resin/PVA Composite, *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**, 5590–5598.

Zhang W., Qing W., Chen N., Ren Z., Chen J., Sun W., Enhancement Of Esterification Conversion Using novel Composite Catalytically Active Pervaporation Membranes, *Journal Of Membrane Science*, 2014, **451**, 285–292.

Zhang Y., Wanb Y., Pana G., Shia H., Yana H., Xua J., Guoa M., Wangc Z., Liua Y., Surface Modification Of Polyamide Reverse Osmosis Membrane With Sulfonated Polyvinyl Alcohol For Antifouling, *Applied Surface Science*, 2017, **419**, 177–187.

Zhu Y., Chen H., Pervaporation Separation And Pervaporation-Esterification Coupling Using Crosslinked PVA Composite Catalytic Membranes On Porous Ceramic Plate, *Journal Of Membrane Science*, 1998, **138**, 123–134.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Nigiz Uğur F., **Yenihan N.**, Hilmioğlu Durmaz N., Fabrication and Characterization of a Water Selective Membrane to Enhance the Conversion of Esterification, *4th International Conference Computational and Experimental Science and Engineering*, Antalya, 4-8 Ekim 2017.

Nigiz Uğur F., **Yenihan N.**, Hilmioğlu Durmaz N., Fabrication and Characterization of a Water Selective Membrane to Enhance the Conversion of Esterification, *Materials Focus*, 2018, 7,1-5.

Yenihan Yüzer N., Nigiz Uğur F., Hilmioğlu Durmaz N., İzopropil Asetat Sentezinin Farklı Katalizörler Eşliğinde Membran Reaktörde İncelenmesi, *4. Ulusal Mühendislik Kongresi*, Afyon, 22-25 Aralık 2017.

Yenihan Yüzer N., Nigiz Uğur F., Hilmioğlu Durmaz N., Sülfolanmış ZSM-5 zeolitinin kullanıldığı kompozit katalitik membran üretimi ve karakterizasyonu, *1st International Symposium on Light Alloys and Composite Materials*, Karabük Üniversitesi, Karabük, 22-24 Mart 2018.

Yenihan Yüzer N., Nigiz Uğur F., Hilmioğlu Durmaz N., Sülfolanmış Polivinil Alkolden Oluşan Katalitik Membran ile İzopropil Asetat Sentezi, *Uluslararası Marmara Fen Ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 23-25 Kasım 2018.

ÖZGEÇMİŞ

Nazlı Yenihan Yüzer; 1988 yılında İzmit'te doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini İzmit'te tamamladı. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeofizik Mühendisliği bölümünü kazandı. 2011 yılında Bölümler Arası Yatay Geçiş ile Kimya Mühendisliğine geçiş yaparak öğrenimine bu bölümde devam etti ve 2016 Şubat ayında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2016-2017 öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamış ve halen devam etmektedir.

