

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PERVAPORASYON KATALİTİK MEMBRAN REAKTÖRDE
ETİL ASETAT ÜRETİMİNE YÖNELİK ESTERLEŞME
REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

DERYA ÜNLÜ

KOCAELİ 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PERVAPORASYON KATALİTİK MEMBRAN REAKTÖRDE
ETİL ASETAT ÜRETİMİNE YÖNELİK ESTERLEŞME
REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

DERYA ÜNLÜ

Doç.Dr.Nilüfer HİLMİOĞLU
Danışman, Kocaeli Üniv.

Yrd.Doç.Dr.Nurcan KAPUCU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Yrd.Doç.Dr.Yavuz SALT
Jüri Üyesi, Yıldız Teknik Üniv.


.....


.....


.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 19.12.2012

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Reaksiyon ve ayırmanın birlikte gerçekleştirildiği hibrit prosesler son yıllarda oldukça ilgi görmektedir. Pervaporasyon katalitik membran reaktör uygulamaları da reaksiyon ve ayırmanın eş zamanlı gerçekleştirildiği çevreci ve ekonomik bir uygulama olarak tercih edilmektedir. Dünya literatüründe sayılı sayıda, Türkiye’de ise ilk olan bu çalışmaya adım atmak için beni yönlendiren, çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını esirgemediği bilgi ve tecrübeleriyle her konuda beni yönlendiren, huzurlu çalışma ortamı ve imkanlar sağlayan değerli Tez Danışmanı Hocam Sayın Doç. Dr. Nilüfer Durmaz Hilmioğlu’na içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, aynı laboratuvarı paylaştığım çok sevgili çalışma arkadaşım Arş. Gör. Filiz Uğur Nigiz’ e teşekkür ederim.

Deneylerimizin vazgeçilmez unsuru olan sıvı azotun tedariki konusunda her daim yardımcı olan Murat Nigiz’e;

Deneysel aksiliklere alternatif çözümler bulma adımında yanımda olan biricik arkadaşım Sibel Çoşkuner Şanlıtürk’e;

Gerek analizleriyle gerek bilgi birikimleriyle destek olan bölümümüzün değerli hocalarına, sevgili çalışma arkadaşlarıma;

Tez çalışmamı destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi’ne (Proje No: 2012/022);

Haklarını teşekkürle asla ödeyemeyeceğim, bugünlere gelmemi sağlayan, her türlü destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, emek ve tecrübelerini esirgemeyen aileme, annem Fatma Ünlü, babam İsmail Ünlü’ye ve biricik kardeşim Onur Ünlü’ye sonsuz teşekkürler.

Aralık-2012

Derya Ünlü

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	4
1.1. Pervaporasyon (PV)	4
1.1.1. Pervaporasyon için membran seçimi	9
1.2. Katalitik Membran	10
1.3. Membran Reaktörler	11
1.3.1. Pervaporasyon membran reaktör (PVMR)	15
1.3.2. Pervaporasyon katalitik membran reaktör (PVCMR)	17
1.3.3. PVMR ve PVCMR'nin avantajları	18
1.4. Esterleşme Reaksiyonları	19
1.4.1. Pervaporasyon destekli esterleşme	19
1.4.1.1. PV destekli esterleşmede proses konfigürasyonları	22
1.4.2. Esterleşme reaksiyon mekanizması	24
1.5. Çalışılan Konunun Önemi ve Literatüre Katkısı	25
1.5.1. Etil Asetat	26
1.5.1.1. Etil asetatın kullanım alanları	27
1.5.2. Kitosan	28
1.5.2.1. Kitosanın yapısı	29
1.5.2.2. Kitosanın kimyasal özellikleri	30
1.5.2.3. Kitosanın biyolojik özellikleri	30
1.5.3. Zirkonyum sülfat tetrahidrat ($Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$)	31
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI	33
3. MALZEME VE YÖNTEM	38
3.1. Malzeme	38
3.1.1. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar	38
3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar	41
3.2. Yöntem	41
3.2.1. Saf kitosan membran hazırlama	41
3.2.2. Katalitik kompozit kitosan membran hazırlama	43
3.2.3. Etkileşim parametresinin belirlenmesi	45
3.2.4. Kesikli reaktörde esterleşme reaksiyonu	47
3.2.5. PVCMR'de esterleşme reaksiyonları	48
3.2.6. Asetik asit analizi	48
3.2.7. Bileşenlerin gaz kromatografisi ile analizi	48
3.2.8. Pervaporasyon akısı ve seçiciliği hesabı	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	50

4.1. Membran Karakterizasyonu.....	50
4.1.1. Katalitik kitosan membranın FTIR analizleri.....	50
4.1.2. Katalitik kitosan membranın SEM analizleri.....	51
4.1.3. Etkileşim Parametresi Değerleri.....	53
4.2. Dönüşüm Değerleri	53
4.2.1. Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi.....	53
4.2.2. Başlangıç reaktan mol oranlarının dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi	55
4.2.3. Katalizör miktarının dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi.....	56
4.2.4. Membran alanının reaksiyon hacmine oranının (S/V) dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi.....	58
4.3. Toplam Akı ve Kısmi Akı Değerleri.....	59
4.3.1. Sıcaklığın toplam akı ve kısmi akı üzerine etkisinin incelenmesi.....	59
4.3.2. Katalizör miktarının toplam akı ve kısmi akı üzerine etkisinin incelenmesi	62
4.3.3. Başlangıç reaktan mol oranlarının toplam akı ve kısmi akı üzerine etkisinin incelenmesi.....	64
4.3.4. S/V oranlarının toplam akı ve kısmi akı üzerine etkisinin incelenmesi	67
4.4. Seçicilik Değerleri.....	69
4.4.1. Sıcaklığın seçicilik üzerine etkisinin incelenmesi.....	69
4.4.2. Katalizör miktarının seçicilik üzerine etkisinin incelenmesi	72
4.4.3. Başlangıç reaktan mol oranlarının seçicilik üzerine etkisinin incelenmesi	74
4.4.4. S/V oranlarının seçicilik üzerine etkisinin incelenmesi.....	76
4.5. Literatür ve Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması	79
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR.....	85
EKLER.....	92
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Azeotropik ayırma için pervaporasyon distilasyon şeması	5
Şekil 1.2.	Pervaporasyon şeması (A) vakum ile (B) taşıyıcı gaz ile.....	5
Şekil 1.3.	Çözünme-difüzyon mekanizması.....	7
Şekil 1.4.	Katalitik membran tabakaları.....	11
Şekil 1.5.	n-bütandan bütadieni ayıran membran reaktör şeması.....	12
Şekil 1.6.	Temel membran-katalizör kombinasyonları: (a) inert membran üzerinde katalizör yatağı; (b) inert membran içine katalizör dağıtılmış; (c) doğal katalitik membran.....	12
Şekil 1.7.	Membran reaktör konfigürasyonları.....	13
Şekil 1.8.	Membran reaktör örnekleri.....	15
Şekil 1.9.	Pervaporasyon destekli reaktör şeması 1. besleme; 2. pompa; 3. geri döngü; 4. membran; 5. soğutucu kapan; 6. sıvı azot; 7. vakum pompası.....	16
Şekil 1.10.	PVCMR şeması.....	17
Şekil 1.11.	Esterleşme reaksiyonu.....	19
Şekil 1.12.	Pervaporasyon reaktör konfigürasyonu.....	20
Şekil 1.13.	Etil asetat üretimi (a) Geleneksel distilasyon prosesi (b) Membran destekli esterleşme	22
Şekil 1.14.	Pervaporasyon destekli esterleşme proseslerinin akış diyagramları (a) kesikli pervaporasyon membran reaktör (b) geri döngülü kesikli pervaporasyon membran reaktör (c) geri döngülü sürekli pervaporasyon membran reaktör (d) sürekli akışlı pervaporasyon membran reaktör.....	23
Şekil 1.15.	Esterleşme reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 1.16.	Etil asetat kimyasal formülü	26
Şekil 1.17.	Ham kitosan üretimi	28
Şekil 1.18.	Selüloz, kitin ve kitosan arasındaki benzerlikler	29
Şekil 1.19.	Zirkonyumun kristal yapısı.....	32
Şekil 3.1.	Membran çözeltisi hazırlama düzeneği.....	38
Şekil 3.2.	Pervaporasyon ünitesi.....	39
Şekil 3.3.	Otomatik büret	39
Şekil 3.4.	Gaz kromatografi cihazı	40
Şekil 3.5.	Saf membran örneği	42
Şekil 3.6.	Kitosanın çapraz bağlanma reaksiyonu	43
Şekil 3.7.	Katalitik kompozit kitosan membran	44
Şekil 3.8.	Katalitik membran hazırlama denemeleri.....	45
Şekil 3.9.	Kesikli Reaktör	47
Şekil 4.1.	Çapraz bağlanmamış (1) ve çapraz bağlanmış (2) kitosan membranın FTIR analizi.....	50
Şekil 4.2.	Saf ve katalitik kitosan membranın SEM analizleri, yüzey görüntüleri (a) saf kitosan membran, (b) katalitik kitosan kompozit membran.....	51

Şekil 4.3. Saf ve katalitik kitosan membranın kesit görüntüleri (a) saf kitosan membran, (b) 0,1 g katalizör yüklü kitosan membran	52
Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR’de incelenmesi (0,1 g katalizör yüklü membran; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	54
Şekil 4.5. Farklı başlangıç reaktan mol oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR’de incelenmesi (0,1 g katalizör yüklü membran; $T=70^{\circ}\text{C}$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	55
Şekil 4.6. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR’de incelenmesi (70°C ; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	57
Şekil 4.7. Farklı S/V oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR’de incelenmesi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C ; $M=1$)	58
Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve kısmi akıların karşılaştırılması (a) 60°C , (b) 70°C , (c) 80°C (0,1 g katalizör yüklü membran; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	60
Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda elde toplam akı değerleri (0,1 g katalizör yüklü membran; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	61
Şekil 4.10. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve kısmi akıların karşılaştırılması (a) 0,06 g, (b) 0,08 g, (c) 0,1 g (70°C ; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	63
Şekil 4.11. Farklı katalizör miktarının toplam akıya etkisi (70°C ; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	64
Şekil 4.12. Farklı başlangıç reaktan mol oranı ile elde edilen toplam akı ve kısmi akıların karşılaştırılması (a) $M=1$, (b) $M=1,5$, (c) $M=2$ (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C ; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	65
Şekil 4.13. Farklı başlangıç reaktan mol oranlarının toplam akıya etkisi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C ; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	66
Şekil 4.14. Farklı S/V oranı ile elde edilen toplam akı ve kısmi akıların karşılaştırılması (a) $0,07 \text{ cm}^{-1}$, (b) $0,09 \text{ cm}^{-1}$ (c) $0,113 \text{ cm}^{-1}$ (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C ; $M=1$)	68
Şekil 4.15. Farklı S/V oranlarının toplam akıya etkisi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C ; $M=1$)	69
Şekil 4.16. Farklı sıcaklık değerlerinin seçicilik değerlerine etkisinin karşılaştırılması (a) 60°C , (b) 70°C , (c) 80°C (0,1 g katalizör yüklü membran; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	70
Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklarda elde edilen su seçicilikleri (0,1 g katalizör yüklü membran; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	71
Şekil 4.18. Farklı katalizör miktarının seçicilik değerlerine etkisinin karşılaştırılması (a) 0,06 g (b) 0,08 g (c) 0,1 g (70°C ; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	73
Şekil 4.19. Katalizör miktarı değişiminin su seçiciliğine etkisi (70°C ; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	74
Şekil 4.20. Farklı başlangıç reaktan mol oranlarının seçicilik değerlerine etkisinin karşılaştırılması (a) $M=1$, (b) $M=1,5$, (c) $M=2$ (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C ; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)	75

Şekil 4.21. Farklı başlangıç reaktan mol oranlarında su seçiciliğinin değişimi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C; S/V=0,07 cm ⁻¹)	76
Şekil 4.22. Farklı S/V oranlarının seçicilik değerlerine etkisinin karşılaştırılması (a) S/V=0,07 cm ⁻¹ , (b) S/V=0,09 cm ⁻¹ , (c) S/V=0,113 cm ⁻¹ (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C; M=1)	77
Şekil 4.23. S/V oranlarının değişiminin su seçiciliğine etkisi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C; M=1)	78

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Pervaporasyon katalitik membran reaktör ile ilgili literatür araştırmaları	36
Tablo 2.2. Pervaporasyon membran reaktör ile ilgili literatür araştırmaları	37
Tablo 3.1. Çözücü ve polimerik membranın yoğunluğu	47
Tablo 4.1. Kullanılan bileşenler ve membran arasındaki çözünürlük ve etkileşim parametresi değerleri	53
Tablo 4.2. Dönüşüm değerlerinde literatür ile deneysel sonuçların karşılaştırılması	79
Tablo 4.3. Su akısı ve seçicilik değerlerinde literatür ile deneysel sonuçların karşılaştırılması	80

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

α	: Seçicilik
C	: Konsantrasyon, (mol/l)
D_i	: i bileşeninin difüzyon katsayısı, (cm ² /h)
$\frac{dC_i}{dx}$	: Konsantrasyon gradyenti
J_i	: i bileşeninin akısı, (g/cm ² .h)
m	: Kapanlarda biriken numune miktarı, (g)
M	: Başlangıç reaktan mol oranı, (mol alkol /mol asit)
N_{i0}	: i bileşeninin sıfırıncı andaki mol sayısı, (mol)
N_i	: i bileşeninin t anındaki mol sayısı, (mol)
ρ_p	: Polimer yoğunluğu, (g/cm ³)
ρ_s	: Çözücü yoğunluğu, (g/cm ³)
Q	: Çözünürlük, (g/g)
Φ_p	: Polimer hacim fraksiyonu
Φ_s	: Çözücü hacim fraksiyonu
S	: Membran alanı, (cm ²)
t	: Zaman, (h)
V	: Reaksiyon hacmi, (ml)
x	: Asetik asit dönüşümü, (%)
χ_p	: Polimer-çözücü etkileşimi

Kısaltmalar

A15	: Amberlist 15
AsAc	: Acetic acid (Asetik asit)
Cat	: Catalyst (Katalizör)
CMR	: Catalytic Membrane Reactor (Katalitik Membran Reaktör)
EtAc	: Ethyl acetate (Etil asetat)
EtOH	: Ethanol (Etanol)
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
IMR	: İnert Membran Reaktör
KOH	: Potasyum hidroksit
KR	: Kesikli reaktör
NaOH	: Sodyum hidroksit
NH ₂	: Amin
PAN	: Poliakrilonitril
Pd	: Paladyum
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PSSA	: Polistiren sülfonik asit
PV	: Pervaporation (Pervaporasyon)
PVA	: Polivinil alkol

PVCMR : Pervaporation Catalytic Membrane Reactor (Pervaporasyon Katalitik Membran Reaktör)
PVMR : Pervaporation Membrane Reactor (Pervaporasyon Membran Reaktör)
THF : Tetrahidrofuran
Zr : Zirkonyum
 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Zirkonyum sülfat tetrahidrat

PERVAPORASYON KATALİTİK MEMBRAN REAKTÖRDE ETİL ASETAT ÜRETİMİNE YÖNELİK ESTERLEŞME REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Pervaporasyon, tersinir sıvı reaksiyonlarda dönüşümü arttırmak için kullanılabilen ideal bir prostestir. Pervaporasyon membran reaktörlerde reaksiyon ve ayırma birleşmiştir. Enerji tüketimi düşük, çevreci bir teknoloji olması sebebiyle tercih edilmektedir. Pervaporasyon katalitik membran reaktör uygulamaları, özellikle denge reaksiyonlarında oluşan ürün ya da ürünlerin kontrollü olarak uzaklaştırılması yoluyla dönüşümü arttırmak üzere yeni yeni kullanılan ayırma ve reaksiyonun bir arada gerçekleştirildiği sistemlerdir. Pervaporasyon katalitik membran reaktörde membran reaksiyonda görev almaktadır ve membran katalizör içeren bir madde ile kaplanmış ya da katalizör içeren bir maddeden yapılmıştır. Membran tabaka, karışımındaki bileşenlerden birinin seçici geçişine izin verir. Pervaporasyon katalitik membran reaktör genellikle yüksek reaksiyon seçiciliği ve yüksek verimlerde çalışır. Bu tez çalışmasında polimerik katalitik membran hazırlanmıştır. Katalizör olarak zirkonyum sülfat tetrahidrat kullanılmıştır. Polimer ise doğal bir polimer olan kitosandır. Reaksiyon olarak asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu seçilmiştir. Dönüşüm değerleri kesikli reaktör ve pervaporasyon katalitik membran reaktör ile karşılaştırılmıştır. Sıcaklığın, katalizör miktarının, başlangıç reaktan mol oranının ve membran alanının reaksiyon hacmine oranının; dönüşüm, akı ve seçicilik üzerine etkisi incelenerek yorumlanmıştır. Asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunda yapılan deneyler sonucu en ideal çalışma şartları 70°C sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranı 1, katalizör miktarı 0,1 g, S/V=0,07 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda dönüşüm %85, toplam akı 0,1106 g/cm².h, seçicilik ise 21 olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Esterleşme reaksiyonu, Katalitik membran, Kitosan, Pervaporasyon katalitik membran reaktör

INVESTIGATION OF THE ESTERIFICATION REACTION FOR THE ETHYL ACETATE PRODUCTION USING PERVAPORATION CATALYTIC MEMBRANE REACTOR

ABSTRACT

Pervaporation which is a ideal process to improve to reversible liquid reactions conversion. Pervaporation membrane reactor is combination of reaction and separation system. Since the energy consumption is low and environmentally process, it is preferred. The reaction is take place in the catalytic area of membrane and conversion of reaction is increase due to the selective removal of product by the membrane. Membrane at pervaporation catalytic membrane reactor is responsible for catalytic reaction. Membrane is made of substances which contain the catalyst or coated catalyst. The membrane allows of selective permeation of a component in reaction mixture. Pervaporation catalytic membrane reactor is usually worked with high reaction selectivity and high yield. In this work, polymeric catalytic membrane has been prepared. Zirconium sulfate tetrahydrate has been used as catalyst. Polymer is chitosan which is a natural polymer. The esterification reaction of acetic acid with ethanol which is equilibrium reaction has been selected. Conversion values have been compared with batch reactor and pervaporation catalytic membrane reactor. Temperatures, amount of catalyst, molar feed ratio, ratio of effective membrane area to reaction volume have been examined and interpreted the effect of flux, selectivity and conversion. The ideal working condition for the esterification of ethanol with acetic acid; the reaction temperature is 70°C, the molar feed ratio is 1, amount of catalyst is 0.1 g and ratio of effective membrane area to reaction volume is 0.07 cm⁻¹. Conversion of reaction 85%, total flux 0.1106 g/cm².h and selectivity 21 was found under these conditions.

Key Words: Esterification reaction, Catalytic membrane, Chitosan, Pervaporation catalytic membrane reactor

GİRİŞ

Kimya sanayiinin gelişmesiyle birlikte, çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlerde daha fazla çözücü kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan çözücü miktarlarının artması, bunların sanayiye getirdiği ekonomik yükü de arttırmaktadır. Bu sebeple, çözücülerin proseste kullanıldıktan sonra saflaştırılıp tekrar kullanılması ya da reaksiyon sonucu saf olarak elde edilmesi önem kazanmaktadır. Burada geri kazanılan çözücünün safsızlığı, geri kazanım miktarı ve geri kazanım ekonomisi gibi parametreler tasarrufun büyüklüğünü belirlemektedir.

Etil asetat kimya endüstrisinde oldukça önemli çözücülerden biridir. Parfümlerin, plastikleştiricilerin, verniklerin, sentetik reçinelerin ve yapıştırıcıların üretiminde kullanılmaktadır. 2001 yılında etil asetatın uluslar arası piyasa talebi 1 milyon ton iken 2008 yılında 2,5 milyon tona ulaşmıştır. Dünyada kimya endüstrisi hızla gelişirken, etil asetat talebi de hızla artmaktadır.

Etil asetat çoğunlukla endüstriyel olarak distilasyon ve reaksiyonun tek bir kulede birleşmesiyle oluşan reaktif distilasyonla sentezlenmektedir. Sonuç olarak üretilen etil asetat; su ve atık etanol içermektedir. Bu durumda ikili veya üçlü azeotropolar oluşmaktadır. Geleneksel distilasyonla bu azeotropoları ayırmak mümkün değildir. Bu yüzden etil asetatın saflaştırılması için azeotropik distilasyon veya ekstraktif distilasyon gerekmektedir. Her iki proses de oldukça yüksek enerji tüketir ve büyük yatırım maliyeti gerektirir. Pervaporasyon (PV) enerji sarfiyatının düşüklüğü ve çevreci bir membran teknolojisi olması sebebiyle azeotrop ve yakın kaynama noktalı karışımların ayrılmasında kullanılmaktadır [1].

Membran ayırma prosesi olan pervaporasyon sıvı-sıvı karışımlardan istenen bileşeni ayırmak için kullanılan saflaştırma tekniğidir. Pervaporasyon alt akım bölgesi vakum altında tutulan, yoğun bir membran arasından sıvı karışımın kısmi buharlaşmasının olduğu membran ayırma prosesidir [2].

Pervaporasyon prosesinin performansı polimerik membranın özelliklerine bağlıdır. İyi bir pervaporasyon performansı elde etmek için istenilen özellikte membranların hazırlanması oldukça önemlidir [3].

Kitosan doğal, toksik olmayan, biyobozunur bir polimerdir. İyi film oluşturma, yüksek hidrofiliklik ve yüksek kimyasal direnç gibi özellikleri nedeniyle membran yapımında tercih edilmektedir [4]. Kitosan hidroksil gruplarla birlikte büyük miktarda reaktif amin grupları içeren çok fonksiyonlu bir polimerdir. Yapısındaki bu gruplar kitosanın hidrofilik özellik kazanmasını sağlamaktadır. Bu özellik mükemmel su sorpsiyonunda ve membran arasından bileşenin difüzyonunda önemli rol oynamaktadır [5]. Kitosan membran suda şişer. Bu yüzden hem mekanik dayanımını arttırmak hem de pervaporasyon deneylerinde seçiciliğini arttırmak için uygun bir ajanla çapraz bağlanmaktadır [6].

Karboksilik asitlerle alkollerin esterleşme reaksiyonu gibi reaksiyonlar ürün saflaştırma problemi olan denge limitli reaksiyonlardır. Pervaporasyon bu problemlerin üstesinden gelmek için geliştirilen bir yöntemdir. Ayırma, karışımdaki bileşenlerden birinin seçici giderimini içerirken; membranlar, termodinamik veya kinetik limitli reaksiyonlarda reaksiyon karışımındaki ürünlerden birinin veya daha fazlasının kontrollü giderimi ile dönüşümü arttırmaya yardım etmektedirler [3].

Bu yapılan çalışmanın amacı da denge limiti ile sınırlı esterleşme reaksiyonunu pervaporasyon katalitik membran reaktörde (PVCMR) gerçekleştirerek, hem saflaştırmayı gerçekleştirmek hem de reaksiyon dönüşümünü arttırmaktır.

Bu çalışmada membran malzemesi olarak kitosan biyopolimeri kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak kitosan membrana katalitik özellik kazandırılmıştır. Katalitik membran iki tabakadan oluşmaktadır. Alttaki tabaka ayırma için saf kitosan membran, üstteki tabaka ise katalizör yüklenerek katalitik özellik kazanmış kitosan membrandır. Katalizör olarak zirkonyum sülfat tetrahidrat kullanılmıştır. Mekanik ve kimyasal dayanımı sağlamak için sodyum hidroksit (NaOH) ve sülfürik asit (H_2SO_4) ile muamele edilmiştir.

İlk kez bu çalışmada kitosan, hem ayırıcı hem de katalitik tabakada kullanılarak kompozit katalitik membran olarak hazırlanmıştır. Katalitik membran reaktörün

pervaporasyon ile birleştiği hibrit prosesler oldukça yenidir. Dünya literatüründe pervaporasyon katalitik membran reaktörlerin esterleşme reaksiyonları çalışması dört- beş adet çalışmayla sınırlıdır. Türkiye’de ise bu çalışma ilk pervaporasyon katalitik membran reaktör çalışmasıdır.

Esterleşme reaksiyonu olarak etil alkol ile asetik asitin reaksiyonu seçilmiştir. Reaksiyon; kesikli reaktörde ve pervaporasyon membran reaktörde aynı şartlarda gerçekleştirilmiş ve dönüşüm değerleri karşılaştırılmıştır. Böylece pervaporasyon membran reaktörün dönüşümü arttırıcı etkisi gösterilmiştir.

Yapılan literatür araştırmalarında pervaporasyon katalitik membran reaktörde reaksiyonun ve pervaporasyonun kinetiğini etkileyen parametreler olduğu grlmştir. Sıcaklık, katalizör miktarı, başlangıç reaktan mol oranı ve membran alanının reaksiyon hacmine oranı gibi faktörlerin dönüşüm, akı ve seçicilik üzerine etkisi incelenmiştir.

Tezin bu bölümünde konuya genel bir giriş yaptıktan sonra ikinci bölümde pervaporasyon, membran reaktör, pervaporasyon membran reaktör (PVMR), katalitik membran, esterleşme reaksiyonu hakkında teorik bilgiler verilmiştir. Membran malzemesi olarak kullanılan kitosan polimeri, katalizör zirkonyum sülfat tetrahidrat, ürün etil asetat hakkında bilgi verilmiştir. Tezin nc bölümünde literatürde daha önceden yapılmış pervaporasyon katalitik membran reaktör ve pervaporasyon membran reaktör çalışmalarından ve elde edilen sonuçlardan bahsedilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalara, kullanılan cihazlara ve kimyasallara dördüncü bölümde değinilmiştir. Beşinci bölümde ise deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgulardan bahsedilip yorumlanmıştır. Son olarak altıncı bölümde tezin genel sonuçlarından bahsedilmiş ve bu çalışmanın literatüre olan katkısından ve önerilerden söz edilmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Pervaporasyon (PV)

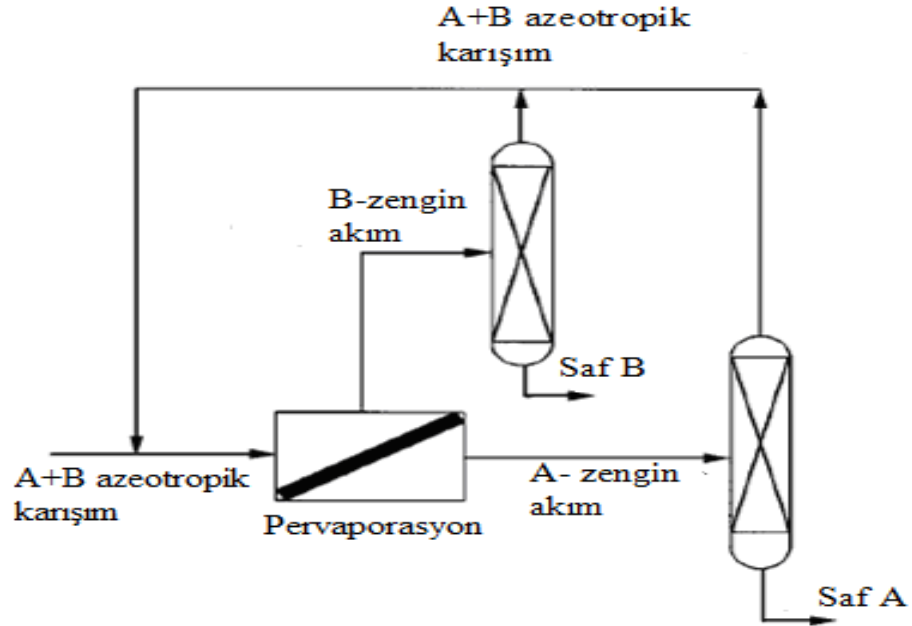
Pervaporasyon terimi ilk olarak 1917 yılında “Kober” tarafından kullanılmıştır. Gözlemini “Havada asılı bulunan kollodion (nitroselüloz) çantasındaki sıvı, çanta sıkıca kapalı olmasına rağmen buharlaşmıştır” şeklinde tarif ederek bildiri yayınlamıştır. Kober bu olayı gözlemleyen ilk araştırmacı değildir. Fakat sıvı karışımları ayırmak için potansiyeli fark eden ilk kişidir [7]. Pervaporasyon sıvı-sıvı karışımları ayırma prosesidir. Sıvı-sıvı ayırma için membranlar geleneksel ayırma prosesi olan distilasyonla yer değiştirecek potansiyele sahiptir. Pervaporasyon, sıvı karışım içerisindeki bir bileşenin yoğun membran arasından seçici geçtiği prosestir. Kimyasal potansiyel gradyenti ile yürütülür. Sıvı, membranı buhar olarak terk eder ve yoğunlaştırılarak tekrar sıvı olarak elde edilir [8].

İlk pervaporasyon çalışmaları 1950 yılında Binning ve arkadaşları tarafından American Oil’de yürütülmüştür. Membran hazırlama teknolojisinin gelişmemesi nedeniyle proses hemen ticarileşememiştir. Bugünkü ticari uygulamalar alkol dehidrasyonu ve sulu çözeltilerden uçucu organiklerin ayrılmasıdır.

Pervaporasyon; organik çözücülerin dehidrasyonunda, sulu akımlardan uçucu organik bileşenlerin gideriminde, organik-organik karışımların ayırımında uygulama bulmaktadır.

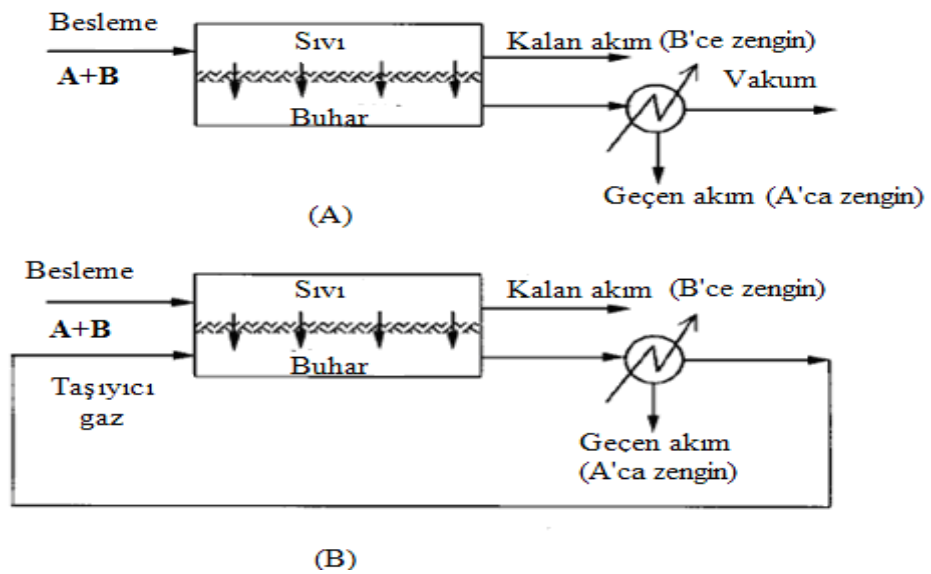
İlk iki uygulama için çok fazla literatür çalışması vardır. Pervaporasyon bu uygulamalarda oldukça başarılıdır.

Pervaporasyon uygulamalarında besleme çözeltisi, membranın kimyasal yapısını bozmamalıdır. Özellikle organik/organik karışımları ayırmak için membran seçimi yapmak zordur. Membran, beslemedeki bir bileşen için seçicilik göstermelidir. Tipik pervaporasyon proseslerinde membranın seçiciliği yüksek, kütle akısı düşük elde edilmektedir. Pervaporasyon diğer proseslerle hibrit şekilde kullanıldığında da avantajlı olmaktadır. Şekil 1.1’de hibrit proses örneği şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Azeotropik ayırma için pervaporasyon distilasyon şeması [9]

Azeotropik karışım A-B'nin tek basamaklı pervaporasyonunda, geçen akım A'ca zengin, kalan akım B'ce zengindir. Kalan akım distilasyon ünitesine gönderilerek B maddesinin saf olarak elde edilmesi sağlanmıştır. Pervaporasyonda sıvı karışım membranın bir yüzü ile temas ettirilir ve geçen akım Şekil 1.2 (A)'da görüldüğü gibi vakum uygulanarak giderilir. Vakuma alternatif olarak Şekil 1.2 (B)'deki gibi taşıyıcı gaz kullanımı ile de buhar ürün giderilebilir. Geçen akım soğutulur, yoğunlaştırılır ve ürün sıvı halde toplanır.



Şekil 1.2. Pervaporasyon şeması (A) vakum ile (B) taşıyıcı gaz ile

Pervaporasyon membranının ayırma performansı, akı ve seçicilik ile karakterize edilir [1]. Seçicilik Eşitlik (1.1)'de;

$$\alpha_{ab} = \frac{C_{a_p}/C_{b_p}}{C_{a_f}/C_{b_f}} \quad (1.1)$$

olarak tanımlanmıştır. C_a ve C_b a ve b'nin konsantrasyonlarıdır. p ve f sırasıyla geçen akım ve beslemeyi tanımlar. Ayırma faktörü pervaporasyon prosesinin işletim koşullarına, bileşenlerin membrandaki çözünürlüğüne, membran ile besleme çözeltisi arasındaki etkileşime bağlıdır.

Seçicilik, çözünürlük seçiciliği ve difüzyon seçiciliği olarak iki türlü olmaktadır. Organik ayırmaların çoğunda yoğun membranlar kullanılmaktadır ve difüzivite seçiciliği genellikle düşüktür. Burada önemli olan çözünürlük seçiciliğidir. Beslemedeki bileşenlerden biri membranda yüksek çözünme özelliğine sahiptir. Bu bileşen membranın şişme derecesini önemli derecede etkiler, membranın seçiciliği ve mekanik dayanımı azalır. İstenilen özelliklere sahip membran hazırlamak için polimer karışımları, çapraz bağlama, konsantre emülsiyon polimerizasyonu, kopolimerizasyon gibi yöntemler kullanılmaktadır [9].

Akı, membran boyunca sıvının birim zamanda, birim alandan akış hızı olarak tanımlanır. Pervaporasyonda akı Fick'in birinci yasası kullanılarak açıklanır. Geçiş akısı membranın kalınlığına ve geçirgenliğine bağlıdır [10]. Eşitlik (1.2)'deki;

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (1.2)$$

J_i ; i bileşeninin akısı ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$), D_i ; i bileşeni için difüzyon katsayısı (cm^2/h), dC_i/dx ; konsantrasyon gradyenti, i bileşeninin konsantrasyonundaki x mesafesi boyunca oluşan değişimdir [11].

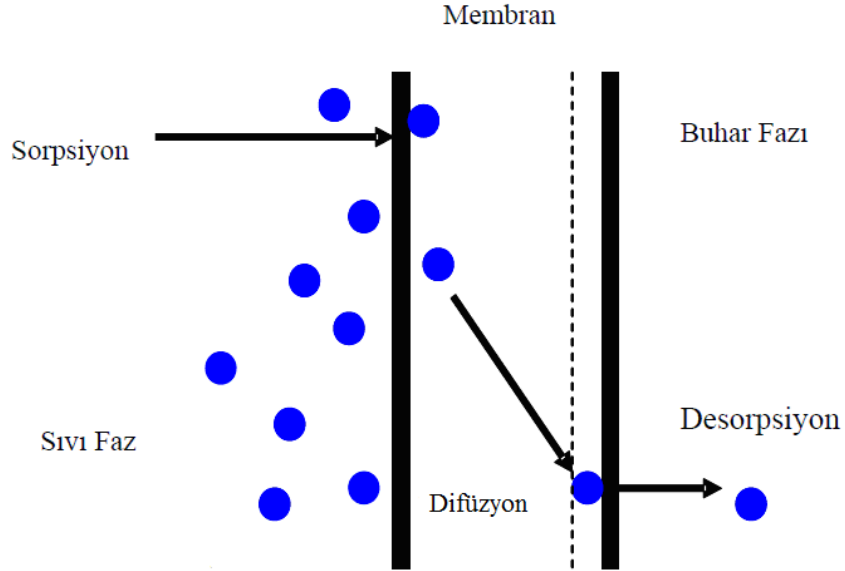
Deneysel çalışma sonucu elde edilen akıların hesaplanması Eşitlik (1.3);

$$J = \frac{m}{S \cdot t} \quad (1.3)$$

kullanılarak yapılmıştır.

Eşitlik (1.3)'teki J ; akı ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$) m ; kaparlarda biriken numune miktarı (g), A ; membran alanı (cm^2), t ; zaman (saat) değeridir [1].

Pervaporasyon, buhar geçişi ve gaz geçişi birbirlerine yakın proseslerdir. İtici güç kimyasal potansiyel gradyenti ile yaratılır ve membrandan taşınım “özünme difüzyon mekanizması” ile tanımlanmıştır. Şekil 1.3'te görülen bu mekanizmada beslemedeki bir bileşen membran ile yüksek etkileşime sahiptir ve mükemmel bir şekilde adsorbe olur ve yoğun membranda özünür. Konsantrasyon gradyenti ile madde, membranın arasından difüzyon prosesi ile göç eder ve membranın alt akımından desorbe olur [7].



Şekil 1.3. Çözünme-difüzyon mekanizması [12]

Çözünme difüzyon mekanizması üç adımdan oluşur:

- 1) Sorpsiyon: Membran besleme sıvı arayüzeyinde bileşenler, seçici sorpsiyon davranışıyla membrana sorplanır.
- 2) Difüzyon: Sorplanan bileşenler kimyasal potansiyel gradyenti altında şişen membran boyunca difüze olur.
- 3) Desorpsiyon: Membranın alt akımından geçen bileşenler buhar fazında ayrılır [14].

Membranın ayırma karakteristiği membran materyali içindeki bileşenlerin çözünürlüğü ile yönetilir. Pervaporasyonda besleme tarafındaki bileşenlerin kısmi

buhar basıncı, beslemenin sıcaklığı ve bileşimi ile ilgilidir. Bu yüzden membran arasından taşınım için itici güç, geçen akım tarafındaki kısmi buhar basıncı azaltılarak elde edilir.

Geçen akım tarafındaki kısmi buhar basıncının azalmasını etkileyen faktörler şunlardır:

- 1) Membranın geçen akımı inert gaz ile süpürülür, seçici geçen bileşenin kısmi buhar basıncı etkili bir şekilde düşük tutulur.
- 2) Geçen buharın tümü vakum pompası ile giderilir. Geçen buhar düşük sıcaklıkta yoğunlaştırılır.

Pervaporasyon prosesinde besleme sıvıdır ve besleme karışımındaki bileşenlerin tümünün kısmi buhar basınçları doyma seviyesindedir. Besleme tarafındaki basınç ve sıcaklık, membran dayanıklılığı limitleri serbest düzenleme parametreleridir.

Pervaporasyon prosesinin diğer membran proseslerinden farkı membranın alt akımındaki yüzeyinde geçen moleküllerin faz dönüşümünün olmasıdır [7].

Pervaporasyonun avantajları şunlardır:

- 1) Düşük işletim fiyatı: Ayırma hibrit membran proses kullanılarak daha ekonomik yapılmaktadır. Distilasyon ve pervaporasyon proseslerinin birleşimi hibrit procestir. Distilasyonla yapılan ayırmaya göre pervaporasyon ekonomik bir procestir. Hibrit prosesin toplam işletim fiyatı, yalnız distilasyon prosesinden daha düşüktür.
- 2) Azeotropluk uygun membranlar kullanılarak kolaylıkla kırılabilir.
- 3) Ayırma için hiçbir katkıya ihtiyaç duyulmaz.
- 4) Kolay işletim ve yer tasarrufu sağlar.
- 5) Az enerji ihtiyacı, düşük ısı ve vakum pompası gerektirir.
- 6) Çok amaçlı uygulamalar için kolay ölçeklendirmeye uygundur.
- 7) Membran özelliklerini farklı uygulamalara göre değiştirmek mümkündür [14].

1.1.1. Pervaporasyon için membran seçimi

Pervaporasyon ile ayırma, membranın içerdiği moleküllerin kimyasal doğası, membranın fiziksel yapısı, membran ile ayrılacak karışımın etkileşimi ile yönetilir [10].

Membran seçiminde kısmi ayırma performansı; membranın dayanıklılığı, üretimi ve seçiciliği ile belirlenir. Membran performansı; birim zamanda membranın spesifik alanından geçen bileşenin miktarı olan akı ile ölçülür ve membranın geçirgenliğine ve kalınlığına bağlıdır. İstenen bileşeni ayırmak için membranın yeteneği seçicilikle karakterize edilir. Seçicilik mükemmel sorpsiyona ve bileşenlerin geçirgenliğine bağlıdır. Ayırma, membrandaki bileşenlerin çözünürlük ve difüzyon değerleri arasındaki farkla elde edilir. Membrandan geçirgenlik, moleküllerin büyüklüğüne de bağlıdır. Ayrıca membran polaritesi, geçen akım tarafından ayrılan bileşenlerin ayrılması için uygun olmalıdır. Polar olmayan organiklerin seçiciliğini geliştirmek için membran organofilik adsorbentlerle doldurulmalıdır. Pervaporasyon membranlarında kullanılan materyaller normalde doğal polimerlerdir [9]. Ayırma için polimerik malzeme seçiminde üç önemli faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar; yüksek kimyasal direnç, sorpsiyon kapasitesi ve polimer filmin mekanik dayanımıdır. Membran ayırma için, karışımdaki bileşenlerden biri ile etkileşime girebilmelidir. Çözünürlük parametresi ve polarite, membran malzemelerinin karışımla etkileşiminde ve ayırma başarısında önemli parametrelerdir [2]. Polimerik membranlar üç farklı kategoride sınıflandırılır: Camsı polimerik membranlar, elastomerik polimerik membranlar ve iyonik polimerik membranlar. Camsı polimerik membranlar su seçici, elastomerik membranlar organik seçicidir. Organik-organik ayırmalarda malzeme seçimi, sistem için spesifik olmalıdır ve ayrılacak bileşenin moleküler büyüklüğü ve polaritesi önem kazanmaktadır.

Membran üretimini geliştirmek için, membran yapısı modifiye edilir ve içi boş lif modülü gibi farklı konfigürasyonlar kullanılır. Membran yapısı, membran hazırlama prosesi sırasında asimetrik olarak tanımlanmıştır ve çoğu endüstriyel öneme sahip membranlar asimetriktir. Bu membranlar da ince, yoğun, çok ince seçici yüzey tabakası; mikrogözenekli tabaka ile desteklenmiştir. Destek madde ve yüzey madde farklı olduğu zaman, membranlar kompozit membranlar olarak adlandırılır [9].

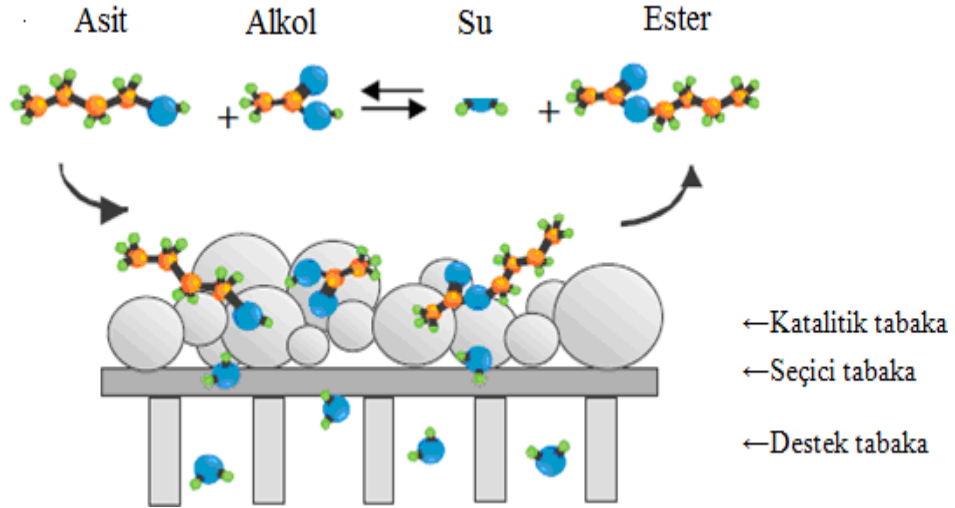
1.2. Katalitik Membran

Reaksiyon ve ayırma işleminin tek bir adımda gerçekleşmesini sağlayan membranlara “katalitik membran” denir. Katalitik membranların araştırması pervaporasyon uygulamalarında oldukça yenidir. Proses değerlendirmesi yapıldığında katalitik membran uygulamasının temel avantajının enerji tasarrufu olduğu bilinmektedir [14].

Seçici ve katalitik fonksiyonların tek bir tabakada birleşmesi madde özellikleriyle ilgilidir. Bu özelliklerin tek bir adımda birleşmesi için membranın bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Örneğin yüksek su seçiciliği elde etmek için maddenin içindeki suyun dışındaki bütün bileşenlerin difüzyonu düşük olmalıdır. Katalitik özelliklerinin etkili kullanılabilmesi için reaktanların difüzyonunun yüksek olması gerekmektedir [15].

Katalitik olarak aktif yoğun polimerik membranların hazırlanmasında katalizör polimer ile birleştirilir veya üzerinde depolanır. Bunlar da alt sınıflara ayrılır. Membran katalizöre enkapsüle edilir (sardırılır, giydirilir) veya heterojen katalizör polimer matrikse yerleştirilir [16]. Heterojen katalizör polimer matriksle birleştiği zaman, iyi seçilen polimerik çevre, reaktanların ve ürünlerin seçici sorpsiyonunu kontrol ederek, katalizör performansına olumlu etki yapar [17]. Yoğun aktif tabaka içerisine heterojen asidik katalizörün ilavesi, reaksiyon karışımı içindeki homojen katalizörün tanınmasının neden olduğu ayırma zorluklarını azaltır [15].

Şekil 1.4’te seçici ve katalitik tabakanın etkileşimi gösterilmektedir. Asit ve alkol katalitik tabakaya difüze olur. Katalitik tabakada asit ve alkol ester veya suya dönüşür. Oluşan ester yoğun sıvıya doğru geri difüze olur, su da membranın seçici tabakasından ayrılır. Membran desteğinin üzerindeki katalitik tabakanın inceliği daha etkili kullanım sağlamaktadır [15].



Şekil 1.4. Katalitik membran tabakaları [15]

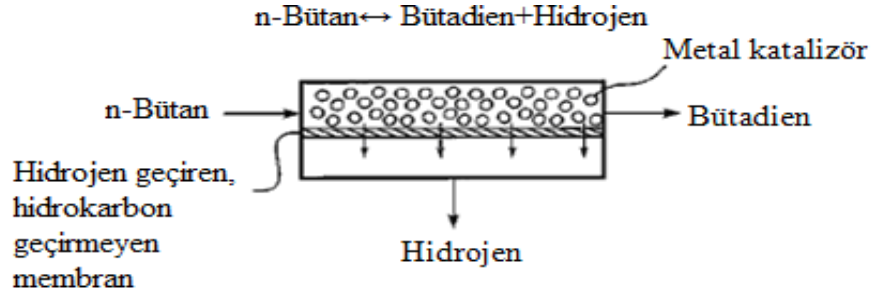
Katalitik membranın sahip olması gereken özellikler şunlardır;

- ✓ Yüksek geçirgenlik, iyi ayırma seçiciliği
- ✓ Reaksiyon sıcaklığına dayanıklılık
- ✓ Reaktan ve ürünlere dayanıklılık
- ✓ Kullanım sırasında gerilmelere dayanıklılık [19]

1.3. Membran Reaktörler

1980’li yıllarda membran teknolojisinin gelişmesiyle, kimyasal reaksiyonlarda ürünlerin kontrolü için membran kullanılarak endüstriyel uygulamalara başlanmıştır [20]. Membran reaktörlerde membran, kimyasal dengeyi değiştirmek veya reaksiyon ürünlerini ayırmak için kullanılır. Çok geniş proses çeşitliliği önerilmiştir ve bunların birkaçı ticari alana uzanmıştır. Basit bir örnek Şekil 1.5’te gösterilen n-bütanın bütadien ve hidrojene dehidrojenasyon reaksiyonudur. Bu bir denge reaksiyonudur.

Geleneksel proseslerde reaksiyon bileşenleri reaktörden alınır, ayrılır ve dönüşmemiş n-bütan beslemeye tekrar geri gönderilir. Membran reaktörde ise hidrojen membrandan ayrılır, böylece kimyasal denge sağa doğru kayar ve n-bütanın bütadiene dönüşümü artar.



Şekil 1.5. n-bütandan bütadieni ayıran membran reaktör şeması [8]

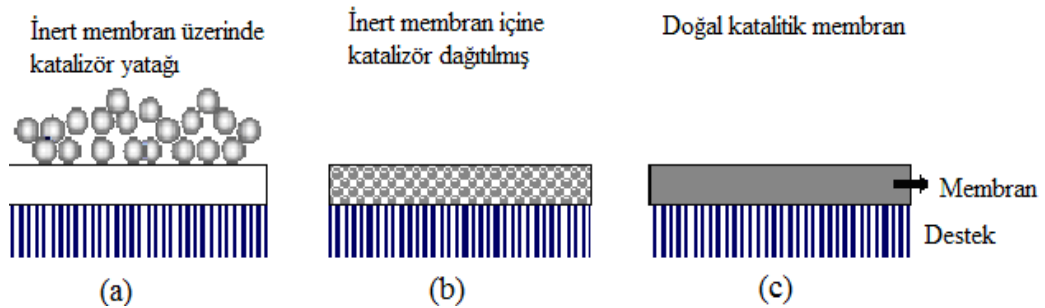
Membran reaktörlerin temelde iki çeşidi bulunmaktadır;

- 1- İnert membran reaktör
- 2- Katalitik membran reaktör

İnert membran reaktörler, katalizör ve membranın besleme tarafında reaktanlarla birlikte bulunduğu reaktör çeşididir. Bu reaktörde membran reaksiyonda görev almaz, reaktanlara ya da oluşan ürünlere seçici ayırma görevi görür.

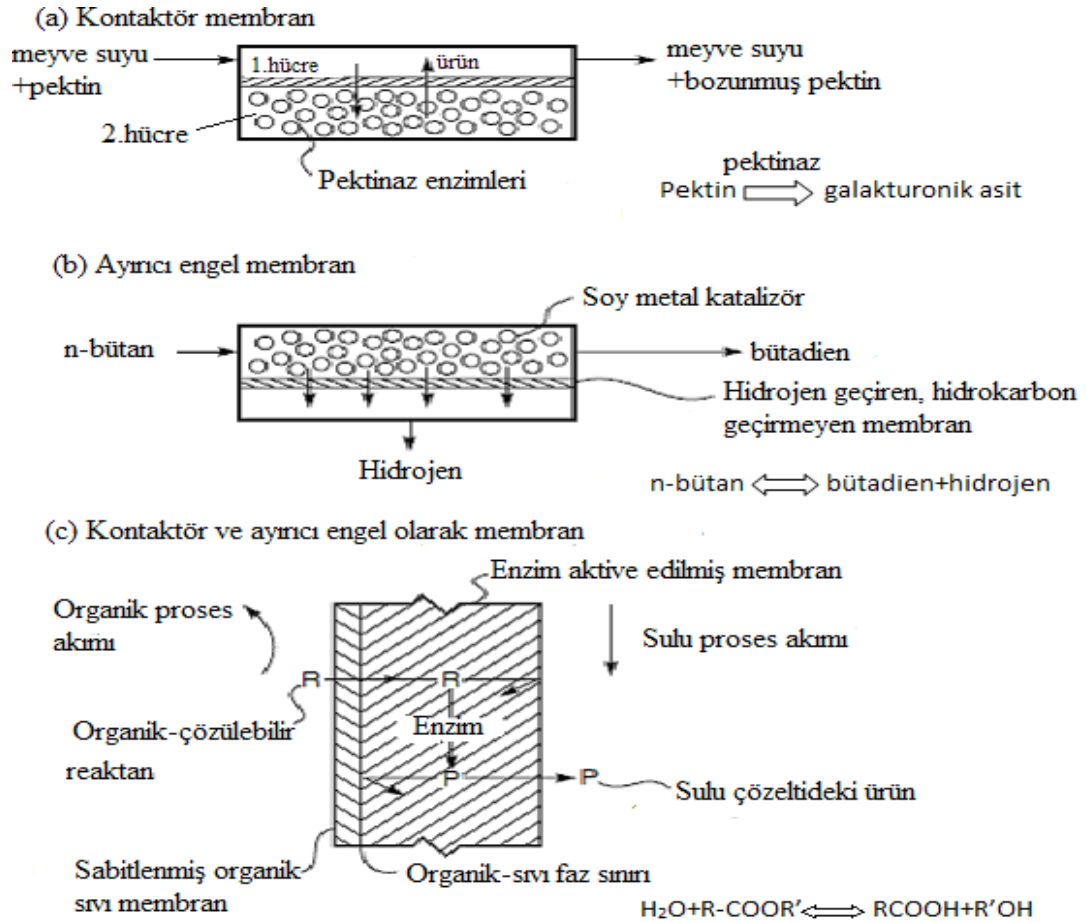
Katalitik membran reaktörde ise membran reaksiyonda yer alır ve katalizör görevi görür [21].

Membran reaktör konfigürasyonlarının farklı türleri, bu teknolojinin en önemli iki unsuru membran ve katalizörün, göreceli konumuna göre sınıflandırılabilir. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi üç temel konfigürasyon düşünülmüştür: Katalizör fiziksel olarak membrandan ayrıdır, katalizör membran içine dağıtılmıştır, membran doğal katalitiktir. İlk konfigürasyon "inert membran reaktör" (IMR) olarak adlandırılırken; diğer ikisi "katalitik membran reaktör" (CMR) olarak adlandırılmaktadır [22].



Şekil 1.6. Temel membran-katalizör kombinasyonları: (a) inert membran üzerinde katalizör yatağı; (b) inert membran içine katalizör dağıtılmış; (c) doğal katalitik membran [22]

Genel olarak membranların iki özelliği kullanılır. İlkinde membran kontaktör (temas aracı) görevi görür. Membran difüzyon bariyeri gibi rol alır ve seçici olmasına gerek yoktur. Şekil 1.7 (a)'da gösterilen proste ilk hücre; katalizör, enzim veya hücre kültürü içeren ikinci hücreden membran ile ayrılır. Bu tip uygulamalar biyoreaktörler olarak adlandırılan fermentasyon proseslerinde uygulama bulan, uzun bir geçmişe sahiptir. Membran reaktörler geleneksel kimyasal ayırma için de geliştirilmiştir. Reaktan maddeler ilk hücre arasından akar, membran reaktanları membran boyunca difüze olur. İkinci hücrede reaksiyona girer ve sonra ürün akımı olarak toplanmak için geri difüze olur. Membran katalitik malzeme ve reaksiyon ortamı arasındaki alanda geniş yer değişimi sağlar, fakat ayırma performansı göstermez. Örnekte gösterilen, reaktan pektin, yüksek molekül ağırlıklı polisakkarit içeren turunçgillerin suyunda gözlenir. Suda istenmeyen bulanıklığa neden olur. Pektinin pektinaz enzimi ile galakturonik asite bozunmasıyla bulanıklık ortadan kalkar.



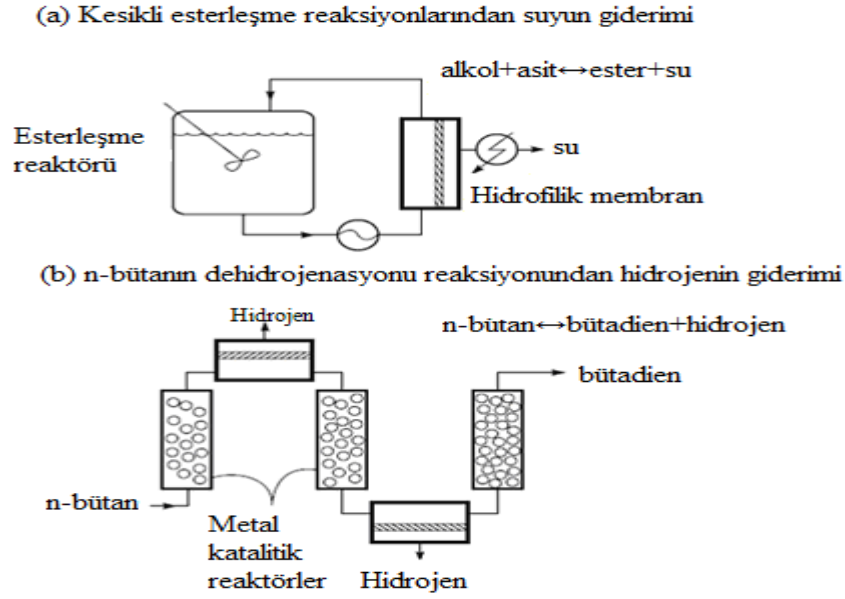
Şekil 1.7. Membran reaktör konfigürasyonları [20]

Şekil 1.7 (b)'de gösterilen ikinci tip membran reaktörde membranın ayırma özelliği kullanılır. Membran, reaksiyondaki bileşenlerden birini seçici gidererek kimyasal reaksiyonun dengesini değiştirir. Örnek olarak n-bütanın bütadien ve hidrojene dönüşümü, dehidrojenasyonu verilebilir. Reaksiyondan hidrojenin gideriminde membran kimyasal dengenin sağa doğru kaymasına neden olur ve bütanın bütadiene dönüşümü artar.

Üçüncü tip membran reaktör kontaktör ve ayırıcının birleşmesidir. Membranın, çoklu tabakalı kompozit olduğu membran reaktörün örneği Şekil 1.7 (c)'de gösterilmiştir. Tabaka yüzeyindeki organik besleme akımı organik sıvı membrana sabitlenmiştir. Tabaka yüzeyindeki sulu ürün çözeltisi esterleşme reaksiyonu için enzim katalizörü içerir.

Organik-çözünür ester, organik besleme çözeltisi ile reaktöre getirilir, organik sıvı membrandan geçerek katalizör enzime ulaşılır. Ester sonra hidrolize olur. Hidroliz ürünleri alkol ve asit, esterden çok daha polardır ve suda çözülebilir, fakat organikte çözünmez. Bu ürünler sulu geçen akım çözeltisine difüze olur. Membran hem reaksiyon için aktif bölge sağlar, hem de reaksiyon ürünlerini ayırır.

Şekil 1.7 (c)'de gösterilen membran reaktörde kimyasal reaksiyon ve ayırma adımı için aynı membran kullanılır. Membran esterleşme reaksiyonu ve ayırma için uygundur. Kimyasal reaksiyon ve ayırmanın iki örneği Şekil 1.8'de gösterilmiştir. Şekil 1.8 (a)'da esterleşme reaksiyonunda dengeyi değiştirmek için pervaporasyon membranı kullanıldığını gösterir. Esterleşme reaktöründeki organik çözeltilerin bir kısmı su geçiren membranın yüzeyinde geri sirküle edilmektedir. Esterleşme reaktöründe üretilen su membrandan giderilir. Suyun giderimi ile reaksiyon tamamlanır.

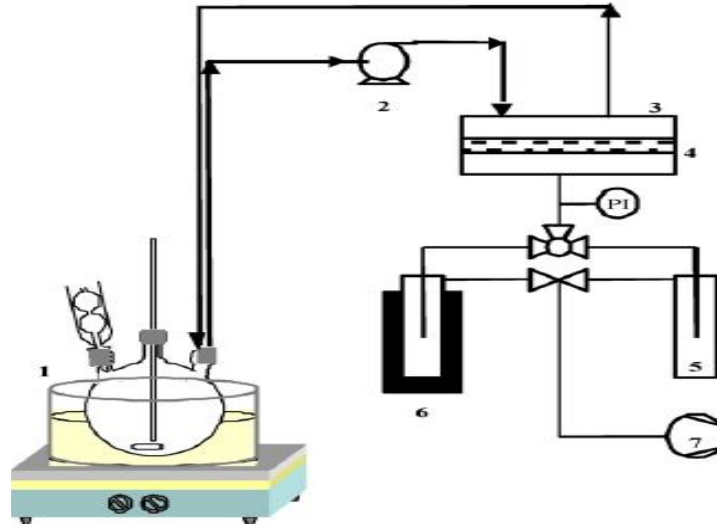


Şekil 1.8. Membran reaktör örnekleri [20]

Şekil 1.8 (b)'de hidrojen geçiren membran kullanılarak n-bütan dehidrojenasyonu reaksiyonunun dengesinin değiştirildiği gösterilmiştir. Katalitik reaktör iki adıma ayrılır. Her adım arasında hidrojen geçiren membran yer alır. Çünkü hidrojen iki farklı adımla reaktörden giderilir. Polimerik membranlar gaz ayırma operasyonları için de kullanılabilir. Membranlar ile bütan-bütadien/hidrojen karışımlarından hidrojen etkili bir şekilde giderilebilir fakat katalitik reaktör için operasyon sıcaklığı 400-500°C'de kullanılamaz [20].

1.3.1. Pervaporasyon membran reaktör (PVMR)

Reaksiyon ve ayırmanın birleştiği hibrit proseslerin kimya endüstrisinde popülerliği artmaktadır. Çünkü reaksiyon ile ayırmanın birleştirilmesi proses performansının gelişmesini sağlamaktadır. Bu doğrultuda membran teknolojisi uygun ayırma proseslerinden biri olarak ortaya çıkmıştır. Pervaporasyon membran reaktörler, reaksiyon ve ayırmayı tek bir birimde gerçekleştiren membran destekli proseslerdir. Membranlar çok bileşenli karışımlardan bir bileşene seçici geçirgenlik izini verirken, reaksiyon karışımındaki ürün türlerinden bir veya daha fazlasının seçici giderimi ile termodinamik denge veya kinetik limitli reaksiyonlarda dönüşümü arttırmaya yardımcı olur. Şekil 1.9'da görülen PVMR şemasında reaktörün içerisinde dönüşüm gerçekleşirken, membran hücresinde de ayırma işlemi gerçekleştirilir [23].



Şekil 1.9. Pervaporasyon destekli reaktör şeması 1. besleme; 2. pompa; 3. geri döngü; 4. membran; 5. soğutucu kapa; 6. sıvı azot; 7. vakum pompası [14]

Esterleşme reaksiyonları endüstriyel öneme sahiptir. Esterler çözücü, ekstrakte edici ve seyrelticiler olarak genişçe kullanılır [24]. Esterleşme, klasik bir denge limitli reaksiyondur. Genellikle denge limiti, reaktanlardan birinin fazla miktarda (sınırlayıcı reaktan) kullanılması ile aşılar veya reaksiyonda oluşan yan ürün reaktif distilasyon veya reaktif sıyırma (stripping) ile ayrılır. Fazla miktarda alkol kullanılması operasyon fiyatlarını arttırır ve istenmeyen yan ürün oluşumu ile sonuçlanır. Reaktif distilasyon, ürünler ve reaktanlar yakın kaynama noktasına sahip azeotrop sıvıların kullanıma uygun değildir. Bu noktada membran reaktörlerin kullanımı daha cazip olmaktadır. Çünkü proses, termodinamik denge dönüşümünü sınırlamaz. Küçük miktarda reaktan kullanımı gerektirerek, proses fiyatını azaltır ve yüksek dönüşümler elde edilir. Reaksiyon ve membran ayırmanın birleşimiyle tipik pervaporasyon, kimyasal reaksiyon ile birleşir. Pervaporasyon, her bir bileşenin taşınım hızına ve çözünürlüklerine bağlıdır. Buna karşılık distilasyon, maddelerin uçuculuk farkına dayanır ve bu teknik çok enerji tüketir. Enerji isteyen operasyonlarda, sıcaklığa duyarlı kimyasalların ve biyokatalizörlerin kullanımı önerilmemektedir. Pervaporasyondaki enerji tüketimi düşüktür ve reaksiyon için optimum sıcaklıkta çalışılabilir. Bu özellikle enzimatik esterleşme reaksiyonu için önemlidir [25]. Karşılaşılan zorlukların üstesinden pervaporasyon membran reaktörler ile gelinebilir. Reaksiyon karışımındaki bileşenlerden birine seçici özellikteki membran, reaktöre yerleştirilir. Reaksiyon gerçekleşirken ürünlere seçici

Pervaporasyon ile reaksiyonun birleşmesinde membranın bir yanı sıvı fazla temas ederken, diğer yanında vakum bulunur. Ürünlerden biri membrandan mükemmelce geçer ve geçen akım tarafında düşük basınçta buharlaşır. Reaksiyon karışımından bir bileşenin seçici giderimi ile reaksiyonun dengesi ürün yönüne doğru kayar. Bazı araştırmacılar seçici tabaka ile birlikte katalitik olarak aktif membranlar kullanmıştır ve üretim bileşenlerden birinin giderimi ile birleşerek denge değişimi gerçekleşir. Seçicilik ve katalitik fonksiyonun tek bir tabakada birleşimi maddenin özelliklerine bağlıdır. Örneğin katalitik özelliklerin etkili kullanımı için ürünlerin yüksek difüzyonu, yüksek seçicilik elde etmek için ise madde içerisinden ürünlerin etkili difüzyonu gerekmektedir. Bu yaklaşım seçici ve katalitik özelliklerin bağımsız optimizasyonuna izin verir [27].

1.3.3. PVMR ve PVCMR'nin avantajları

Pervaporasyon membran reaktörler son yıllarda endüstride yeni, enerji tasarruflu ve çevre dostu ayırma teknolojisi olarak uygulama bulmaktadır. Pervaporasyon kullanımının amacı, reaksiyon karışımından ürün türlerinin giderimidir. Bu proseste pervaporasyon; reaktanların tam dönüşümünü elde etmek için oluşan ürünlerden birini sürekli gidermek için kullanılır.

Pervaporasyon ile zenginleştirilmiş reaktörler bazı avantajlar sağlar. Bunlar;

- 1) Reaktörde reaksiyonun gerçekleşmesi ve eş zamanlı olarak ayırmanın gerçekleştirilmesi ile dönüşümün artırılması
- 2) Pervaporasyon hız kontrollü bir ayırma prosesidir, ayırma etkisi distilasyon gibi uçuculukla sınırlı değildir.
- 3) Pervaporasyonda yalnızca beslemenin ayrılan bileşen fraksiyonu, sıvıdan buhar fazı değişimine membran ile geçer. Bu enerji tüketimi distilasyonla kıyaslandığında düşüktür.
- 4) Uygun membran ile pervaporasyon reaksiyon için gerekli optimum sıcaklıkta yürütülebilir.
- 5) İstenmeyen yan reaksiyonların dolayısıyla yan ürünlerin önlenmesi
- 6) Stokiyometrik besleme akış hızlarında yüksek dönüşüm
- 7) Reaksiyon ısısının ayırmada kullanılması
- 8) Düşük sermaye yatırımı

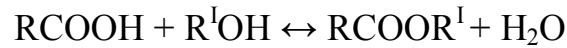
9) Reaksiyon süresinin kısılması

Bu avantajlar pervaporasyon destekli reaksiyonları (PVMR ve PVCMR) geleneksel proseslere alternatif yapmaktadır [28].

1.4. Esterleşme Reaksiyonları

Esterler günlük yaşamda ve plastikleştirici, koku, yapıştırıcı gibi sektörler için kimya endüstrisinde önemli rol oynamaktadır. Kimya mühendisliği endüstrisinde esterlerin büyük çoğunluğu esterleşme reaksiyonları kullanılarak hazırlanmaktadır [29].

Esterler; karboksilik asit ile alkolün reaksiyonu ile ester ve su molekülleri oluşturulmasıyla üretilmektedirler. Genel esterleşme reaksiyonu Şekil 1.11’de ki gibi gösterilebilir [30].



Şekil 1.11. Esterleşme reaksiyonu

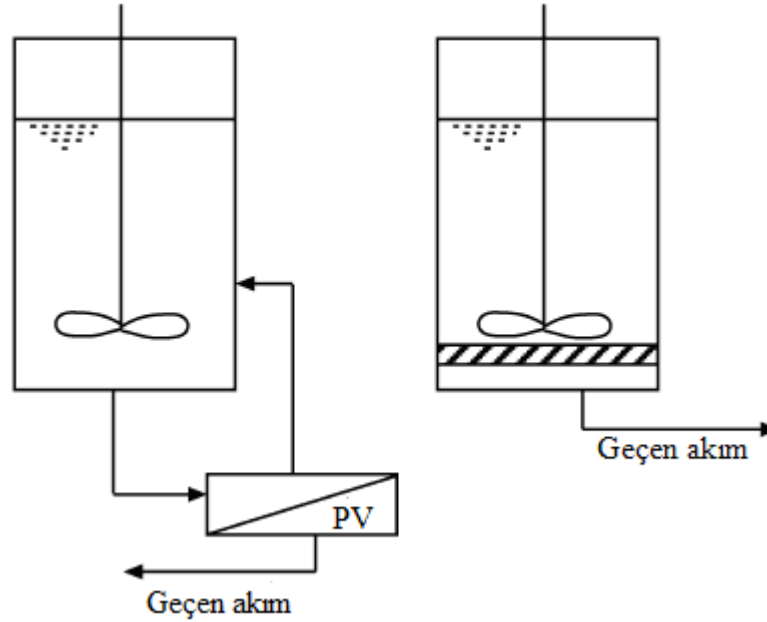
Karboksilik asitlerin ve alkollerin reaksiyonundan esterlerin elde edilmesi bir denge reaksiyonudur. Denge reaksiyonlarının verimliliği oldukça düşüktür. Yüksek verim sağlamak için reaksiyon ürünleri içerisindeki suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun içinde dört farklı yöntem uygulanmaktadır:

- 1) Reaktanlardan birinin fazla miktarda eklenmesi,
- 2) Distilasyon ile ester ya da suyun ayrılması,
- 3) Azeotropik distilasyon ile suyun ayrılması,
- 4) Suyun ortamdan kurutucu madde yardımı ile uzaklaştırılması [31]

1.4.1. Pervaporasyon destekli esterleşme

Endüstride esterleşme, kimyasal reaksiyonların önemli bir sınıfında yer alır. Esterleşme reaksiyonları denge reaksiyonlarıdır. Yüksek verim, reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılmasıyla veya reaksiyon karışımından üretilen suyun veya diğer ürünün giderimi ile elde edilir. Denge ürün yönüne doğru kayar. Pervaporasyon prosesi uygulamalarında reaksiyon karışımında genellikle su, seçici olarak ayrılır. Pervaporasyon geleneksel distilasyona alternatif bir prosestir. Özellikle azeotrop karışımlarda ve düşük kaynama noktasına sahip reaktantlarda kullanılır. Polimerik ve

seramik membranların her ikisi de Şekil 1.12’de gösterilen iki temel konfigürasyonda kullanılabilir.



Şekil 1.12. Pervaporasyon reaktör konfigürasyonu [32]

Proses performansı David ve arkadaşları tarafından 1-propanol ve 2-propanolün propiyonik asitle esterleşme reaksiyonu pervaporasyon model sistem alınarak çalışılmıştır. Toluene sülfonik asit homojen asit katalizörü olarak kullanılmıştır. Polivinil alkol (PVA) temelli kompozit membran (Carbone-Lorraine, GFT’den sağlanan) ile çalışılmıştır. Pervaporasyonsuz esterleşme reaksiyonunda dönüşüm, esterleşme reaksiyonun dengesi ile eşdeğer bir değere ulaşmaktadır. Pervaporasyon destekli esterleşme reaksiyonu ise tam dönüşüme ulaşılmasına izin vermektedir.

Dönüşüm üzerinde dört farklı işletim koşulunun etkisi üç gruba ayrılarak incelenmiştir:

- Direkt olarak esterleşme reaksiyonunu etkileyen faktörler (katalizör konsantrasyonları ve başlangıç reaktan mol oranları)
- Direkt olarak pervaporasyon kinetiğini etkileyen faktörler (membran alanının reaksiyon hacmine oranı)
- Esterleşme reaksiyonu ile pervaporasyon kinetiğini aynı anda etkileyen faktörler (sıcaklık)

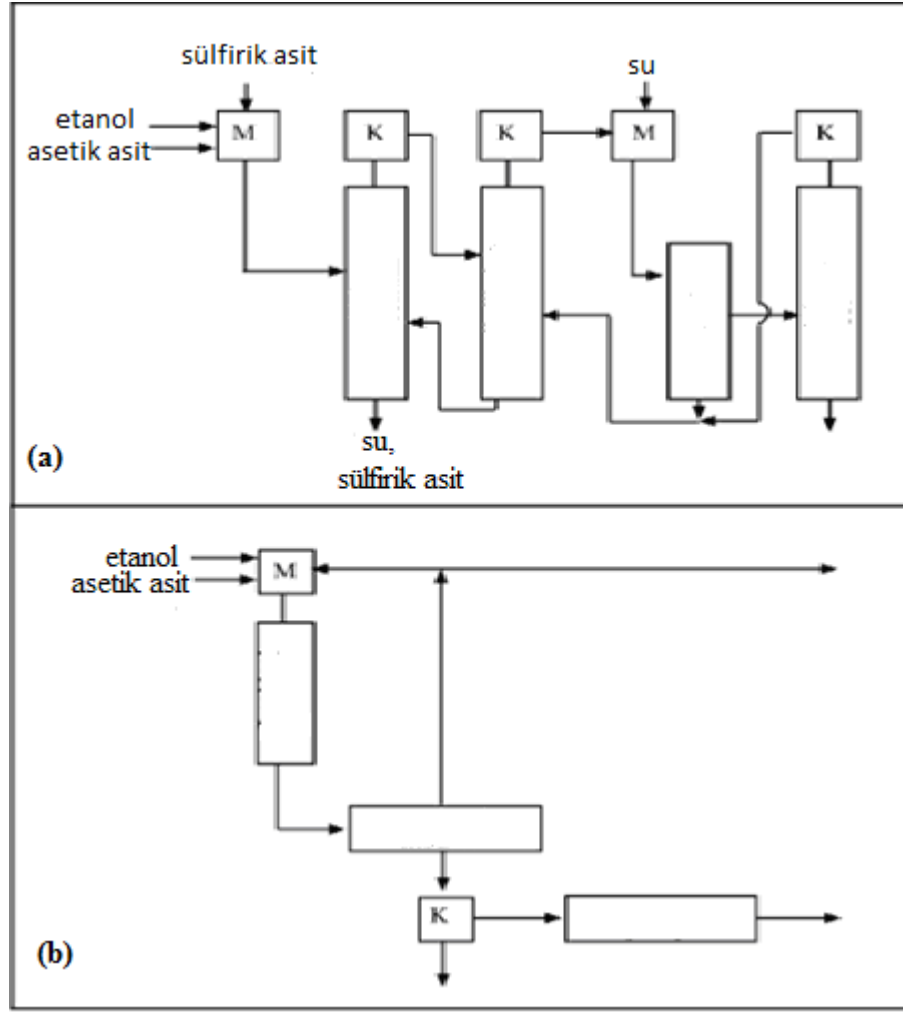
Sıcaklığın sistem performansına en güçlü etkiye sahip değişken olduğu bulunmuştur. Reaksiyon hızı, Arrhenius yasası ile ilgili olarak sıcaklıkla artar, pervaporasyon da sıcaklıkla hızlanır.

İkinci önemli parametre de başlangıç reaktan mol oranlarıdır. Stokiyometrik değerden farklı başlangıç reaktan mol oranı kullanımı, reaksiyona girmeyen bileşenlerin geri döngüsü için daha pahalı ilave ayırma adımı gerektirir.

Üçüncü faktör membran alanının reaksiyon hacmine oranıdır. Bu en azından bir kesikli reaktör olması durumunda önemli bir faktördür. Sürekli reaksiyonda akış hızı, membran ile karışımın temas süresi için belirleyici faktör gibi düşünülebilir ve geçiş akısının belirlenmesi ile hesaplanır. Katalizör konsantrasyonu pervaporasyon destekli esterleşme sistemlerine zayıf etki gösterir. 1-propanol ve 2-propanol esterlerinin her ikisi için esterleşme reaksiyonu birinci derecedendir ve reaksiyon hızı katalizör konsantrasyonu ile lineer artar.

David ve arkadaşlarının geliştirdiği sistemde denge reaksiyonu ile membran prosesinin birleşimi, oluşan ürünlerden birinin sürekli giderimi ile reaktanların tam dönüşümü elde edilmiştir. Tahmini bir model ile proses optimizasyonu için çeşitli operasyon koşullarının etkisini belirlemekte oldukça kullanışlı olduğu kanıtlanmıştır.

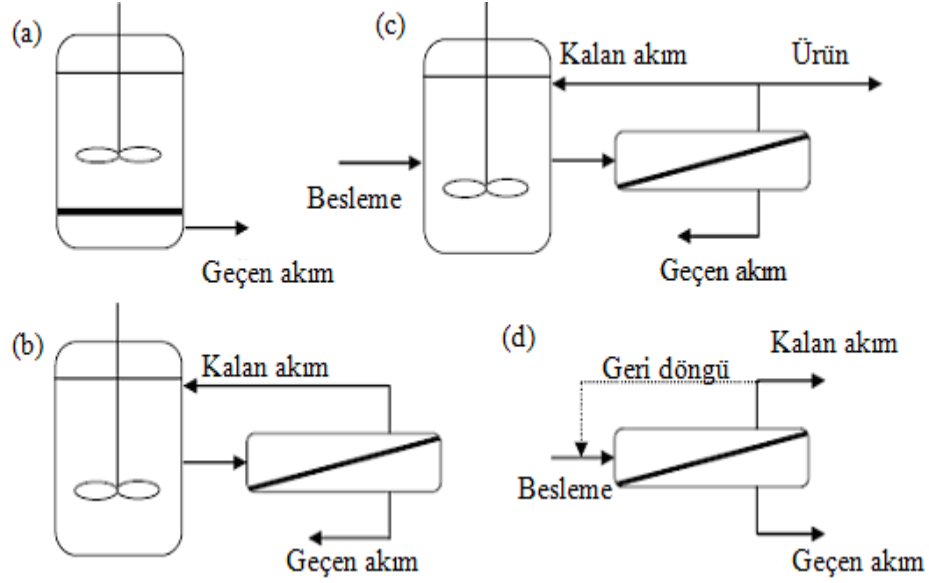
Şekil 1.13'te gösterilen etanol ve asetik asitin etil asetat ve suya katalitik esterleşme, geleneksel distilasyonla karşılaştırıldığında membran teknolojisinin avantajlarını göstermek için örnek bir uygulamadır. Geleneksel distilasyon prosesi membran destekli esterleşme ile karşılaştırıldığında ekonomik olarak enerji girişi, membranlı prosesin kullanımı ile %75 azalmış ve %50 daha az yatırım ve işletim maliyeti hesaplanmıştır. Membran karakteristiği ve modül dizaynı membran proseslerinin yatırım maliyetini belirler. Operasyon fiyatları membranın kullanım sürelerinden etkilenir.



Şekil 1.13. Etil asetat üretimi (a) Geleneksel distilasyon prosesi (b) Membran destekli esterleşme [32]

1.4.1.1. PV destekli esterleşmede proses konfigürasyonları

Hibrit pervaporasyon proseslerinde pervaporasyon modülü araçları bulunmaktadır. Şekil 1.14’de kesikli, geri döngülü kesikli, geri döngülü sürekli ve sürekli pervaporasyon destekli esterleşme proseslerinin akış diyagramları gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Pervaporasyon destekli esterleşme proseslerinin akış diyagramları (a) kesikli pervaporasyon membran reaktör (b) geri döngülü kesikli pervaporasyon membran reaktör (c) geri döngülü sürekli pervaporasyon membran reaktör (d) sürekli akışlı pervaporasyon membran reaktör [15]

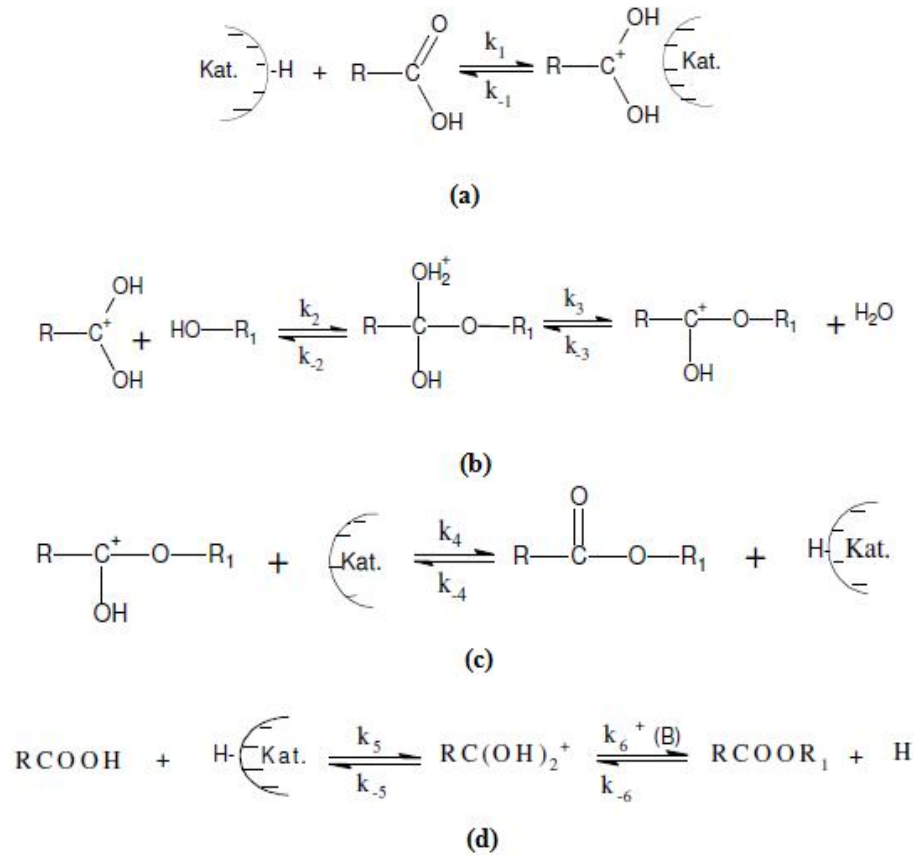
Kesikli (1.14 (a)) ve geri döngülü kesikli (1.14 (b)) pervaporasyon membran reaktör çoğunlukla pervaporasyon membran reaktör olarak kullanılmaktadır. Kesikli pervaporasyon membran reaktör de membran, karıştırıcılı esterleşme reaktöründe gösterilir. Şekil 1.14 (b)'de gösterilen geri döngülü kesikli pervaporasyon membran reaktörde, reaktör ve membran iki ayrı üniteye yer almaktadır. Bu proseste sıvı reaksiyon karışımları membran ünitesinde dehidre olur ve reaktöre sirküle edilir. Bu şu avantajı sağlar: Membran alanının reaksiyon hacminden ayrılması düşük geçirgenlikte membranlar veya hızlı reaksiyonlar için önemli bir husustur. Ayrıca membranın temizlenmesine kolaylık sağlar. İki membran modülü kullanılmıştır. Biri operasyondayken diğeri temizlenebilir. İkinci membran modülü ile birlikte çalışmada membranın başarısız olması durumunda kimyasal reaktör diğer membranla muhafaza edilebilir.

Şekil 1.14 (c) geri döngülü sürekli pervaporasyon membran reaktörü gösterir. Geri döngülü kesikli pervaporasyon membran reaktörle (Şekil 1.14 (b)) kıyaslandığında besleme ve ürün akımı konfigürasyona katılarak sürekli ürün üretilir. Sürekli prosesler geniş hacim ürünlerinde kullanılır. Kesikli prosesler daha avantajlıdır. Farklı ürün çeşitleri aynı araçlar kullanılarak küçük hacimde üretilebilir.

Şekil 1.14 (d)'de gösterilen borusal akışlı sürekli konfigürasyonda membran ve reaktör tek bir birimde birleştirilmiştir. Membran ve reaktörün tek birimde birleşmesinin avantajı; etkili, modüler tasarım, enerji girişinin, yatırım ve işletme fiyatlarının azalmasıdır. İşletmelerde esterleşme reaksiyonlarında dayanıklı membran materyalleri kullanılır. Genellikle kalan akımın geri döngüsü, proses için gereklidir, çünkü çoğu durumda tek geçişte yüksek saflıkta geçen akım ve toplanan akım elde edilmez [15].

1.4.2. Esterleşme reaksiyon mekanizması

Bir heterojen katalizördeki sülfonik asit grupları (-SO₃) ya da homojen katalizördeki H⁺ iyonu, Şekil 1.15 (a)'da görüldüğü gibi karboksilik asit molekülüne bir proton sunarak esterleşme reaksiyonunu başlatırlar.



Şekil 1.15. Esterleşme reaksiyon mekanizması

Proton transferinden sonra, karboksilli asit alkolden gelen hidroksit grubuyla etkileşir ve Şekil 1.15 (b)'de görüldüğü gibi reaksiyon su molekülünün kaybı ile devam eder.

Sonuç olarak, Şekil 1.15 (c)' de görüldüğü gibi katalizör tekrar geri elde edilir.

Proton transferi adımı genellikle hızlı adım olarak kabul edilirken; nükleofilik süstitüsyon yavaştır. Nükleofilik süstitüsyonu izleyen reaksiyon basamaklarının hızlı olması durumunda, reaksiyon mekanizması Şekil 1.15 (d)'deki gibi yazılabilir [30, 33].

1.5. Çalışılan Konunun Önemi ve Literatüre Katkısı

Son yıllarda çoğu kimyasal proste reaksiyon ve ayırmanın birleştiği hibrit uygulamalara ilgi artmaktadır. Bu durum özellikle esterleşme reaksiyonu gibi termodinamik denge limitli reaksiyonlar için uygundur. Reaksiyon ürünlerinden en az birini gidererek ürün oluşumuna doğru dengeyi değiştirir. Çeşitli ayırma teknikleri reaktör ile birleştirilir. Pervaporasyon bu doğrultuda gelişen bir teknoloji olmaktadır. Pervaporasyonun tercih edilme nedeni düşük enerji tüketimi, ek kimyasal gerektirmemesi, çevreci bir teknoloji olmasıdır. Çünkü bu proseslerde reaksiyon ve saflaştırma adımları maliyet demektir. Hem reaksiyon ve ayırmanın tek bir adımda birleşmesi, hem de dönüşümün artırılması pervaporasyon membran reaktör uygulamalarını cazip kılmıştır. Maliyetin düşük olması prosese olan ilgiyi arttırmaktadır.

Pervaporasyon katalitik membran reaktörün pervaporasyon membran reaktörden farkı katalitik membran kullanılmasıdır. Membran reaksiyon ve ayırma görevi gören iki tabakadan oluşur. Reaksiyonun gerçekleştiği üst tabakada membranın yapısına katalizör ilave edilmiştir. Altteki tabaka ise sadece ayırma işlevi görür.

Bu tez çalışmasında asetik asit ile etanolün reaksiyona girdiği etil asetat ve su oluşturduğu esterleşme reaksiyonu seçilmiştir.

Etil asetat kimya endüstrisinde çok önemli bir çözücüdür. Parfümlerin, plastikleştiricilerin, verniklerin, sentetik reçinelerin ve yapıştırıcı maddelerin üretiminde geniş kullanımı vardır.

Membran malzemesi olarak kitosan polimeri seçilmiştir. Kitosan doğal, biyobozunur bir polimerdir. Kitosan iyi film oluşturunur bir malzemedir. Yapısında bulunan hidroksil gruplar, hidrofilik özellikte olmasını sağlar. Bu hidrofilik gruplar

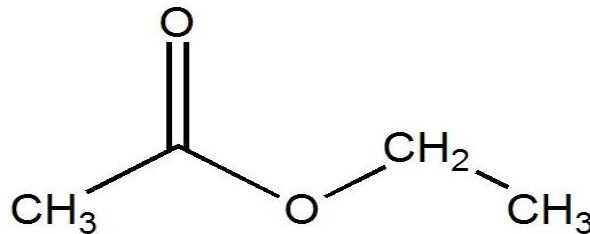
mükemmel su sorpsiyonu sağlar. Sahip olduğu tüm bu özelliklerle beraber ayrıca kitosan membran ile daha önceleri pervaporasyon katalitik membran reaktör uygulaması yapılmamış olması, katalitik membran hazırlanmamış olması bu çalışmanın özgünlüğünü belirtmektedir.

Katalizör olarak zirkonyum sülfat tetrahidrat tercih edilmiştir. Zirkonyum sülfat esterleşme reaksiyonları için etkili bir katı asit katalizördür. Katı asit katalizörleri çevreye uygun, korozif olmayan, tekrar kullanılabilen, ayırma ve geri dönüşüm kolaylığı gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle tercih edilmiştir.

Özetle bu çalışma ile hem ekonomik hem de çevreye duyarlı bir proses geliştirilmiş olacaktır. PVCMR uygulamasına dünya literatüründe sınırlı sayıda rastlanmaktadır. Türkiye de ise uygulaması yoktur. Ayırma ve reaksiyonun bir arada gerçekleştiği PVCMR'nin uygulanması ve katalitik kitosan membranın hazırlanması ile bu çalışma bir ilk olmuştur.

1.5.1. Etil Asetat

Etil asetat kimya endüstrisinde oldukça önemli çözücülerden biridir. Parfümlerin, plastikleştiricilerin, verniklerin, sentetik reçinelerin ve yapıştırıcıların üretiminde kullanılmaktadır. 2001 yılında etil asetatın uluslararası piyasa talebi 1 milyon ton iken, 2008 yılında 2,5 milyon tona ulaşmıştır. Dünyada kimya endüstrisi hızla gelişirken, etil asetat talebi de hızla artmaktadır. Çoğu organik çözücülerle (etanol, eter, benzen, hekzan vb.) karışabilir ve toksik aromatik solventlerle yer değiştirerek uygulama bulur [34]. Çözücü olarak pek çok endüstride geniş uygulama alanına sahiptir. Şekil 1.16'da etil asetatın kimyasal formülü verilmiştir.



Şekil 1.16. Etil asetat kimyasal formülü [35]

Etil asetat; etil alkol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu ile üretilir. H₂SO₄, paratoluen sülfonik asit veya iyon değişim reçineleri gibi katalizörler kullanılır.

Reaksiyon sonucu oluşan su sürekli giderilerek koşullar asetik asitin maksimum dönüşümü için uygun hale getirilir.

Etil asetat çoğunlukla endüstriyel olarak distilasyon ve reaksiyonun tek bir kulede birleşmesiyle oluşan reaktif distilasyonla sentezlenmektedir. Sonuç olarak üretilen etil asetat; su ve atık etanol içermektedir. Bu durumda ikili veya üçlü azeotroplar oluşmaktadır. Geleneksel distilasyonla bu azeotropları ayırmak mümkün değildir. Bu yüzden etil asetatın saflaştırması için azeotropik distilasyon veya ekstraktif distilasyon gerekmektedir. Her iki proses de oldukça yüksek enerji tüketir ve büyük yatırım maliyeti gerektirir. Pervaporasyon enerji sarfiyatının düşüklüğü ve çevreci bir membran teknolojisi olması nedeniyle azeotrop ve yakın kaynama noktalı karışımların ayrılmasında kullanılmaktadır [36].

1.5.1.1. Etil asetatın kullanım alanları

Yüzey kaplama malzemelerinde ve tinerlerde: Etil asetat en popüler çözücülerden biridir ve nitroselüloz verniklerin, cilaların ve tinerlerin üretiminde geniş kullanım alanına sahiptir. Aromatik ve alifatik seyrelticilerin her ikisi ile yüksek seyrelme oranları gösterir ve endüstriyel organik çözücülerin en az toksik olanıdır.

Eczacılıkta: Etil asetat antibiyotiklerin saflaştırılması ve konsantre edilmesi için özütleyicilerdeki önemli bir bileşendir. Çeşitli ilaçların üretiminde ara ürün olarak kullanılır.

Tatlandırıcılar ve Esanslar: Sentetik meyve esansları, tatlandırıcılar ve parfümlerin hazırlanmasında kullanımı geniştir.

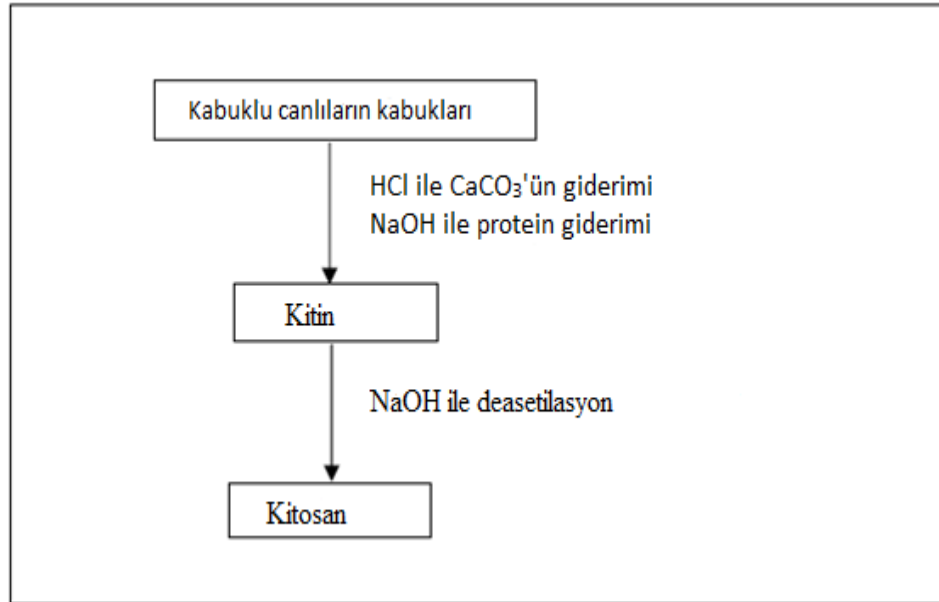
Esnek Paketlemede: Önemli miktarda etil asetat, esnek paketleme üretiminde ve poliester filmlerin üretiminde kullanılır. Alüminyum folyoların ön muamelesinde de etil asetat kullanılmaktadır.

Çeşitli: Etil asetat yapıştırıcı, temizleme akışkanları, mürekkep, çivit, cila giderimi ve ipek, örtülü kağıtlar, patlayıcılar, suni deri, fotoğraf filmlerin üretiminde kullanılır [37].

1.5.2. Kitosan

Kitosan, poli(β -1,4)-2-amino-deoksi-D-glukopiranoz olarak adlandırılan ve kitinden amino gruplarının deasetillenmesi ile hazırlanan doğal bir biyopolimerdir [38]. Kitin selülozdan sonra yeryüzünde en fazla bulunan ikinci organik maddedir. Kitin böceklerin ve kabukluların iskeletlerinde ve mantarların hücre duvarlarında bulunur.

Kitosan, kitinin alkali ya da enzimatik deasetilasyonu ile elde edilir ve doğada bolca bulunur. Kitosan, 1859 yılında Rouget tarafından içerisinde kitin bulunan derişik potasyum hidroksit (KOH) çözeltisini kaynatırken keşfedilmiştir. Kitosanın kitinin alkalın deasetilasyonu ile hazırlanmasında, uzun bir zaman periyodunda yüksek sıcaklıklarda konsantre sodyum hidroksit çözeltileri kullanılır. Kitosan üretimi için diğér bir yaklaşım uygun koşullar altında enzimatik N-deasetilasyondur. Ticari elde edilebilir kitosan çoğunlukla kabukluların kitininden alkalın N-deasetilasyonu ile elde edilir. Çünkü yengeçlerin, karideslerin, ıstakozların kabuklarından bolca elde edilebilir. Şekil 1.17 kitosan üretiminin iki aşama prosesini gösterir.



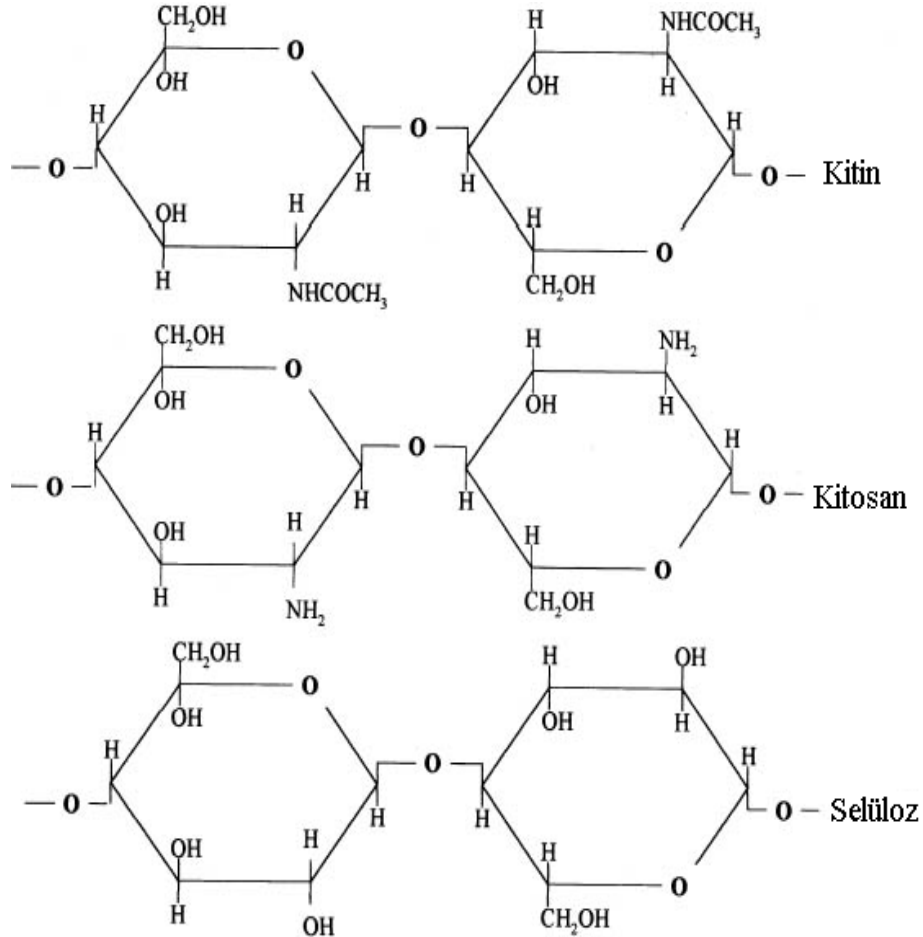
Şekil 1.17. Ham kitosan üretimi [39]

Kitosan üretimi; kitinin ekstraksiyonunu içerir ve kabuklu canlıların kabuklarından seyreltik sulu hidroklorik asitle kalsiyum karbonat giderilir. İkinci adımda deasetillenen kitin % 40–50 oranında sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile 110-115°C

de birkaç saat oksijensiz muamele edilir. Kitosan deasetilasyon derecesi %50'den fazla olduğunda üretilir. Kitinin deasetilasyon derecesinin %75'ten fazla olduğu rapor edilmiştir [39].

1.5.2.1. Kitosanın yapısı

Kitin, kitosan ve selüloz yapısal olarak birbirine benzer. Şekil 1.18'de bu benzerlikler görülmektedir. Kitosan kitinin deasetilasyonu ile meydana gelmektedir. Bu nedenle kitin ile kitosan arasındaki temel fark deasetilasyon derecesinden kaynaklanmaktadır. Asetil gruplarının uzaklaştırılması ile kitosanın yapısında reaktif amin (NH_2) grupları ortaya çıkar. Bu serbest amino grupları kitosanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin temelini oluşturmaktadır.



Şekil 1.18. Selüloz, kitin ve kitosan arasındaki benzerlikler [40]

Kitosan; doğal, toksik olmayan, biyobozunur, yüksek moleküler ağırlıklı, polikationik bir polimerdir. Çok fonksiyonlu bir polimer olarak bilinir. Yapısında

onu hidrofilik malzeme yapan hidroksil gruplarla birlikte çok sayıda reaktif amin grupları içerir. Bu hidrofilik gruplar kitosan membrandan suyun difüzyonu ve sorpsiyonunda önemli rol oynar. Kitosan iyi film oluşum özelliklerine, kimyasal dirence ve yüksek su seçiciliğine sahiptir. Kitosan membranlar alkollerin ve diğer endüstriyel çözücülerin dehidrasyonunda kullanılmaktadır. Zayıf fiziksel/mekanik özellikler ve sulu sistemlerde kitosanın yüksek şişme derecesi pratik uygulamaları sınırlar. Bu sınırlamaların üstesinden gelmenin en etkili ve elverişli yolu kimyasal çapraz bağlamadır. Sık sık kullanılan çapraz bağlayıcı ajanları; glutaraldehit, epiklorohidrin, sülfürik asit, dialdehit nişasta, vb.dir [5].

1.5.2.2. Kitosanın kimyasal özellikleri

Kitosanın kimyasal özellikleri;

- Lineer poliamin,
- Reaktif amino gruplar,
- Reaktif hidroksil gruplar mevcuttur.
- Geçiş metal iyonlarının çoğu ile pelet oluşturabilir.

1.5.2.3. Kitosanın biyolojik özellikleri

Kitosanın biyolojik özellikleri;

- Biyouyumludur,
- Doğal polimerdir,
- Normal vücut bileşenlerinde biyobozunabilir,
- Güvenilir ve tehlikesizdir,
- Antimikrobiyaldir,
- Antikanserojendir,
- Hasar gören dokuların tamiri ve yenilenmesine yönelik kullanılabilir,
- Yara iyileşmesinde kullanılır [41].

1.5.3. Zirkonyum sülfat tetrahidrat ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Sülfolanmış zirkonya çoğu kimyasal reaksiyonda (polimerizasyon, izomerizasyon, alkilasyon, karbonilasyon ve oksidasyon gibi) katı asit heterojen katalizörü olarak kullanılır [42].

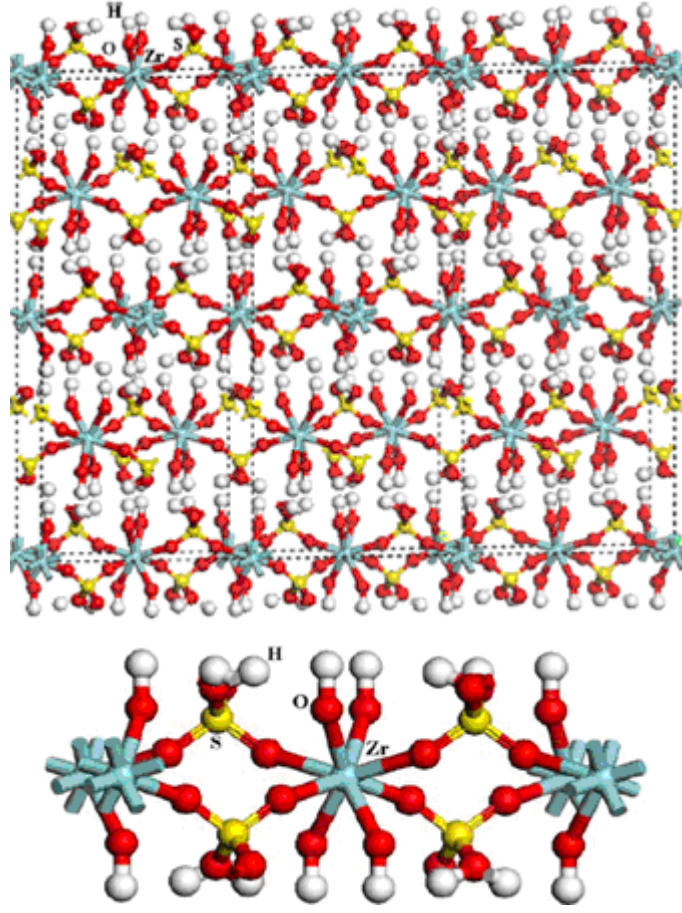
Zirkonyum sülfat esterleşme reaksiyonu için etkili bir katalizördür. $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ester oluşumu için iyi verim verir. Metal sülfat yüzeyi, katalitik proseste yer alacak Bronsted ve Lewis asit bölgelerine sahiptir. Zirkonyum sülfat Bronsted asit bölgesi, bu reaksiyonda katalitik aktif bölge olmaktadır.

Esterleşme reaksiyonları genellikle proton verici katalizörlerle (H_2SO_4 , fosforik asit gibi) katalizlenir. Bu homojen katalizörler toksik, korozyif, çevreye zararlı ve reaksiyondan geri kazanımı zor olan katalizörlerdir. Bu yüzden bu tür katalizörleri çevreci katalizörlerle değiştirmek önem kazanmaktadır.

Katı asit katalizörleri çevreye uygun, korozyif olmayan, güvenli, tekrar kullanılabilir olması, ayırma ve geri dönüşüm kolaylığı sebebiyle tercih edilmektedir.

Zirkonyum sülfat, diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında yüksek katalitik aktivite, düşük toksite gösterir. Çevreci oluşu nedeniyle yeşil katalizör sınıfındadır. Kristalin zirkonyum sülfat iyon değiştiricidir ve tabakalı yüzeye sahiptir. Tabakalarda her Zr atomu dört sülfat grubu ile bağlıdır ve her sülfat grubu iki Zr atomu ile bağlıdır. Ayrıca her Zr atomu dört su molekülü ile bağlıdır ve her su molekülü bir Zr atomu ile bağlıdır. Sülfat oksijen atomları Zr atomları ile bağlı değildir, su moleküllerine hidrojen bağı ile bağlıdır [43].

Şekil 1.19 göstermektedir ki zirkonyum sülfat Bronsted ve Lewis asit bölgelerinden oluşmaktadır. Bronsted asit bölgeleri, zirkonyuma bağlı sülfat grupları ile zayıf hidrojen bağlarından oluşur. Bu arada Lewis asit bölgesi de bu aktif bölgelerde esterleşme reaksiyonları için aktif merkez olmaktadır [44].



Şekil 1.19. Zirkonyumun kristal yapısı [43,44]

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Reaksiyon ve ayırmanın birleştiği hibrit proseslerin kimya endüstrisinde popülerliği giderek artmaktadır. Denge limitli reaksiyonlarda ürünlerin seçici ayırımında membran ve membran reaktör teknolojisinin kullanımı yüksek reaksiyon verimi elde edecek şekilde dengeyi değiştirir [25]. Literatürde pervaporasyon membran reaktör ile ilgili yapılan çalışmalar mevcuttur. Ancak katalitik membran hazırlanarak yapılan pervaporasyon membran reaktör uygulamaları sayılıdır. Türkiye’de ise örneğine rastlanmamıştır. Çalışmamız ilk örneği olacaktır.

Literatürde karşılaştığımız pervaporasyon katalitik membran reaktör çalışmaları;

Peters ve diğerlerinin yaptığı çalışmada (2006), su seçici membranlar Amberlist15 ile kaplanmıştır. Kompozit katalitik membran; Amberlist 15’in seramik-polimerik membran kompozitinin üzerine daldırma tekniği ile hazırlanmıştır. Bu teknik optimum katalitik tabaka elde etmek için önemlidir. Asetik asit ile 1-bütanolün arasındaki esterleşme reaksiyonu katalitik membranda çalışılmıştır. PVA ve ticari membran içeren kompozit membranlı sistemde, reaktanlar eş molar akımda reaksiyona sokulmuştur. İlk olarak su ve ester fraksiyonu artarken, asetik asit ve bütanol-1’in fraksiyonu azalır. Su ve ester fraksiyonundaki artış benzerdir. Su giderim hızı, reaksiyon hızı ile karşılaştırıldığında düşük olduğu görülmektedir. Su fraksiyonundaki artış, membranın arasından suyun giderimi için gerekli itici güçle ilgilidir. Beş saatin sonunda su ve ester fraksiyonu sapmaya başlar, bu durum membranın seçiciliği ile ilgilidir. Reaktördeki su fraksiyonu, yedi saatin sonunda, su oluşum hızı, su giderim hızına eşit olduğu zaman maksimuma uzanır. Kompozit membran reaktörün performansı suyun giderim hızı ile sınırlıdır. Ölçülen ortalama toplam akı ve su fraksiyonu 0,09 kg/m².h ve 0,88’dir. 12 saatin sonunda %48 dönüşüm elde edilmiştir [45].

Zhu ve Chen’in yaptığı çalışmada (1998), Zr(SO₄)₂.4H₂O içeren PVA katalitik kompozit membran hazırlanmıştır. Asetik asit ile n-bütanol reaksiyona sokulmuştur. 90°C’de M=1,599 başlangıç reaktan mol oranında (alkol/asit) katalizör

konsantrasyonu (C_{cat})=10,6 g/L, $S/V=22,67 \text{ m}^{-1}$ iken PV'siz sekiz saatte %50 dönüşüm elde edilirken, PV'li bir sistemde %95 dönüşüm elde edilmiştir. Aynı şartlarda toplam akı $J=0,85 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$, suyun n-bütül asetatata seçiciliği ise 80 olarak elde edilmiştir [46].

David ve diğerlerinin (1992) yaptığı çalışmada katalitik ve ayırma özellikleri ile donatılmış membranlar, polimer karışım içeriği kullanılarak tasarlanmıştır. İki farklı polimer karışımı PAN-PSSA ve PVA-PSSA. Membranların katalitik ve ayırma özellikleri, esterleşme reaksiyonu karışımı ile test edilmiştir. İyi katalitik ve seçicilik özellikleri elde edilmiştir. Hidrofilik ticari membrana PVA-PSSA karışımı dökülmüştür ve iyi katalitik ve ayırma özellikli kompozit membran elde edilmiştir [47].

Bagnell ve diğerlerinin (1993) yaptığı çalışmada reaksiyon katalizörü ve pervaporasyon membranı gibi görevleri olan Nafyon tüpler kullanılarak, metanol ve n-bütanol ile asetik asitin esterleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımındaki ürünlerin (özellikle suyun) seçici giderimi ile verimi arttırmak için Nafyon tüpler kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığına kesikli reaktörde Nafyon peletleri gibi asidik protonlar ve Nafyon gibi asit katalizörleri kullanılarak yürütülmüştür. Bazı deneylerde membrandaki asit protonları kısmen veya tamamen sezyum iyonları ile değişir, su için membranın özgün seçiciliğini artırır fakat geçirgenliğini düşürür. Metanol reaksiyonunda metil asetat verimi %73'ten maksimum %77'ye artar. N-bütanol reaksiyonunda n-bütül asetat verimi %70'ten maksimum %95'e artar. Seçicilik üzerine membranın katalitik aktivitesi araştırılmaktadır. Membran fazında reaksiyonun yer almadığı durumla karşılaştırıldığında, katalitik olarak aktif membranlar, aynı veya daha yüksek akıda su için yüksek seçicilik gösterirler [48].

Figueiredo ve diğerlerinin (2008) yaptığı çalışmada pervaporasyon destekli esterleşme reaksiyonu Amberlist 15 ve 35 katalizörlüğünde hidrofilik ticari membran ile yürütülmüştür. Katalitik membran, PVA ile hazırlanan küçük katalitik partiküllü çözelti ile ticari hidrofilik membranın kaplanmasıyla elde edilmiştir. Reaksiyon ve ayırma iki adımda gerçekleştirilmiştir. Tek adımda ise katalitik membran kullanılmıştır. Katalitik membranda dönüşüm (etil asetat) 60°C 'de %60'a artmıştır.

Etanol ve asetik asit reaksiyona girerek etil asetat ve su oluşmuştur. Çeşitli katalizör konsantrasyonunda (A15) ester dönüşümleri incelenmiştir. Saf ticari hidrofilik membran ile katalitik membranın dönüşüme etkisi incelenmiştir. Katalitik membranla sekiz saatin sonunda %14 dönüşüm elde edilirken, ticari hidrofilik membran ile %8 dönüşüm elde edilmiştir. $S/V=0,3 \text{ m}^{-1}$, etanol/asetik asit mol oranı 0,5, 60°C , geçiş akısı $40 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$, zenginleştirme faktörü 17' dir. Katalizör konsantrasyonunun pervaporasyonlu ve pervaporasyonsuz sisteme etkisi incelenmiştir. Dört saatin sonunda 20 g/L A15 kullanıldığında pervaporasyonlu %65 dönüşüm elde edilirken, pervaporasyonsuz %55 dönüşüm elde edilmiştir. 5 g/L A15 kullanıldığında dört saatin sonunda %60 dönüşüm, pervaporasyonsuz %45 dönüşüm elde edilmiştir [14].

Peters ve diğerlerinin (2005) yaptığı çalışmada, katalitik zeolit tabakaları, silikon membranların üzerine daldırmayla kaplama tekniği ile bağlayıcı malzemeler kullanılarak depolanmıştır. Asetik asit ile bütanol arasındaki esterleşme reaksiyonu model alınmıştır. Seramik silika membranlar zeolitle kaplanmıştır. 75°C 'de gerçekleştirilen reaksiyonda altı saatin sonunda suyun mol fraksiyonu 0,05; bütanol ve asetik asitin 0,15 ve 0,2; bütanol asetatın 0,55'dir. Toplam akı $0,9 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ 'dir [50].

Literatürde yapılan araştırmalar sonucu pervaporasyon katalitik membran reaktör çalışmalarının hidrojenasyon reaksiyonlarında da uygulama bulduğu görülmüştür.

Bengtson ve diğerlerinin çalışmasında (2007), katalitik olarak aktif polidimetil siloksan ve polieter blok amid asetofenonun hidrojenasyonunda kullanılır. Asetofenonun 2-fenil etanolün hidrojenasyonunda etil benzen üretilir. %2 oranında paladyum (Pd) katalizörü kullanılmıştır. Altı saatin sonunda 50°C 'de %83 dönüşüm elde edilmiştir [51].

Liu ve Li'nin yaptığı çalışmada (2002), çapraz bağlı $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ katkılı PVA kompozit katalitik membran elde edilmiştir. Tetrahidrofurandan (THF) bütandiolün dehidrasyon reaksiyonu model reaksiyondur. Su-THF seçiciliği sekiz saat sonra 350° 'dir. Toplam akı $500 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$, suyun akısı $500 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ olarak elde edilmiştir. Membranın katalitik tabakasında kimyasal reaksiyon gerçekleşir, su geçen akım tarafına geçer [52].

Bengston ve diğerlerinin çalışmasında (2004), nano boyutlu paladyum (Pd), polimerik membranla birleştirilerek hidrojenasyonda katalitik etkisi çalışılmıştır. Fenol ve hidrojen kloridin deklorinasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. 4-klorofenol, membranın içindeki katalizör yüzeyinde reaksiyona girer. İlk adımda fenol ve hidrojen klorid üretilir. Konsantrasyon gradyenti itici gücü ile fenol geçen akıma difüze olur [53].

Tablo 2.1’de literatürde yer alan pervaporasyon katalitik membran reaktör uygulamaları özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Pervaporasyon katalitik membran reaktör ile ilgili literatür araştırmaları

Reaktanlar	Katalitik Membran	Katalizör	Dönüşüm (%)	Kaynak
Asetik Asit-Bütanol	Seramik silika membran (kompozit)	Zeolit	%73	[50]
Asetik Asit-Bütanol	Seramik-PVA (kompozit)	Amberlist-15	%45	[45]
Asetik Asit-Etanol	PVA (kompozit)	Amberlist	%60	[14]
Asetik Asit- n-bütanol	PVA (kompozit)	Zr(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	%80	[46]
Asetik Asit-İzoamilik alkol	PVA (Katalizör özelliği kazandırılmış)	Sülfonik Asit	%80	[54]

Tablo 2.2’de literatürde yer alan pervaporasyon membran reaktör uygulamalarına yer verilmiştir.

Tablo 2.2. Pervaporasyon membran reaktör ile ilgili literatür araştırmaları

Reaktanlar	Saf Membran	Katalizör	Dönüşüm (%)	Kaynak
Asetik Asit-Etanol	PVA	H ₂ SO ₄	%95	[3]
Asetik Asit-Etanol	PDMS	Amberlist 11, Amberlist 15, H ₂ SO ₄	%75	[55]
Laktik Asit-Etanol	Kitosan	Amberlist 15	%70	[56]
Asetik Asit-Etanol	Polieterimid kaplı seramik kompozit membran	H ₂ SO ₄	%80	[57]
Asetik Asit-Metanol	PVA	Amberlist 15	%85	[58]
Asetik Asit-N-bütanol	PVA	Zr(SO ₄) ₂	%90	[59]
Asetik Asit-Etanol	PERVAP 1005 GFT	P-toluen sülfonik asit	%80	[76]
Asetik Asit-Etanol	Sodyum alginat	Dowex-50	%85	[49]
Asetik Asit-Etanol	PDMS	Amberlist 15	%70	[55]

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

3.1.1. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar

a) Polimerik membran çözeltisi hazırlama düzeneği

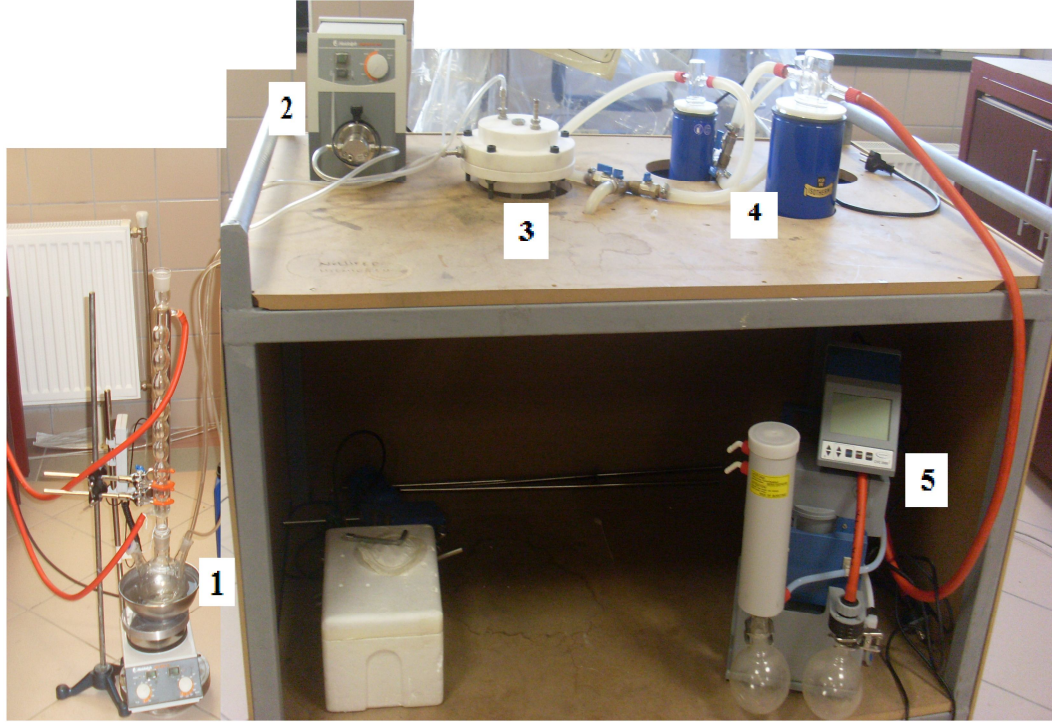
Membran çözeltisi, kitosan polimeri kullanılarak Şekil 3.1'deki düzenek aracılığıyla hazırlanmıştır. Çözeltiyi sabit sıcaklık ve hız ile karıştırmak için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı ve tepkime süresince buharlaşma kayıplarını önlemek için reaktöre bir geri soğutucu bağlandı.



Şekil 3.1. Membran çözeltisi hazırlama düzeneği

b) Pervaporasyon ünitesi

Pervaporasyon ünitesi Şekil 3.2’de görüldüğü gibi reaksiyon karışımının yer aldığı reaktör (1), reaksiyon karışımını membran hücresine besleyen besleme pompası (2), membranın bulunduğu membran hücresi (3) ve geçen akımın yoğunlaştırıldığı kapanlar (4) ve sistemi vakum altında tutan vakum pompasından (5) oluşmaktadır.



Şekil 3.2. Pervaporasyon ünitesi

c) Otomatik büret

Reaksiyon karışımındaki asetik asitin dönüşümünü hesaplamak için Şekil 3.3'te gösterilen otomatik büret kullanılmıştır. Asetik asit NaOH ile titre edilerek dönüşüm hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. Otomatik büret

d) Analitik Terazı

Polimerik membranın yoğunluğunu bulmak için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarı'nda bulunan Mettler Toledo Xs 204 Analitik Terazı kullanılmıştır. Yoğunluk lme kiti kullanılarak numunenin yoğunluk değeri g/cm³ olarak bulunmuştur.

e) Gaz Kromatografi Cihazı

Reaksiyon karışımından ve kaparlardan alınan örneklerin analizi için şekil 3.4'te görülen Agilent marka GC-7820A model gaz kromatografisi (GC) cihazı kullanılmıştır. Termal iyonlaşma dedektörü ile kapiler kolon kullanılarak analiz edilmiştir.



şekil 3.4. Gaz kromatografi cihazı

GC alışma şartları şu şekildedir:

Taşıyıcı gaz: Azot

Taşıyıcı gaz hızı: 2ml/dk

Dedektör sıcaklığı: 280°C

Kolon tipi: HP FFAP 30 m x 0,535 mm x 1,00 m

Kolon sıcaklığı: 60°C'de 1 dk, 5°C/dk hızla 8 dk'da 100°C'ye, 10°C/dk hızla 220°C'ye 12 dk'da arttırıldı.

Fırın Sıcaklığı: 60°C

Enjeksiyon miktarı: 2µl

f) SEM cihazı

Taramalı elektron mikroskopları ile malzeme yüzeyinde oluşan yapılar, kesit görüntüleri incelenmiştir. Membranların SEM analizleri JEOL JSM-6335 F “Field emission scanning electron” model mikroskop ile TÜBİTAK’ta yaptırılmıştır. Örnekler sıvı azot ile kırılarak ve altın kaplanarak hazırlanmıştır.

3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar

- Kitosan: Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bu çalışmada yüksek moleküler ağırlıklı, viskozitesi 800000 cp olan kitosan polimeri kullanılmıştır.
- Asetik asit (CH_3COOH): % 100 saflıktaki asetik asit Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Sodyum Hidroksit (NaOH): Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$): %99 saflıktaki aseton Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): %99,9 saflıktaki etanol Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Sülfürik asit (H_2SO_4): %95-98 saflıktaki sülfürik asit Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir.
- Zirkonyum sülfat tetrahidrat ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Saf kitosan membran hazırlama

Ağırlıkça %1,1 kitosan, %2 asetik asit, %96,9 su ile polimer çözeltisi hazırlandı. 30°C de 24 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra melamin (Polimetilmetakrilat (PMMA) kaplı) tabağa döküldü ve 48 saat boyunca kurumaya bırakıldı. Kuruyan kitosan membran tabakta üzerine 0,8 M NaOH hacimce %50 etanol su çözeltisi (100 ml) döküldü ve 24 saat bekletildi. 24 saat NaOH-EtOH-Su çözeltisinde bekleyen membran saf su ile iyice yıkandı ve kurutulmak üzere teflon tepsiye alındı. Membran kuruduktan sonra çapraz bağlamak için 0,005 M sülfürik asit hacimce %50 aseton su

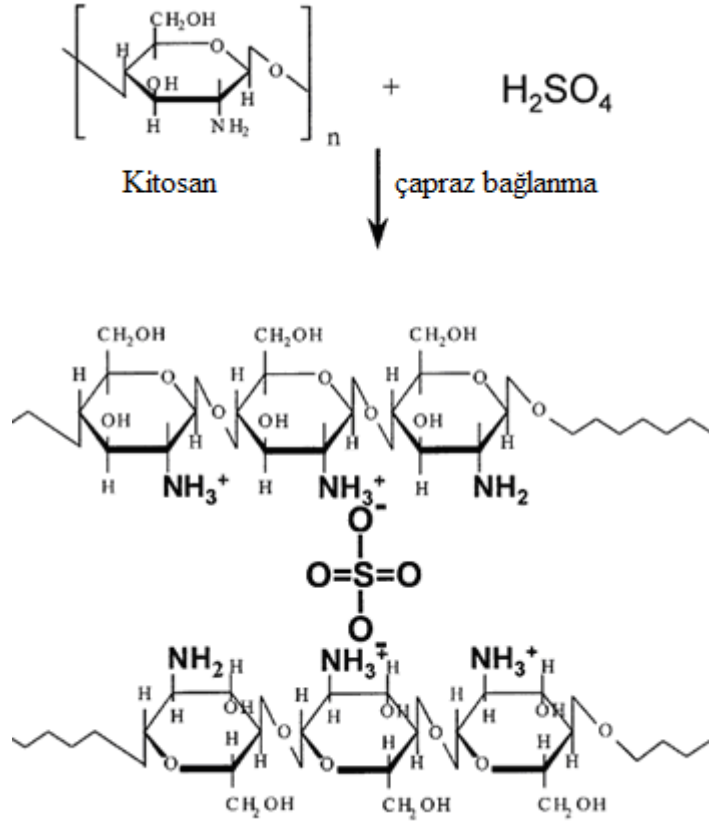
  zeltisinde (100 ml) melamin (PMMA) tabakta 5 dakika bekletildi ve saf su ile yıkanarak teflon tepside kurumaya bırakıldı [60]. Hazırlanan saf kitosan membranının kalınlığı 60  m'dir.

Şekil 3.5'te hazırlanan bir saf membran  rneği görülmektedir.



Şekil 3.5. Saf membran  rneği

Çapraz bağlama ajanları ile kitosanın muamelesi endüstriyel uygulamalarda kitosan membranların performansını geliştirmek için genel yöntemdir. H_2SO_4 ile çapraz bağlamada H_2SO_4 kitosandaki amin gruplarını protonlar. Sonra SO_4^{-2} anyonları polimer zincirleri arasındaki iyonik köprüden geçerek NH_3 grupları ile etkileşir [61]. Sülfat iyonundaki iki negatif yüklü O_2 atomu kitosan zincirindeki protonlanmış amin grubu ile etkileşir. Oksijen atomları farklı kitosan zincirlerindeki amin gruplarıyla iyonik bağlanır ve böylece sülfat iyonları kitosan zinciriyle çapraz bağlanmış olur [60]. Kitosan membranların H_2SO_4 ile protonlanması 5 dakikada bitirilir ve tam iyonik çapraz bağlama 30 dakika gerektirir. Şekil 3.6'da kitosanın çapraz bağlanma mekanizması görülmektedir.



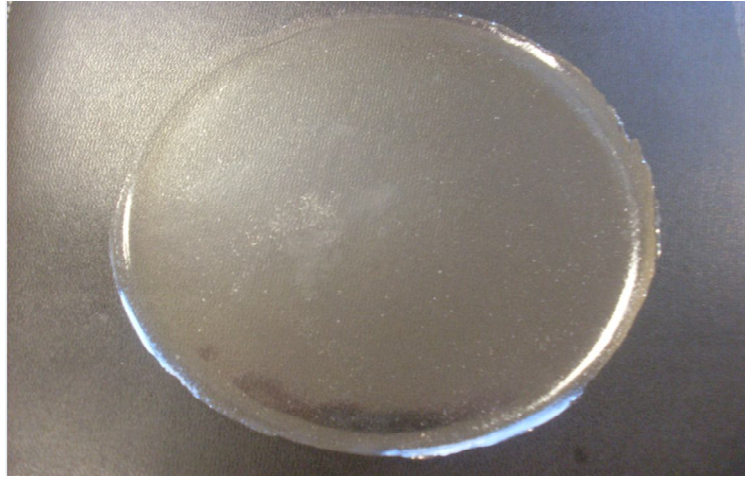
Şekil 3.6. Kitosanın çapraz bağlanma reaksiyonu [62]

Kitosan membranlar ilave bifonksiyonel çapraz bağlama ajanlarıyla modifiye edilir, şişme artar ve uygulamada mekanik performans gelişir. İki çeşit çapraz bağlama sistemi vardır: Biri kimyasal çapraz bağlama (glutaraldehit ve etilen glikol, diglisidil eter gibi ajanlar kullanılarak); diğeri ise iyonik çapraz bağlanmadır. H_2SO_4 ya da tripolifosfat kullanılır. H_2SO_4 ile çapraz bağı kitosan membranlar yüksek seçicilik, düşük akı gösterir. Protonasyon sırasında membran tarafından absorblanan SO_4^{-2} iyonlarının hepsi çapraz bağ ajanı değildir. Yalnızca kitosan zinciri üzerindeki NH_3^+ grupları arasında yer alması iyonik çapraz bağ ile sonuçlanır. Reaksiyon zamanı arttıkça SO_4^{-2} iyonları iki NH_3^+ gruplarındaki köprüye difüze olur, iyonik çapraz bağ derecesi artar. Bu yüzden iyonik çapraz bağ SO_4^{-2} iyonlarının membran içindeki hareketine bağlıdır [61].

3.2.2. Katalitik kompozit kitosan membran hazırlama

Kitosan, homojen membran ya da kompozit membranın yüzey alt tabakası olarak hazırlanır. İlk olarak ağırlıkça %1,1 kitosan, %2 asetik asit, %96,9 su ile polimer çözeltisi hazırlandı. $30^\circ C$ 'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Daha sonra melamin

(Polimetilmetakrilat (PMMA) kaplı) tabağa döküldü. 1 gün bekletildikten sonra içerisine belirli oranlarda (0,06 g, 0,08 g, 0,1 g) katalizör $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ilave edilmiş polimer çözeltisi alttaki saf kitosan membran tabakanın üzerine döküldü ve kurumaya bırakıldı. Kuruyan kitosan membran üzerine 0,8 M NaOH hacimce %50 etanol su çözeltisi (100 ml) döküldü ve 24 saat bekletildi. 24 saat NaOH-EtOH-Su çözeltisinde bekleyen membran saf su ile iyice yıkandı ve kurutulmak üzere teflon tepsiye alındı. Membran kuruduktan sonra çapraz bağlamak için 0,005 M sülfürik asit hacimce %50 aseton su çözeltisinde (100 ml) melamin (PMMA) tabakta 5 dakika bekletildi ve saf su ile yıkanarak teflon tepside kurumaya bırakıldı. 60 μm saf tabaka ve 40 μm kalınlığındaki katalitik tabakadan oluşan katalitik kompozit kitosan membranın kalınlığı 100 μm 'dir. Şekil 3.7'de hazırlanan bir katalitik membran örneği görülmektedir.



Şekil 3.7. Katalitik kompozit kitosan membran

Kitosan membran çözeltisine ilave edilen katalizör miktarının membranın yapısını etkilediği görülmüştür. Farklı miktarlarda katalizör yüklenmiş ve yapısal değişimler gözlenmiştir. 0,1 g'dan fazla miktarda katalizör ilave edildiğinde kurumaya bırakıldıktan sonra Şekil 3.8'deki gibi membran parçalara ayrılmıştır. İdeal olanın en fazla 0,1 g katalizör ilavesi olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.8. Katalitik membran hazırlama denemeleri

Kitosan; katalizörler için biyodestek olarak eşsiz özellik gösterir [16]. Kitosanın reolojik özellikleri zincir esnekliği, tekrarlanan birim uzunluğu ve zincir kıvrımı gibi özellikleri katalizör desteği olarak kullanılmasında olumlu etkiye sahiptir [63]. Kitosandaki amin grupları metal iyonları ile güçlü bir etkileşim içerisindedir. Azot atomları, metal katyonları ile reaksiyon verebilen serbest elektron çiftlerine sahiptir. Bu sebeple amin grupları kıskaçlama(chelation) mekanizması ile metal katyonlarının tutulmasını sağlamaktadır. Diğer yandan amin grupları asidik çözeltiler içerisinde kolayca protonlanabilir. Böylece bu amin gruplarının protonlanması metal anyonların veya anyonik bileşiklerin elektrostatik etkileşimine neden olabilir. Buna göre metal katyonları nötre yakın çözeltilerde kitosandaki amin grupları tarafından kıskaçlama ile adsorbe edilebilir. Metal anyonlarından emilim, asidik çözeltilerde protonlanan amin grupları tarafından elektrostatik etkileşim yolu ile gerçekleşir [64].

3.2.3. Etkileşim parametresinin belirlenmesi

Polimer ve çözücü arasındaki etkileşimi açıklamak için iki teori geliştirilmiştir. Bu iki yaklaşım Flory Huggins ve çözünürlük parametresi teorisidir. Çözünürlük parametresi teorisi hidrofobik bileşenler için geliştirilmiştir. Bu nedenle bu çalışma çözünürlük parametresi ile açıklanamamaktadır. Flory Huggins teorisi ile türetilen etkileşim parametresi ile açıklamak uygundur. Çözücü ve polimer arasındaki termodinamik etkileşim parametresini belirlemek için sorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Membranlar küçük parçalar halinde kesilmiş ve elektronik hassas terazide tartımları alınmıştır. Kuru ağırlıkları belirlenen membranlar her birinde farklı çözücü bulunan (etil asetat, su, asetik asit, etanol) petri kaplarına konulmuştur. Belirli zaman aralıklarında membranlar petri kaplarından alınmış ve filtre kâğıdı ile üzerindeki fazla çözelti alınarak elektronik hassas terazide tartımı yapılmıştır. Bu işlem çözeltideki membran ağırlığı sabit kalıncaya kadar devam etmiştir, çözünürlük değerleri oda sıcaklığında bulunmuştur.

Saf bir çözücüde denge sorpsiyonuna ulaşan polimerin etkileşim parametresi Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\chi_{ip} = - \frac{\ln(1 - \Phi_p) + \Phi_p}{\Phi_p^2} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte Φ_p denge sorpsiyon değerleri ile bulunan polimer hacim fraksiyonudur. Çözücü hacim fraksiyonu Φ_s ise çözünürlük (Q) yardımı ile Eşitlik (3.2) ve Eşitlik (3.3) kullanılarak bulunabilir.

$$\Phi_s = \frac{\frac{Q}{\rho_s}}{\frac{Q}{\rho_s} + \frac{1}{\rho_p}} \quad (3.2)$$

$$\Phi_p = 1 - \Phi_s \quad (3.3)$$

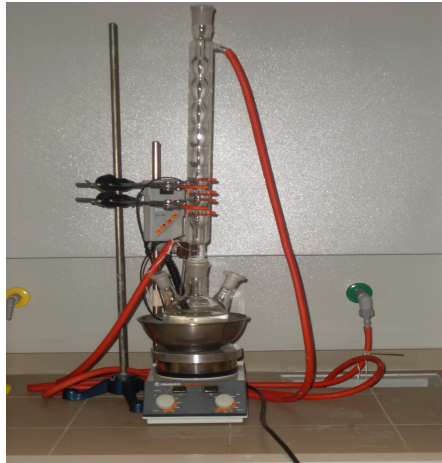
Eşitlik (3.2) ve (3.3)'te ρ_s çözücü yoğunluğunu, ρ_p polimer yoğunluğunu göstermektedir [65]. Tablo 3.1'de görülen yoğunluk değerleri; çözücüler için Merck kimyasallarının etiketlerinden okunmuş, polimerik membran için ise yoğunluk ölçer analitik terazi kullanılarak bulunmuştur.

Tablo 3.1. Çözücü ve polimerik membranın yoğunluğu

Çözücü türü ve membran	Yoğunluk (g/cm ³)
Su	1
Etanol	0,790
Asetik asit	1,05
Etil asetat	0,901
Kitosan	0,753

3.2.4. Kesikli reaktörde esterleşme reaksiyonu

Asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörlüğünde çeşitli koşullar incelenerek Şekil 3.9’da görülen kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Altı saat boyunca reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Birer saat arayla numune alınıp asetik asiti dönüşüm değerleri hesaplanmıştır. Farklı sıcaklıkların (60°C, 70°C, 80°C), katalizör miktarının (0,06 g; 0,08 g; 0,1 g), başlangıç reaktan mol oranlarının (M=1; M=1,5; M=2) dönüşüme etkisi incelenmiştir. Deneyde kullanılan besleme karışımı hacmi 400 ml’dir.



Şekil 3.9. Kesikli Reaktör

3.2.5. PVCMR’de esterleşme reaksiyonları

Etil alkol ve asetik asitin esterleşme reaksiyonu pervaporasyon katalitik membran reaktörde katalitik kitosan kompozit membran ile gerçekleştirilmiştir. Kitosan membran saf ve katalitik tabakadan oluşmaktadır. Katalitik tabaka zirkonyum sülfat tetrahidrat katalizörü içerir. Pervaporasyon katalitik membran reaktör uygulamasında reaksiyon dönüşümüne, membranın akı ve seçiciliğine; farklı sıcaklıkların (60°C, 70 °C, 80°C), farklı katalizör miktarlarının (0,06 g; 0,08 g; 0,1 g), farklı başlangıç reaktan mol oranlarının (M=1; 1,5; M=2) ve membran alanının reaksiyon hacmine oranının farklı değerlerinin etkisi incelenmiştir. Deneyde kullanılan besleme karışımı hacmi 400 ml’dir. Efektif membran alanı 28,26 cm²’dir.

3.2.6. Asetik asit analizi

Kesikli reaktör ve pervaporasyon katalitik membran reaktörde dönüşüm değerleri asetik asit üzerinden hesaplandı. Başlangıç anında alınan 2 ml’lik reaksiyon karışımı 0,1 M NaOH çözeltisi ile titre edilerek başlangıç asit derişimi bulundu. Birer saat arayla reaksiyon karışımından 2 ml’lik örnekler alınarak fenolftalein yanında 0,1 M NaOH ile titre edildi. Eşitlik (3.4) kullanılarak dönüşüm değerleri hesaplandı.

$$x = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte N_{Ao} asetik asitin başlangıç anındaki mol miktarı, N_A ise reaksiyonun herhangi bir anındaki asetik asit mol değeridir [66].

3.2.7. Bileşenlerin gaz kromatografisi ile analizi

Reaksiyon karışımından ve kaparlardan alınan örnekler 4 bileşenlidir. Bölüm 3.1 (d)’de verilen çalışma şartlarındaki GC ile örnekler analiz edilmiştir. Gaz kromatografisi analizi sonucu elde edilen bir GC spektrumu Ek-A’da verilmiştir.

3.2.8. Pervaporasyon akısı ve seçiciliği hesabı

Pervaporasyonda membranın performansı toplam akı ve seçicilik parametreleri ile belirlenmektedir. Eşitlik (1.1) kullanılarak toplam akı, Eşitlik (1.3) kullanılarak seçicilik hesaplamaları yapılmıştır. Kısmi akı değerleri, kaparlardan alınan

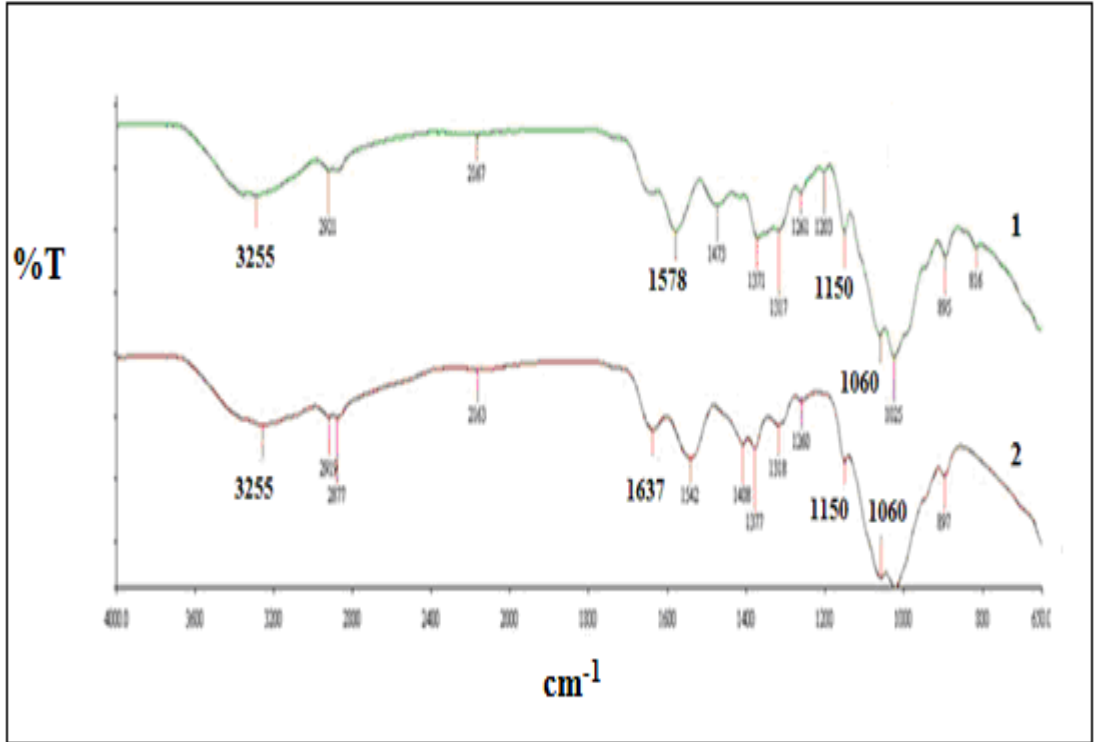
örneklerin içindeki her bir bileşenin ağırlıkça yüzdelerinin toplam akı değerleri ile çarpılmasıyla elde edilmiştir. Toplam akı, kısmi akı ve seçicilik için Excel’de yapılan örnek hesaplama Ek-B’de verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Membran Karakterizasyonu

4.1.1. Katalitik kitosan membranının FTIR analizleri

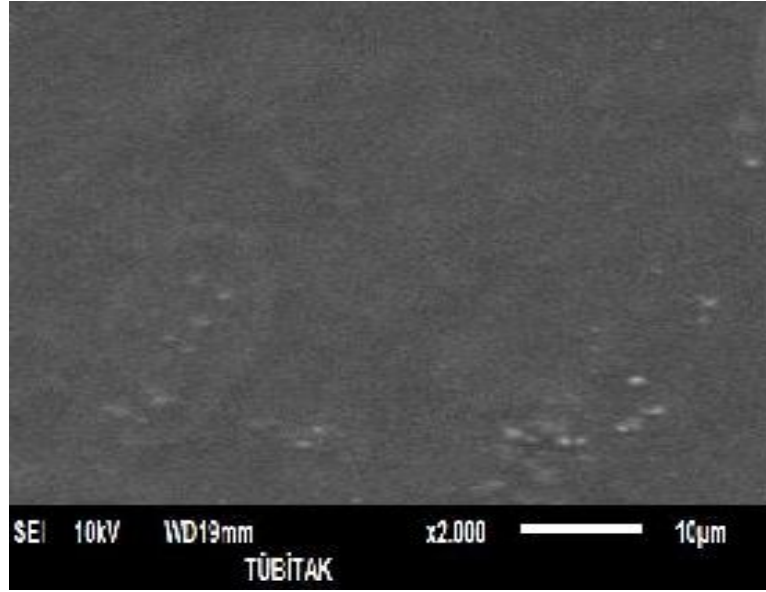
Çapraz bağlanmamış ve çapraz bağlanmış kitosan membranının FTIR spektrası Şekil 4.1’de gösterilmektedir. 1578 cm^{-1} ’de görülen pikler NH_2 ’lerin karakteristik pikleridir. Çapraz bağlandıktan sonra oluşan NH_3^+ gruplarının karakteristik pikleri 1637 cm^{-1} ’de görülmüştür. Kitosan zincirindeki NH_2 grupları sülfürik asitteki H^+ grupları ile protonlanır. Serbest hidroksil grupların karakteristik pikleri 3255 cm^{-1} ’de görülmüştür [61,65].



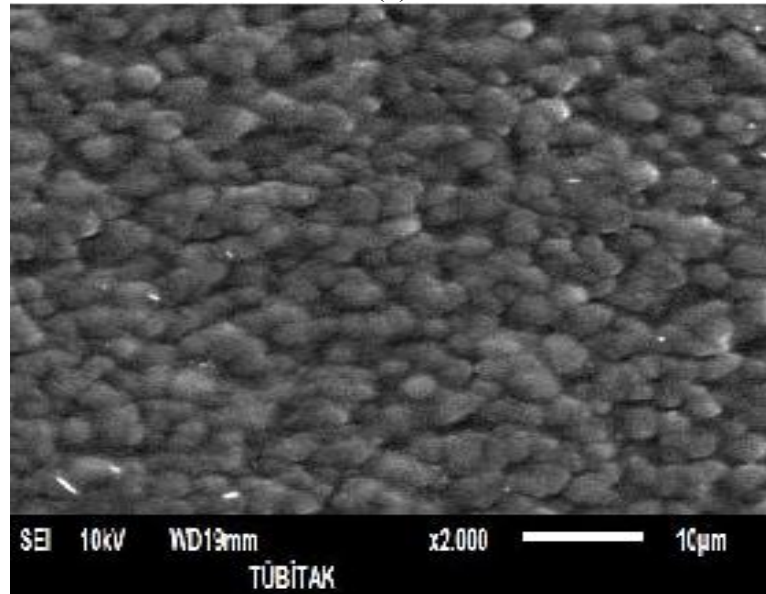
Şekil 4.1. Çapraz bağlanmamış (1) ve çapraz bağlanmış (2) kitosan membranının FTIR analizi

4.1.2. Katalitik kitosan membranının SEM analizleri

SEM analizleri, saf kitosan membran ve katalitik kompozit kitosan membrandan alınan örnekler ile yapılmıştır. Şekil 4.2’de saf ve katalitik kitosan membranın yüzey fotoğrafları verilmiştir. Şekil 4.2 (a)’da saf kitosan membranın homojen yüzeyi görülürken, (b)’de ise katalitik membranda yüzeyde katalizör parçacıkları görülmektedir.



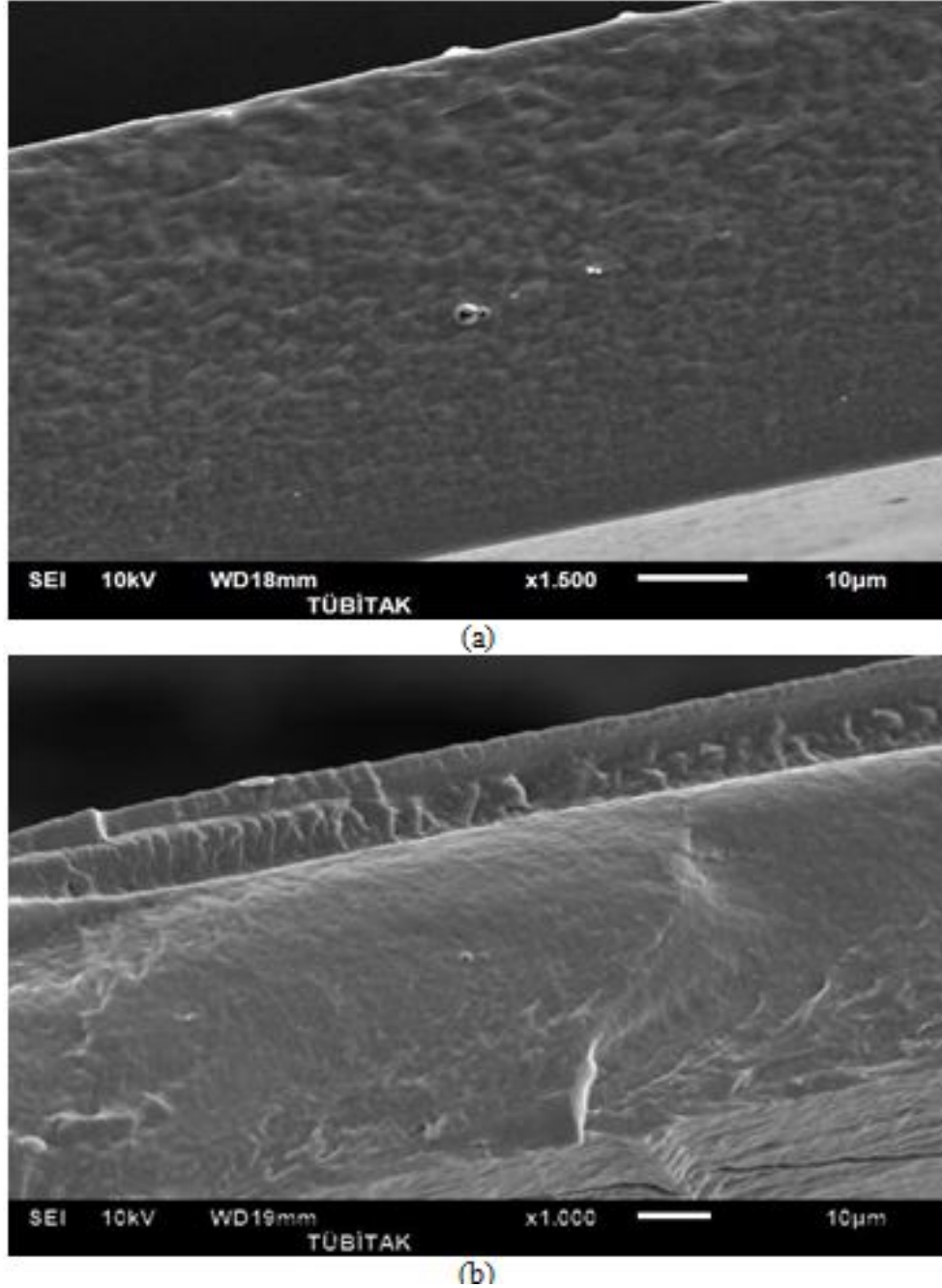
(a)



(b)

Şekil 4.2. Saf ve katalitik kitosan membranının SEM analizleri, yüzey görüntüleri (a) saf kitosan membran, (b) katalitik kitosan kompozit membran

Şekil 4.3'te saf kitosan membran ile 0,1 g katalizör yüklü kompozit kitosan membranın kesit görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.3 (a) ve (b) karşılaştırıldığında saf membranın tek bir tabakadan, kompozit katalitik membranın üstteki katalitik tabaka ve alttaki ayırıcı tabaka olmak üzere iki tabakadan oluştuğu SEM analizi ile görüntülenmiştir.



Şekil 4.3. Saf ve katalitik kitosan membranın kesit görüntüleri (a) saf kitosan membran, (b) 0,1 g katalizör yüklü kitosan membran

4.1.3. Etkileşim Parametresi Değerleri

Polimer ve çözücü arasındaki etkileşimi belirlemek için sorpsiyon deneyi yapılmıştır. Eşitlik (3.1) kullanılarak çözünürlük ve etkileşim parametresi değerleri hesaplanmıştır. Oda sıcaklığında elde edilen çözünürlük ve etkileşim parametresi değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılan bileşenler ve membran arasındaki çözünürlük ve etkileşim parametresi değerleri

Bileşen	Q (g/g)	χ_{ip}
Su	7,089	0,520
Asetik asit	0,18	1,637
Etil asetat	0,0612	2,24
Etanol	0,057	2,30

Polimer ile çözücü arasındaki ilgi azaldıkça etkileşim parametresinin değeri sayısal olarak artmaktadır. Bu durumda kitosan membranın en fazla suya ilgisi olduğu görülmektedir. Suyu sırasıyla asetik asit, etil asetat ve etanol takip etmektedir.

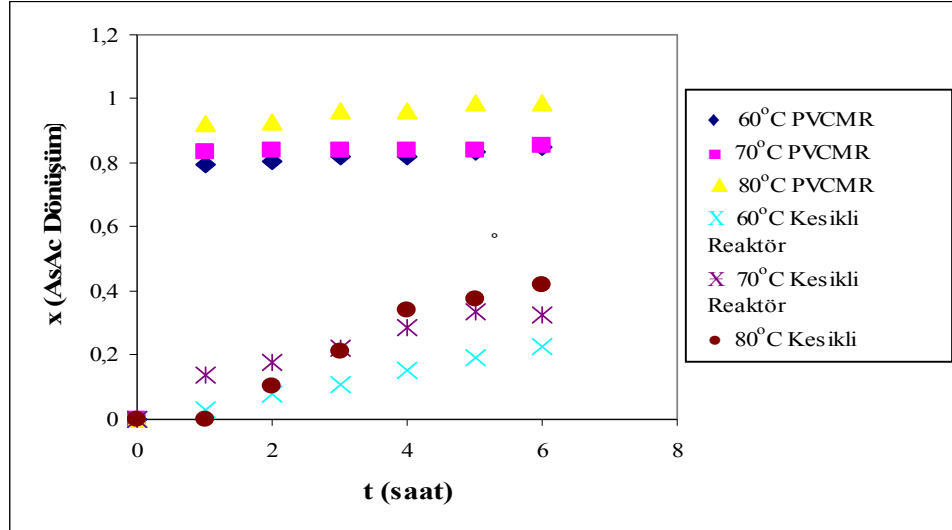
4.2. Dönüşüm Değerleri

Asetik asit ile etil alkolün esterleşme reaksiyonu kesikli reaktörde ve pervaporasyon katalitik membran reaktörde gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıkların, farklı katalizör yükleme oranlarının, farklı başlangıç reaktan mol oranlarının ve farklı membran alanı/reaksiyon hacmi oranlarının asetik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir. KR ve PVC MR’de elde edilen dönüşümler karşılaştırılmıştır.

4.2.1. Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi

Zr(SO₄)₂.4H₂O katalizörü ile eş molar koşulda (M=1) 0,1 g katalizör ilave edilmiş katalitik kitosan membran ile T=60°C, 70°C ve 80°C sıcaklıklarda pervaporasyon

katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiş; elde edilen asetik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,1 g katalizör yüklü membran; $M=1$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)

60°C, 70°C ve 80°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça dönüşümün hem PVCMR'de hem de KR'de arttığı görülmüştür. Ancak PVCMR dönüşümü KR'ye göre daha yüksektir. PVCMR, hidrofilik özellikte kitosan membran ile reaksiyon sonucu oluşan suyu ortamdan uzaklaştırmış, böylece dengeyi ürünler yönüne kaydırmayı başarmıştır. İşletim sıcaklığı, pervaporasyon performansını ve reaksiyon kinetiğini etkileyen önemli bir faktördür. Sıcaklığın artışı ile polimer zincirlerinin termal hareketliliği artar. Bu durum membran matriksinde serbest hacim yaratır. Membran boyunca seçici bileşenin taşınımı artar. Böylece suyun uzaklaştırılmasıyla, dönüşüm arttırılmış olur.

Reaksiyon hız sabiti de proses sıcaklığının fonksiyonudur. Hız sabiti sıcaklığın artışı ile artar ve reaksiyonun hızı artar. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliği ile açıklanmaktadır. Bir tepkimenin başlaması için gerekli enerjiye aktivasyon enerjisi denir. Aktivasyon enerjisi tepkimeye giren maddelerin iç enerjisini yükselterek onları daha aktif hale getirmektir. Aktifleşme enerjisi tepkime vermek üzere çarpışan taneciklerin kinetik enerjilerinden sağlanır. Reaktanların sıcaklığını yükseltmek, taneciklerin kinetik enerjilerini ve dolayısıyla hızlarını artırır.

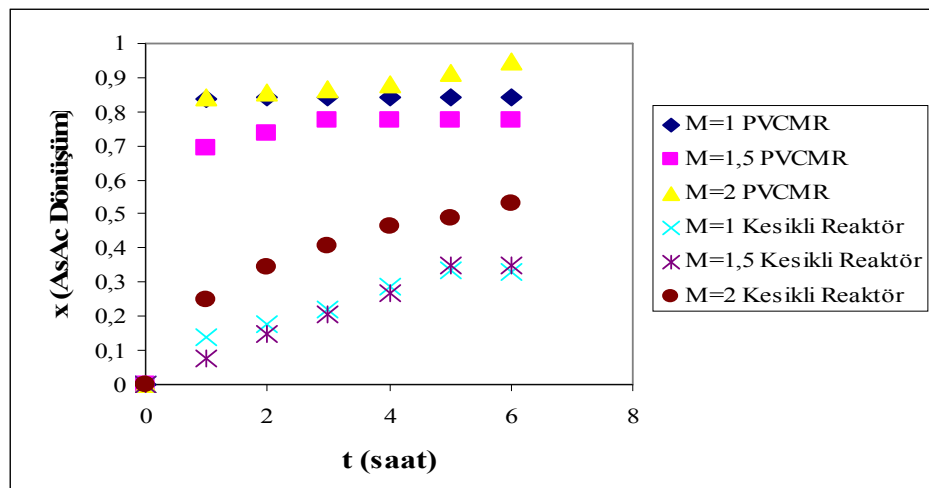
Bu ise hem reaksiyona neden olabilecek (etkin) çarpışma sayısını artırır, hem de çarpışan taneciklere aktivasyon enerjisi engelini aşmaya yetecek kadar enerji kazandırır. Kısaca herhangi bir tepkimede sıcaklık artarsa tepkime hızı artar [67].

KR'de en yüksek dönüşüm 80°C 'de 6 saatin sonunda % 41 olarak elde edilmiştir. PVCMR'de ise ulaşılan en yüksek dönüşüm 80°C 'de %98 olarak elde edilmiştir. PVCMR'de dengeye ulaşma süresi oldukça kısadır. Şekil 4.4'te asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunun ilk saatlerde dengeye ulaştığı görülmektedir. Kesikli reaktörde ise 6 saat boyunca dönüşüm değerlerinde artış görülmüştür. PVCMR'nin hem dönüşümü arttırmada hem de dengeye ulaşma süresini kısaltmada etkili olduğu görülmüştür.

Elde edilen sonuçlardan görülmektedir ki sıcaklık artışı ile hem membrandan geçiş hızı hem de esterleşme reaksiyonu hızı artar. Böylece dönüşüm artmış olur [68].

4.2.2. Başlangıç reaktan mol oranlarının dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile hazırlanan kitosan katalitik membran ile 70°C 'de farklı başlangıç alkol/asit molar oranlarında ($M=1$, $M=1,5$, $M=2$) pervaporasyon katalitik membran reaktör ve kesikli reaktör deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.5'te yapılan deneylerde elde edilen asetik asit dönüşümlerinin zamanla değişimleri ve birbirleriyle karşılaştırılması görülmektedir.



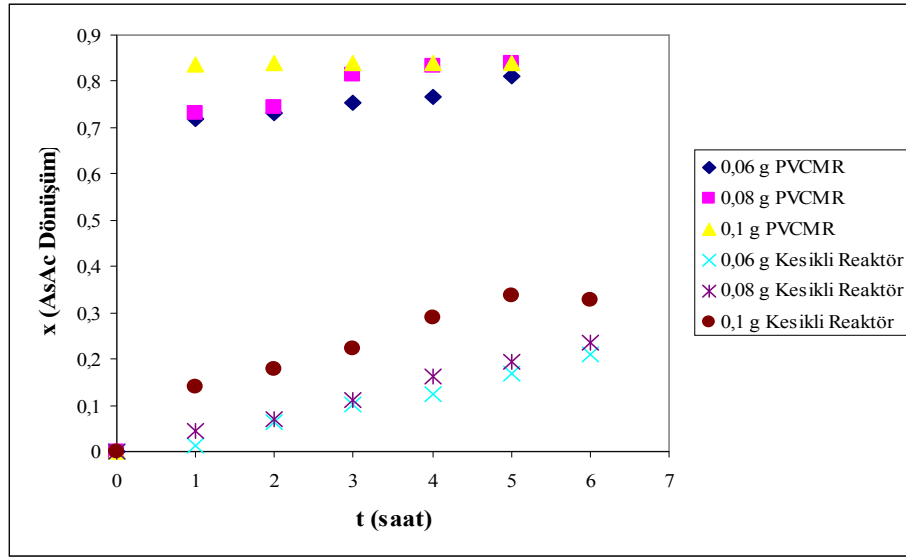
Şekil 4.5. Farklı başlangıç reaktan mol oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR'de incelenmesi (0,1 g katalizör yüklü membran; $T=70^{\circ}\text{C}$; $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$)

PVCMR’de elde edilen dönüşümler KR’ye göre daha yüksektir. Bu, reaksiyon sonucunda üretilen suyun sürekli olarak membrandan seçici olarak geçmesiyle dengenin ürünler lehine kaymasının sonucu gerçekleşmiştir. KR’de M=2 başlangıç reaktan mol oranında 6 saatin sonunda en yüksek dönüşüm % 53 olarak elde edilirken, PVCMR’de ise en yüksek dönüşüm aynı süre sonunda % 94 olarak elde edilmiştir.

Başlangıç reaktan mol oranı arttıkça asetik asit dönüşümünün arttığı görülmüştür. Yüksek başlangıç reaktan mol oranları yüksek dönüşüm ile sonuçlanmıştır. Tersinir reaksiyonlarda dönüşümü arttırmanın bir yolu reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılmasıdır. Le Chatelier prensibine göre reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanması dengeyi ürünler yönüne kaydırmış ve bu durum dönüşümün artmasına neden olmuştur. Ayrıca reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılması diğer reaktanla temas olasılığını arttırdığından dolayı asit dönüşümünü de arttırmıştır [69]. Ancak PVCMR’de amaç; ürünlerden birinin ortamdan uzaklaştırılması ile dönüşümü arttırmak olduğu için eş molar besleme (M=1) uygun görülmüştür. Böylece dönüşümü arttırmada sadece PVCMR’nin etkinliği ortaya konulmuş olacaktır.

4.2.3. Katalizör miktarının dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi

Farklı oranlarda $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü yüklenmesiyle katalitik membranlar hazırlanmış ve KR ve PVCMR’de 70°C’de, eş molar reaktan kullanılarak (M=1) deneyler yapılmıştır. Şekil 4.6’da PVCMR ve KR’de elde edilen asetik asit dönüşümlerinin zamanla ve katalizör yükleme miktarının ile değişimleri görülmektedir.

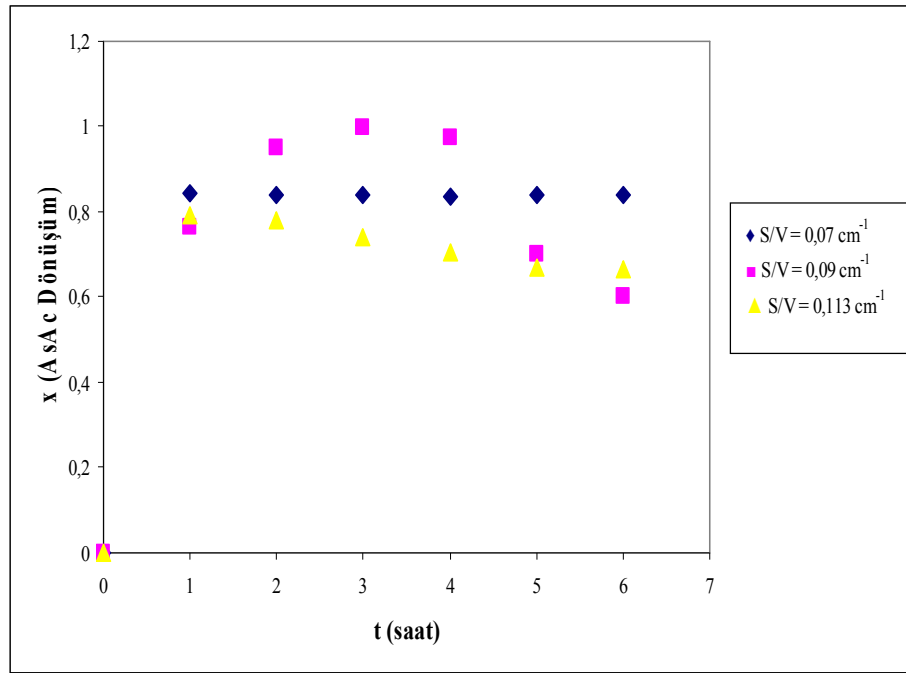


Şekil 4.6. Farklı katalizör oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR’de incelenmesi (70°C; M=1; S/V=0,07 cm⁻¹)

Katalizör miktarı arttıkça asetik asit dönüşümü artmaktadır. PVCMR’de yüksek katalizör yükleme oranlarında reaksiyonun ilk saatlerinde oldukça yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Bu durumun katalizör miktarı arttıkça katalizörün membranda daha yoğun olması ve reaktanların katalizörün aktif bölgelerine daha çabuk ulaşmasının sonucu olduğu düşünülebilir. Bir süreden sonra dönüşümlerin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Bu da denge dönüşümüne ulaşıldığını göstermektedir. Katalizör konsantrasyonunun artmasıyla dengeye daha hızlı ulaşıldığı şekilde görülmektedir. PVCMR’de elde edilen dönüşümler KR’ye göre daha yüksektir. Katalizör konsantrasyonunun artmasıyla oluşacak su konsantrasyonu da yüksek olacaktır. Reaksiyonun başında PV hızı, esterleşme reaksiyon hızından düşüktür. Katalizör konsantrasyonunun artması, ester ve su üretimini hızlandırır. Su üretimi arttıkça geçiş akısı artmıştır. Suyun ortamdan uzaklaştırılmasıyla reaksiyon dengesi değişmiş ve dönüşüm artmıştır. Kesikli reaktörde 0,1 g $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ilavesiyle 6 saatin sonunda %32 dönüşüm elde edilirken, 0,1 g katalizör yüklü membran ile yapılan PVCMR uygulamasında %83 dönüşüm elde edilmiştir.

4.2.4. Membran alanının reaksiyon hacmine oranının (S/V) dönüşüm üzerine etkisinin incelenmesi

Zr(SO₄)₂.4H₂O katalizörü ile eş molar koşulda (M=1), 0,1 g katalizör ilave edilmiş katalitik kitosan membran ile T=70°C sıcaklıkta pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Membran alanının reaksiyon hacmine oranının asetik asit dönüşümüne etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.7. Farklı S/V oranlarında elde edilen dönüşümlerin KR ve PVCMR’de incelenmesi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C; M=1)

Şekil 4.7’de PVCMR’de elde edilen asit dönüşümlerinin zamanla ve S/V oranı ile değişimleri görülmektedir. S/V değerlerinin değişmesiyle dönüşüm değerlerinde kararsızlık gözlenmiştir. Buna neden reaksiyon hacminin değiştirilerek deneylerin yapılmasıdır. S/V’nin etkisini görmek için membran alanının arttırılmasının daha uygun olduğu gözükmemektedir.

S/V=0,09 cm⁻¹ için en yüksek dönüşüm 3.saatin sonunda 0,99 olarak elde edilmiştir. Ancak dönüşüm değerleri bu saatten sonra azalma eğilimi göstermiştir. S/V=0,113 cm⁻¹ için daha düşük dönüşüm değerleri elde edilmiştir.

İdeal olan $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$ değeridir. Bu değerde en yüksek dönüşün 6 saatin sonunda %83 olarak elde edilmiştir. Kısa sürede reaksiyon dengeye ulaşmış, dönüşüm sabit kalmıştır.

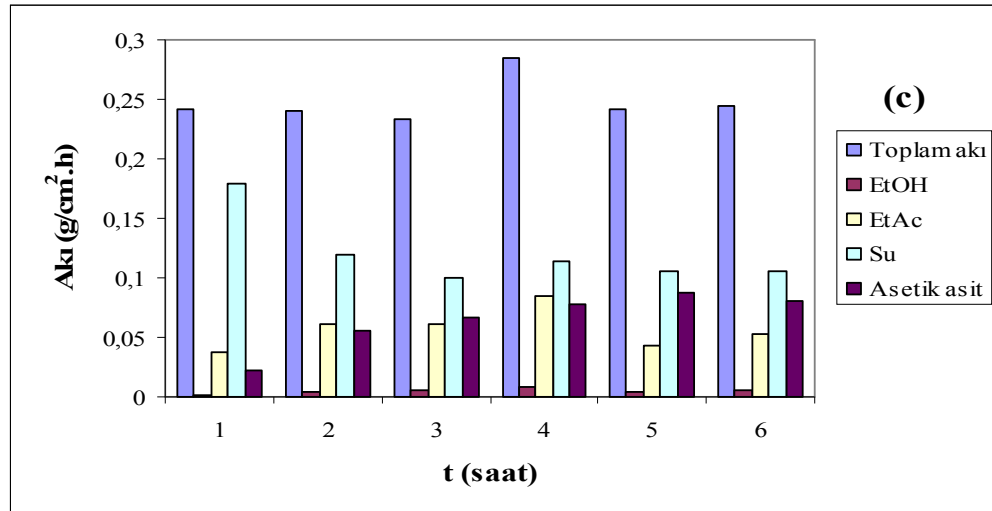
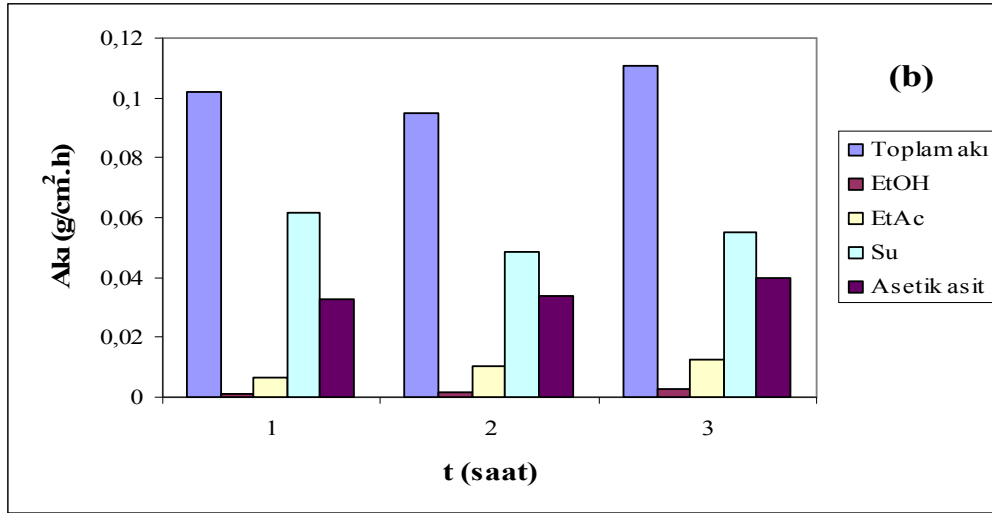
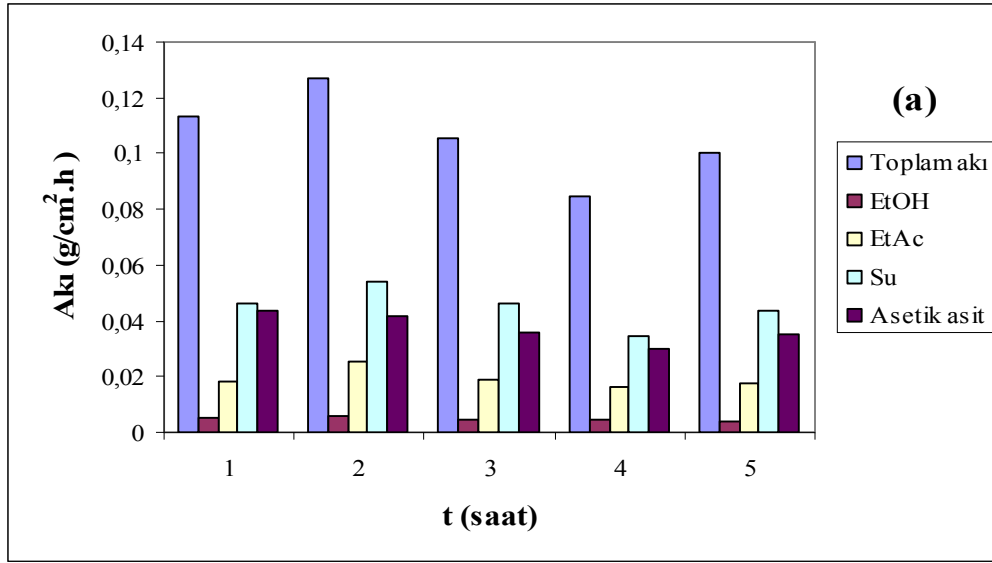
4.3. Toplam Akı ve Kısmi Akı Değerleri

4.3.1. Sıcaklığın toplam akı ve kısmi akı üzerine etkisinin incelenmesi

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile eş molar koşulda ($M=1$), 0,1 g katalizör ilave edilmiş katalitik kitosan membran ile 60°C , 70°C ve 80°C sıcaklıklarda pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8’de PVC MR’de sırasıyla 60°C , 70°C ve 80°C için elde edilen akı değerlerinin zamanla değişimleri görülmektedir.

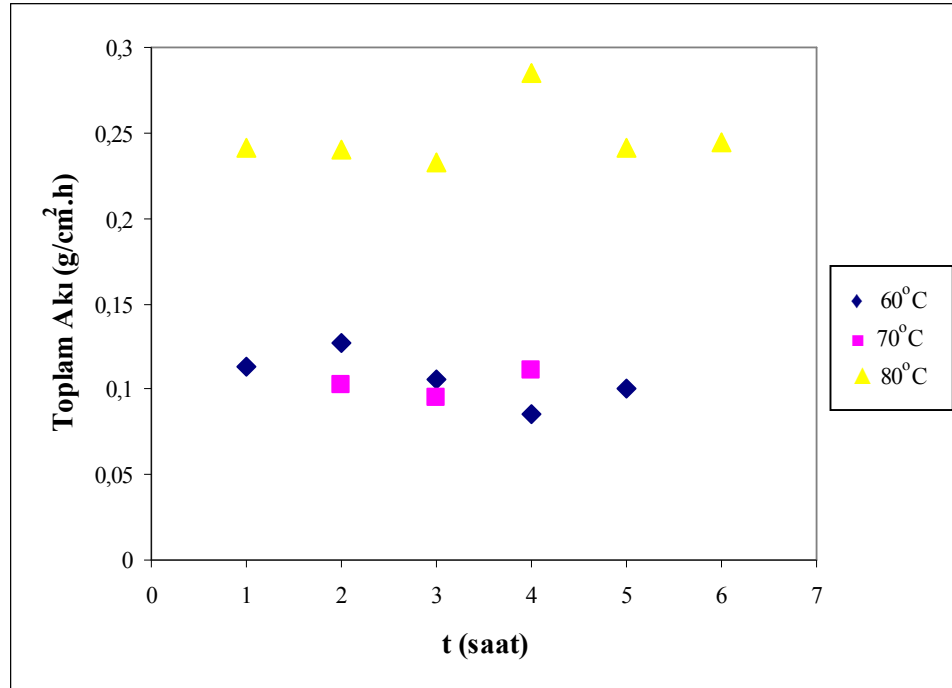
Membranın üst akım tarafında geçen bileşenlerin buhar basıncı sıcaklığın artması ile artar. Membranın alt akım ve üst akım bölgesi arasındaki buhar basıncı farkı taşınım için itici gücü zenginleştirir. Sıcaklık artışı yüksek moleküler difüzyonu sağlar. Bu yüzden kütle transferi hızlıdır ve toplam akı artar [56].

Ayrıca sıcaklık artışı polimer zincirlerinin termal hareketliliğini arttırır, polimer matriksinde ekstra serbest hacim yaratır. Bu, geçen moleküllerin sorpsiyon ve difüzyon hızlarını arttıracak ve besleme karışımından bileşenlerin kolay taşınımıyla sonuçlanacaktır [70]. 80°C ’de en yüksek toplam akı değeri 6 saatin sonunda $0,24402 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{h}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam akı ve kısmi akıların karşılaştırılması (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C (0,1 g katalizör yüklü membran; M=1; S/V=0,07 cm⁻¹)

Şekil 4.9’da sıcaklık artışı ile toplam akıdaki değişim görülmektedir.



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklarda elde toplam akı değerleri (0,1 g katalizör yüklü membran; M=1; S/V=0,07 cm⁻¹)

Sıcaklık artışı ile birlikte reaksiyon hızlanmış, su üretimi artmış ve artan serbest hacim dolayısıyla taşınan su miktarı da artmıştır. Hidrofilik bir membran kullanılması nedeni ile özellikle suyun akısında sıcaklık artışı ile beraber artış olduğu görülmektedir. 80°C’de suyun akısının (0,106055 g/cm².h); 60°C (0,043421 g/cm².h) ve 70°C’ye (0,055267 g/cm².h) göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Çünkü 80°C’de sıcaklık artışı ile hem dönüşüm artmış daha fazla su oluşmuş, hem de polimerin termal hareketliliğinin artmasıyla moleküller arası boşluk artmış ve taşınım kolaylaşmıştır. Ayrıca reaksiyon boyunca başlangıçta su miktarı artışına bağlı olarak suyun akısı yüksekken, ilerleyen zamanlarda serbest hacmin artmasıyla birlikte, su ile birlikte diğer bileşenlerin sürüklenmesi ve dönüşüm değerlerinin sabit kalması nedeniyle su akısı değerlerinde de düşüş ve sabitlik gözlenmiştir. Kısmi akıların sıralanışı şöyledir: $J_{Su} > J_{AsAc} > J_{EtAc} > J_{EtOH}$. Bu sıralama bileşenlerin polariteleri ile ilgilidir. Polarite değerlerine bakıldığında suyun polaritesinin en yüksek, ardından asetik asit ve etanolün en son etil asetatın geldiği görülmektedir [46]. Polarite indeks değerleri suyun 9, asetik asitin 6,2, etanolün 5,2, etil asetatın 4,4 olarak verilmiştir [71]. Elde edilen kısmi akı sonuçlarında etil asetatın akısının etanolden yüksek

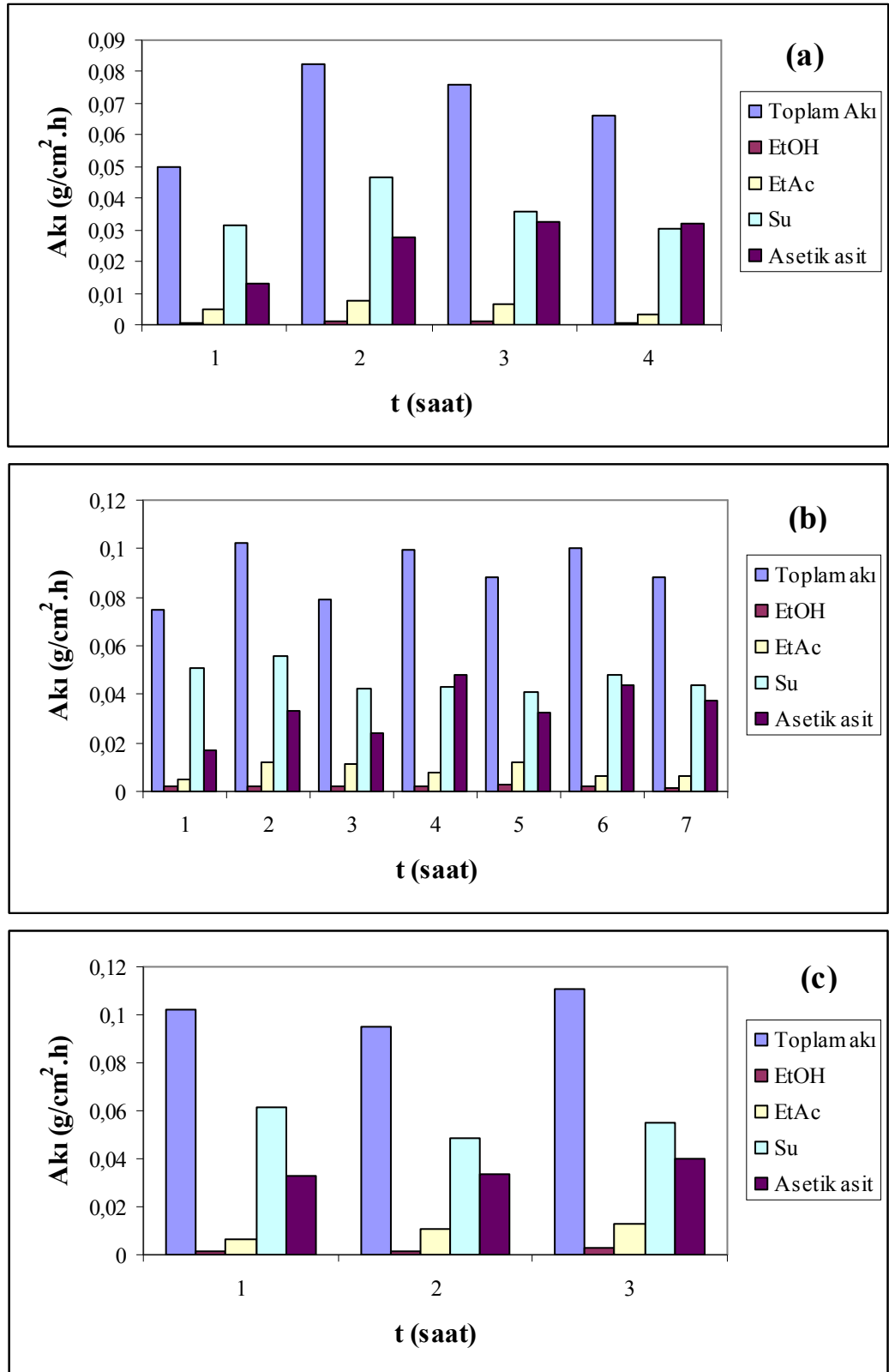
olması şöyle açıklanabilir: Etanol ve etil asetat birbirine oldukça yakın polariteye sahiptirler. Etanolün reaktan olması nedeniyle tükendiği için ortamda az miktarda bulunması ve yüksek dönüşüm sonucu elde edilen etil asetatın ortamda bolca bulunmasıdır. Bu yüzden membran, etil asetatın geçişine izin vermiş, etanolün akısı etil asetatından düşük çıkmıştır [72]. Ayrıca Tablo 4.1’de verilen etkileşim parametreleri değerleri de bu sıralamayı desteklemektedir. Elde edilen değerlere göre polimer en fazla ilgiyi suya daha sonra sırasıyla asetik asit, etil asetat ve etanole göstermektedir. Bu yüzden suyun kısmi akısı en yüksek değere sahiptir.

4.3.2. Katalizör miktarının toplam akı ve kısmi akı üzerine etkisinin incelenmesi

$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ile eş molar koşulda ($M=1$), $70^\circ C$ sıcaklıkta, 0,06 g, 0,08 g ve 0,1 g katalizör ilave edilerek hazırlanmış katalitik kitosan membran ile pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri gerçekleştirildi. Şekil 4.10’da PVCMR’de sırasıyla 0,06 g, 0,08 g ve 0,1 g katalizör yüklenerek hazırlanan kitosan membran ile elde edilen toplam akı ve kısmi akı değerlerinin zamanla değişimleri görülmektedir.

Katalizör konsantrasyonunu arttırmak ester üretimini hızlandırmak için alternatif bir yol olmuştur.

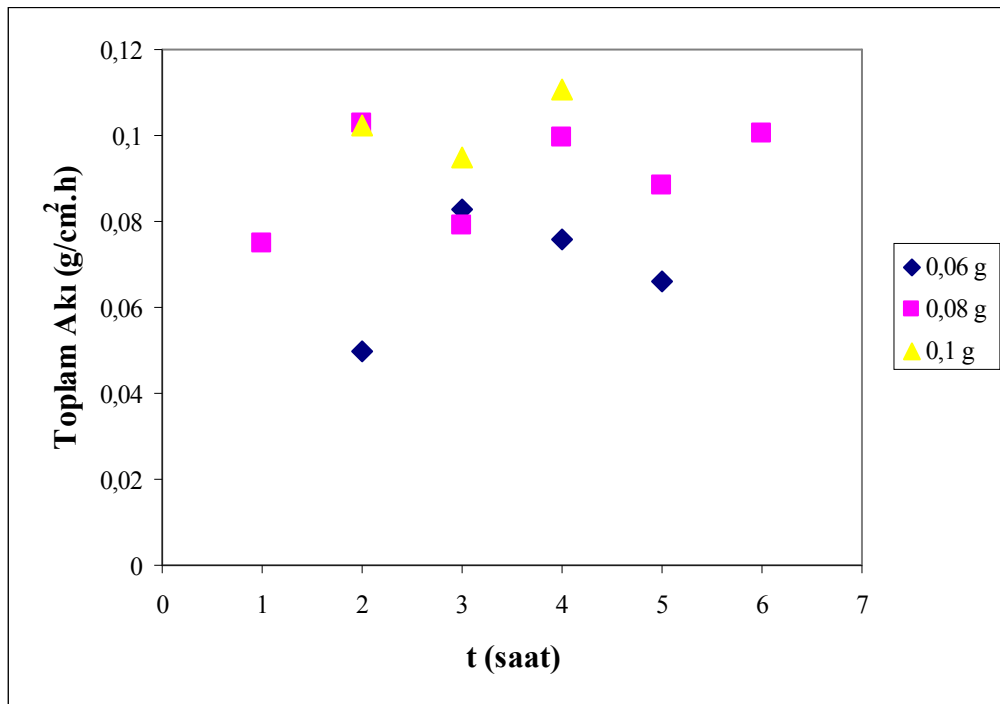
Su üretim hızı, katalizör konsantrasyonunun artması ile artar. [26]. Kitosan membran asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunda, ortamda bulunan dört bileşenden en çok suya ilgi duymaktadır. Bu durum etkileşim parametreleri hesabıyla kanıtlanmıştır. Bu yüzden ortamdaki su miktarı difüzyonda önemli rol oynamaktadır.



Şekil 4.10. Farklı katalizör miktarı ile hazırlanan katalitik membranlarla elde edilen toplam akı ve kısmi akıların karşılaştırılması (a) 0,06 g, (b) 0,08 g, (c) 0,1 g (70°C; M=1; S/V=0,07 cm⁻¹)

Reaksiyon ortamında suyun konsantrasyonunun az olması membrandan bileşenlerin taşınımını kararsız hale getirmektedir. Dolayısıyla Şekil 4.11’de görüldüğü gibi her bir katalizör miktarı kendi içinde salınım göstermiştir.

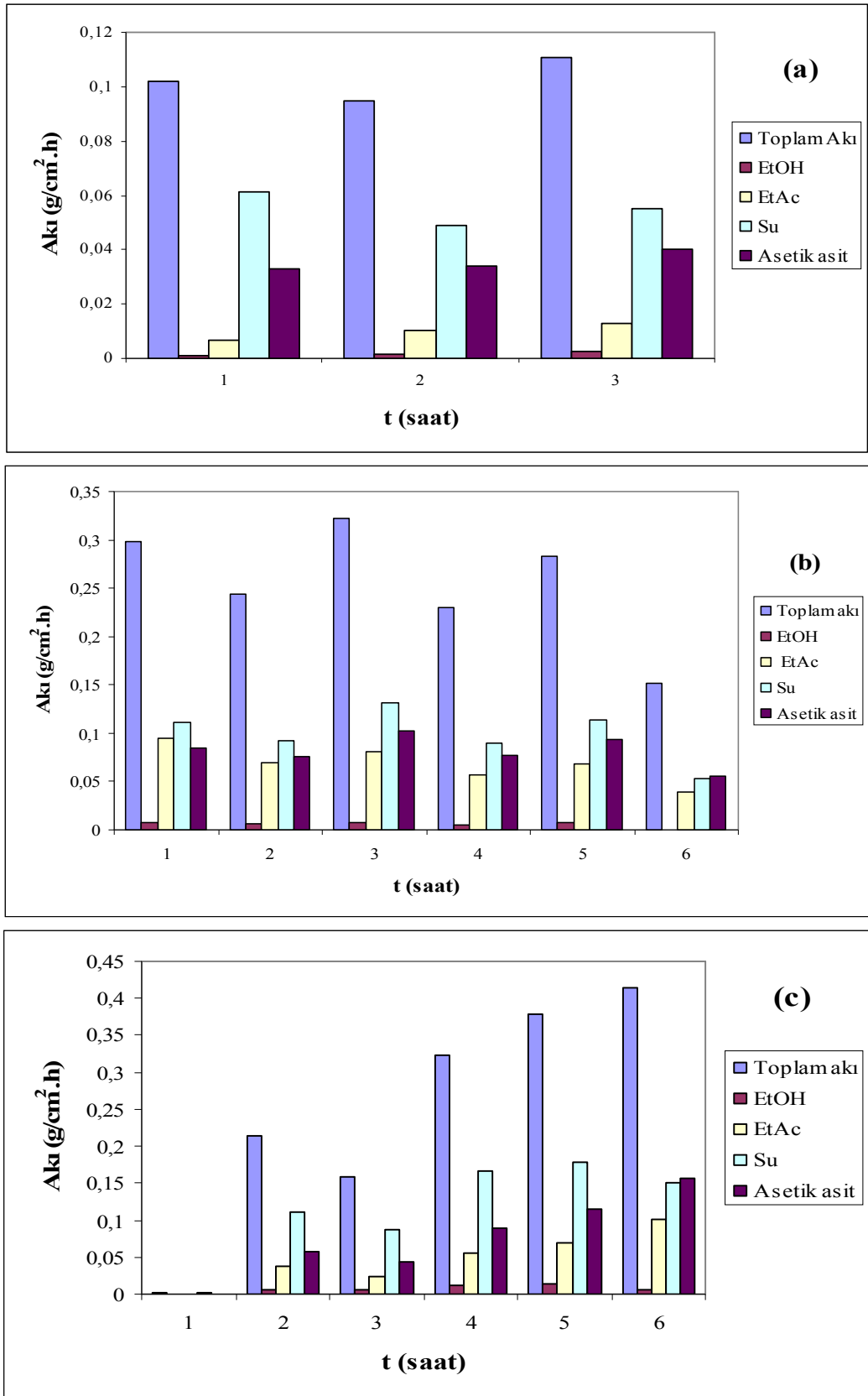
Şekil 4.11’de katalizör miktarının toplam akıya etkisi gösterilmiştir. Katalizör miktarı arttıkça toplam akı değerlerinde artış görülmüştür. En yüksek toplam akı değeri 0,1 g katalizör yüklü membran ile 4. saatin sonunda 0,110616 g/cm².h olarak elde edilmiştir. Bu nedenle 0,1 g katalizör içeren katalitik membranın çalışmada kullanılması uygun görülmüştür.



Şekil 4.11. Farklı katalizör miktarının toplam akıya etkisi (70°C; M=1; S/V=0,07 cm⁻¹)

4.3.3. Başlangıç reaktan mol oranlarının toplam akı ve kısmi akı üzerine etkisinin incelenmesi

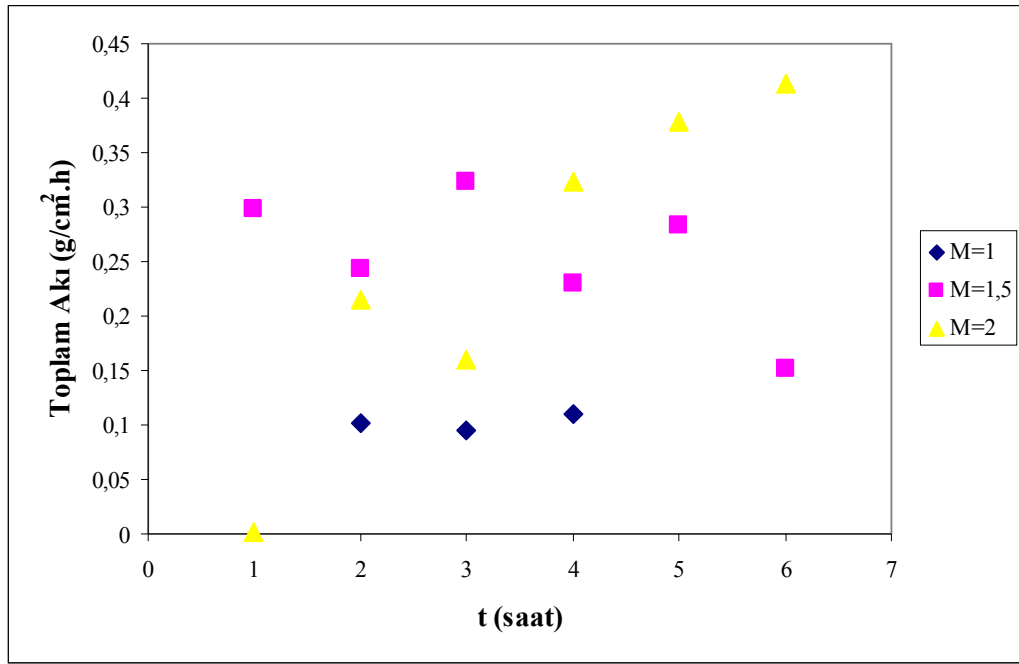
0,1 g Zr(SO₄)₂.4H₂O katalizörü ilave edilerek hazırlanmış katalitik kitosan membran ile 70°C sıcaklıkta, farklı başlangıç reaktan mol oranlarında (alkol/asit) pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri gerçekleştirildi. Şekil 4.12’de PVC MR’de sırasıyla M=1, M=1,5 ve M=2 için elde edilen toplam akı ve kısmi akı değerlerinin zamanla değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.12. Farklı başlangıç reaktan mol oranı ile elde edilen toplam akı ve kısmi akıların karşılaştırılması (a) M=1, (b) M=1,5, (c) M=2 (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C; S/V=0,07 cm⁻¹)

Başlangıç reaktan mol oranındaki artış akının artmasıyla sonuçlanır. Yüksek başlangıç reaktan molar oranları reaktanların birbiri ile temas etme olasılığını artırır. Ayrıca dengenin ürünler yönüne kayması ile sonuçlanarak yüksek dönüşüm elde edilir. Dönüşüm arttıkça oluşan ürün miktarı artmıştır. Su miktarının artmasıyla toplam akı da artmıştır. Suyun akısı, en yüksek değere 5.saatin sonunda (0,178257 g/cm².h) M=2 molar besleme oranında ulaşmıştır.

Şekil 4.13'te başlangıç reaktan mol oranı ile toplam akı değişimi görülmektedir.



Şekil 4.13. Farklı başlangıç reaktan mol oranlarının toplam akıya etkisi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C; S/V=0,07 cm⁻¹)

M=2 değerinde 3.saatten itibaren toplam akıda ani artışlar gözlenmiştir. Bu başlangıçta membranın reaktanlarla temas etmesi sonucu difüzyon kanallarının büyümesi ve su ile birlikte diğer bileşenlerin taşınımı ile açıklanabilir. Ayrıca reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılması dengeyi ürünler yönüne doğru kaydırmış ve dönüşümü arttırmış, oluşan su miktarı artmıştır. Bu da toplam akıdaki artışla sonuçlanmıştır.

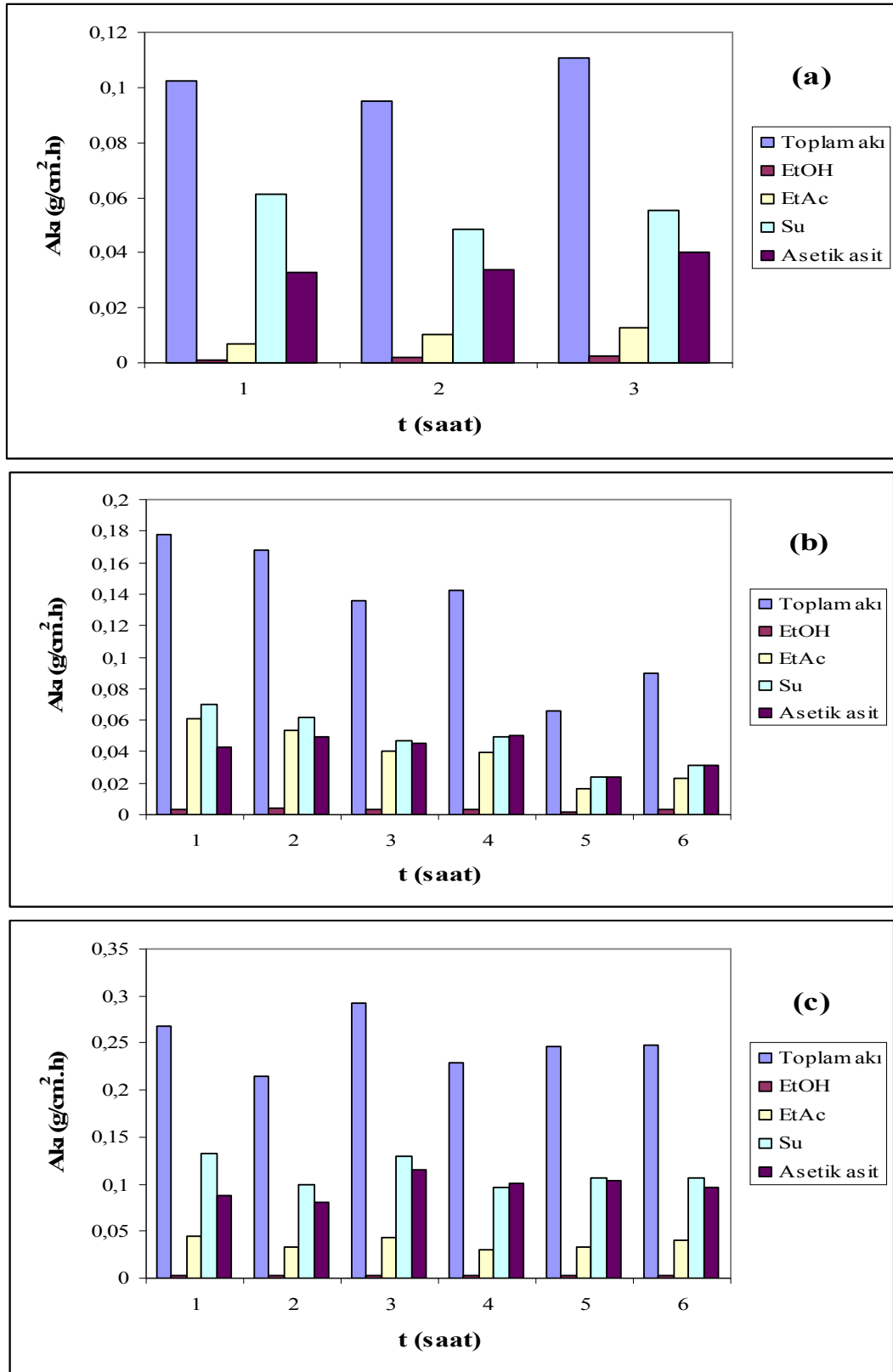
M=1,5 mol oranında toplam akı değerleri normal bir salınım gösterirken 5. saatten sonra bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum pervaporasyon ile giderilen suyun reaksiyon ile üretilen sudan fazla olması ile ilgilidir. Reaksiyon ortamında membranın seçici olduğu bileşenin konsantrasyonu ile akı arasında doğru orantı vardır. Seçici bileşen

miktarı arttıkça akı değerleri artış gösterecektir. Bu çalışmada su pervaporasyon ile ortamdan ayrıldığı için reaksiyon ortamındaki suyun konsantrasyonu azalacak ve su akısı değerlerinde düşüş gözlenecektir. Dolayısıyla toplam akı değeri de azalacaktır [72].

Reaksiyonun son saatlerine doğru asetik asit ile su akılarının birbirine oldukça yakın olması polariteleri ile ilgilidir. Asetik asit ile suyun polaritelerinin birbirine yakın olması ve reaksiyonun son saatlerinde polimerik membrandaki molekül boyuttaki difüzyon kanallarının büyümesi ile suyla birlikte polaritesi en yakın bileşen olan asetik asit de sürüklenmiştir [26].

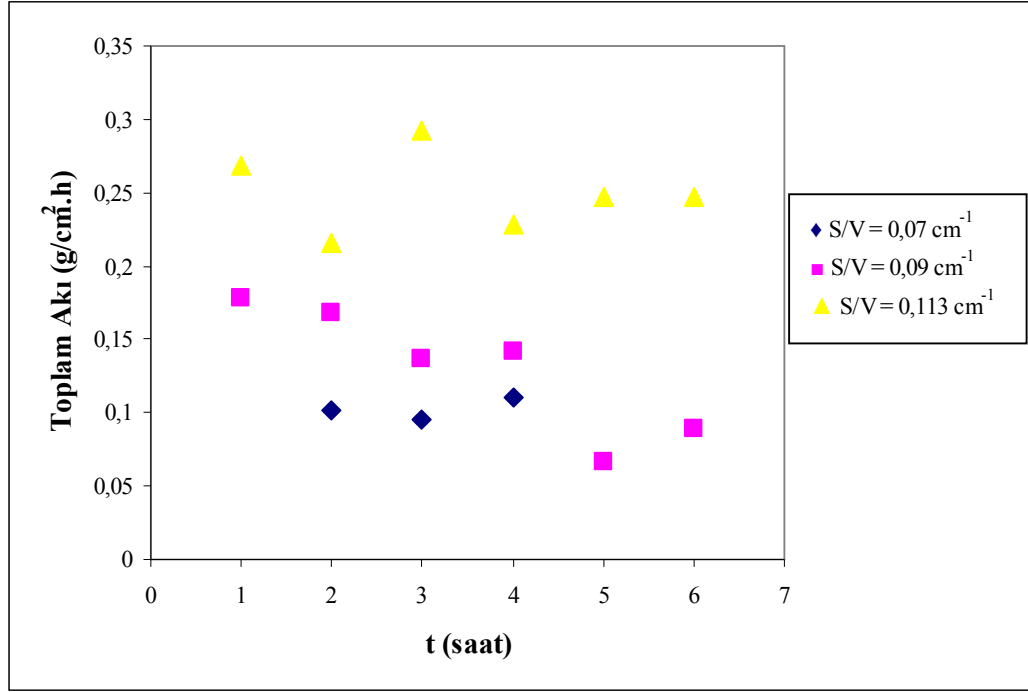
4.3.4. S/V oranlarının toplam akı ve kısmi akı üzerine etkisinin incelenmesi

0,1 g $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ katalizörü ilave edilerek hazırlanmış katalitik kitosan membran ile 70°C sıcaklıkta, M=1 molar oranda pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.14'te PVCMR'de sırasıyla $S/V=0,070 \text{ cm}^{-1}$, $S/V = 0,09 \text{ cm}^{-1}$ ve $S/V= 0,113 \text{ cm}^{-1}$ için elde edilen toplam akı ve kısmi akı değerlerinin zamanla değişimleri görülmektedir.



Şekil 4.14. Farklı S/V oranı ile elde edilen toplam akı ve kısmi akıların karşılaştırılması (a) $0,07 \text{ cm}^{-1}$, (b) $0,09 \text{ cm}^{-1}$ (c) $0,113 \text{ cm}^{-1}$ (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C ; $M=1$)

Şekil 4.15'te de görüldüğü üzere toplam akı S/V oranının artması ile artmaktadır. En yüksek akı, S/V= 0,113 cm⁻¹ iken 6 saatin sonunda 0,247 g/cm².h olarak bulunmuştur.



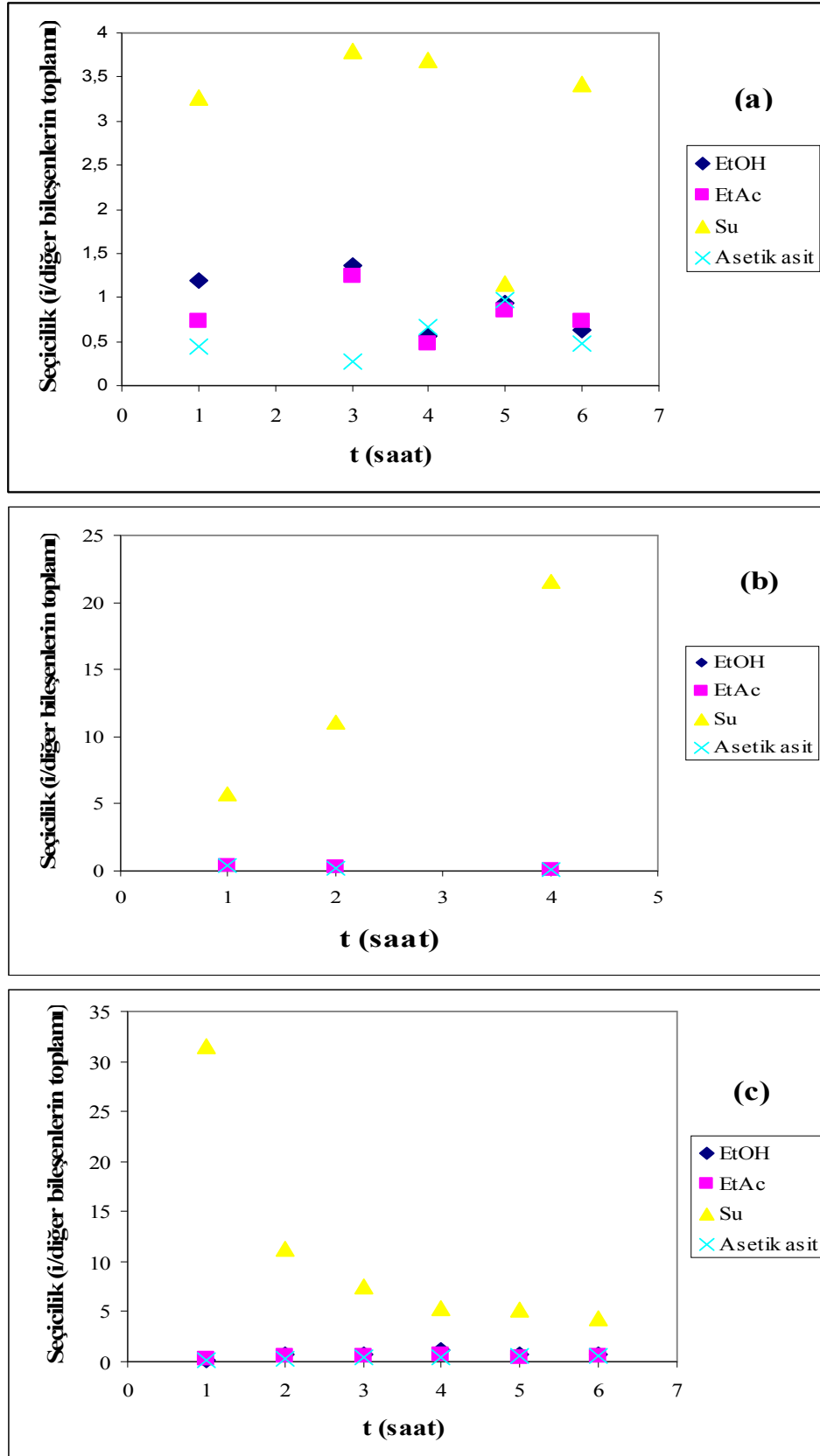
Şekil 4.15. Farklı S/V oranlarının toplam akıya etkisi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C; M=1)

4.4. Seçicilik Değerleri

4.4.1. Sıcaklığın seçicilik üzerine etkisinin incelenmesi

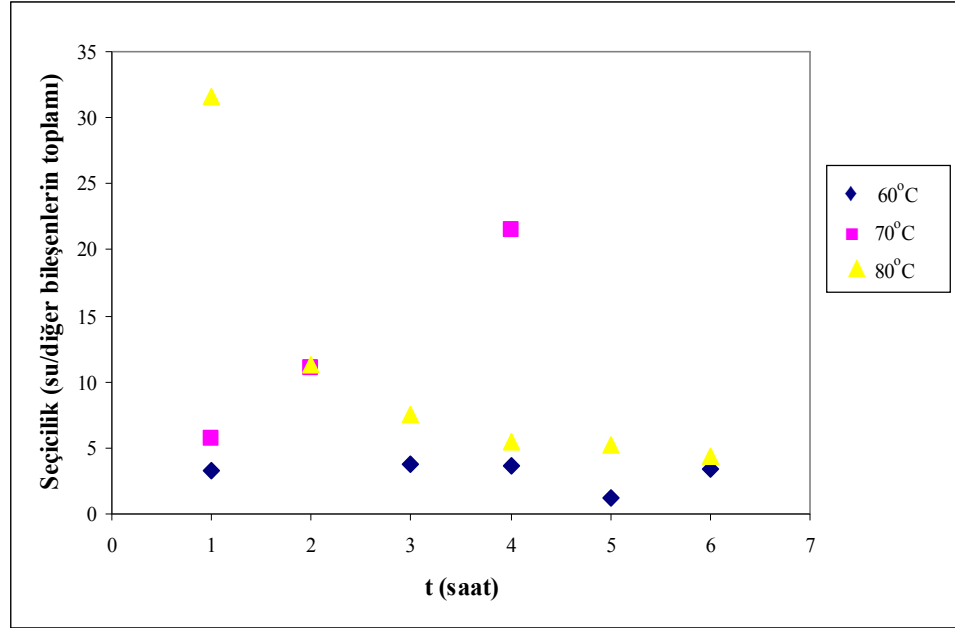
Zr(SO₄)₂.4H₂O katalizörü ile eş molar koşulda (M=1), 0,1 g katalizör ilave edilmiş katalitik kitosan membran ile 60°C, 70°C ve 80°C sıcaklıklarında pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri gerçekleştirildi. Şekil 4.16'da PVCMR'de sırasıyla 60°C, 70°C ve 80°C için elde edilen seçicilik değerlerinin zamanla değişimleri görülmektedir. Grafikte y ekseninde görülen “i” ilgili bileşeni (su, etanol, asetik asit, etil asetat) ifade etmektedir.

Kitosan membran yapısındaki hidroksil grupları nedeniyle hidrofilik bir membrandır. Bu yüzden su seçiciliği diğer bileşenlere göre her bir sıcaklık değeri için daha yüksek elde edilmiştir.



Şekil 4.16. Farklı sıcaklık değerlerinin seçicilik değerlerine etkisinin karşılaştırılması (a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C (0,1 g katalizör yüklü membran; M=1; S/V=0,07 cm⁻¹)

Şekil 4.17’de sıcaklığın su seçiciliği üzerine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklarda elde edilen su seçicilikleri (0,1 g katalizör yüklü membran; M=1; S/V=0,07 cm⁻¹)

60°C’de su seçicilik değerleri zamanla çok fazla değişim göstermemiştir.

70°C de su seçicilik zamanla artmıştır. Reaksiyon süresince dönüşümün artmasıyla birlikte su üretimi artmıştır. Dolayısıyla su üretimi arttıkça membran suyu seçmiş ve ortamdan uzaklaştırmıştır

80°C’de ise su seçiciliği zamanla azalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda polimer zincirinin hareketi artar. Serbest hacim teorisine göre; sıcaklığın artması membranın polimer zincirlerinin termal hareketliliğini artırır, membran matriksinde ekstra serbest hacim yaratır. Bu, geçen moleküllerin sorpsiyon ve difüzyon hızlarını arttırarak, besleme karışımındaki organik bileşenlerin kolay taşınımına neden olabilecektir. Diğer yandan membranın su seçiciliği azalacaktır [70].

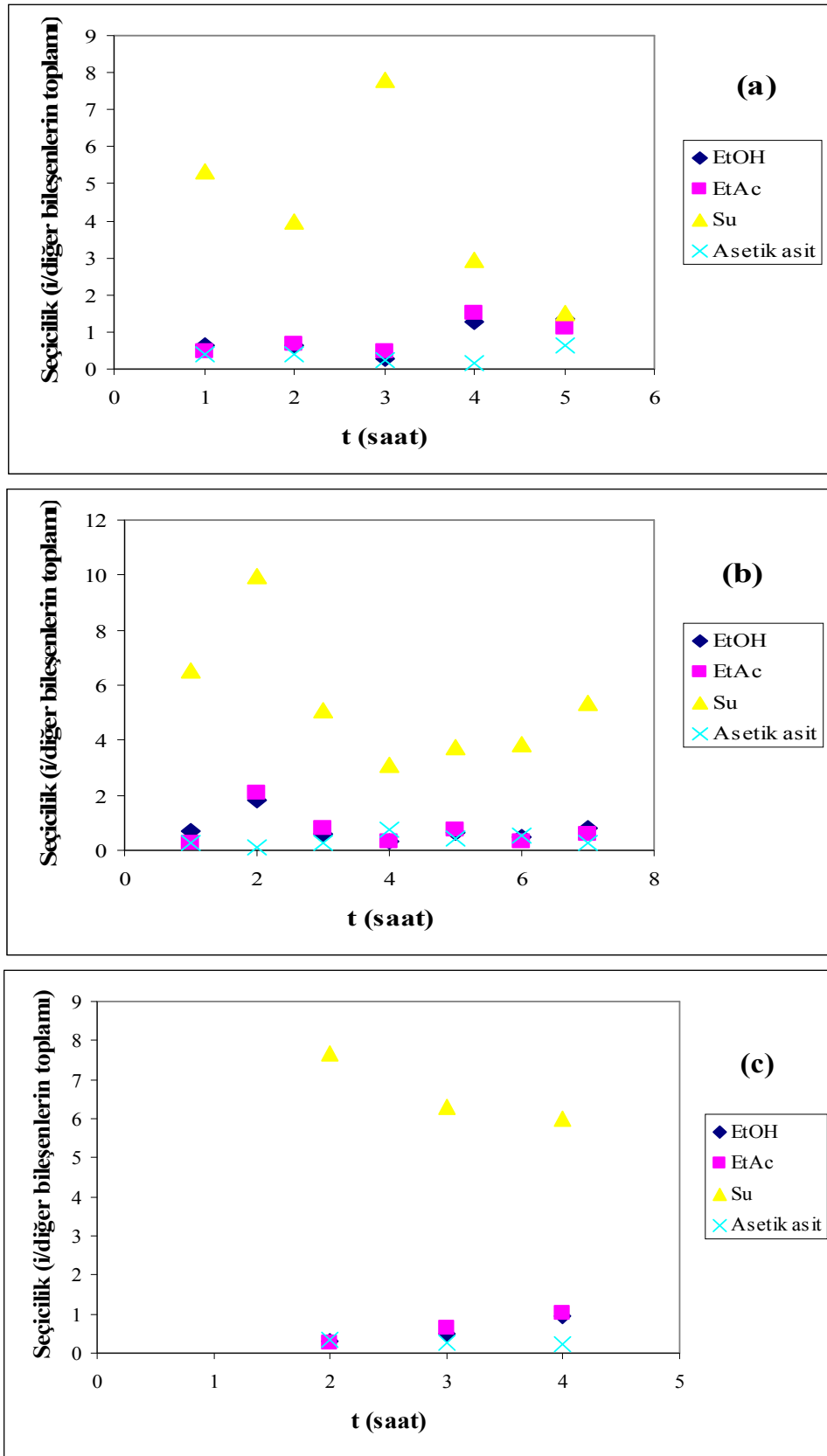
Grafikten anlaşılmaktadır ki 70°C den sonraki sıcaklıklar membranın serbest hacmini arttırmakta, dolayısıyla suyla birlikte diğer bileşenlerde membran boyunca difüze olmakta, seçicilik azalmaktadır. 70°C’de seçicilik 4 saatin sonunda 21,56 değerindedir. Bu çalışma için 70°C’nin uygun olduğu anlaşılmıştır.

4.4.2. Katalizör miktarının seçicilik üzerine etkisinin incelenmesi

Zr(SO₄)₂.4H₂O katalizörü ile eş molar koşulda (M=1), 70°C sıcaklıkta, 0,06 g, 0,08 g ve 0,1 g katalizör ilave edilerek hazırlanmış katalitik kitosan membran ile pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri gerçekleştirildi. Şekil 4.18’de PVCMR’de sırasıyla 0,06 g, 0,08 g ve 0,1 g katalizör yüklenerek hazırlanan kitosan membran ile elde edilen seçicilik değerlerinin zamanla değişimleri görülmektedir. Grafikte y ekseninde görülen “i” ilgili bileşeni (su, etanol, asetik asit, etil asetat) ifade etmektedir.

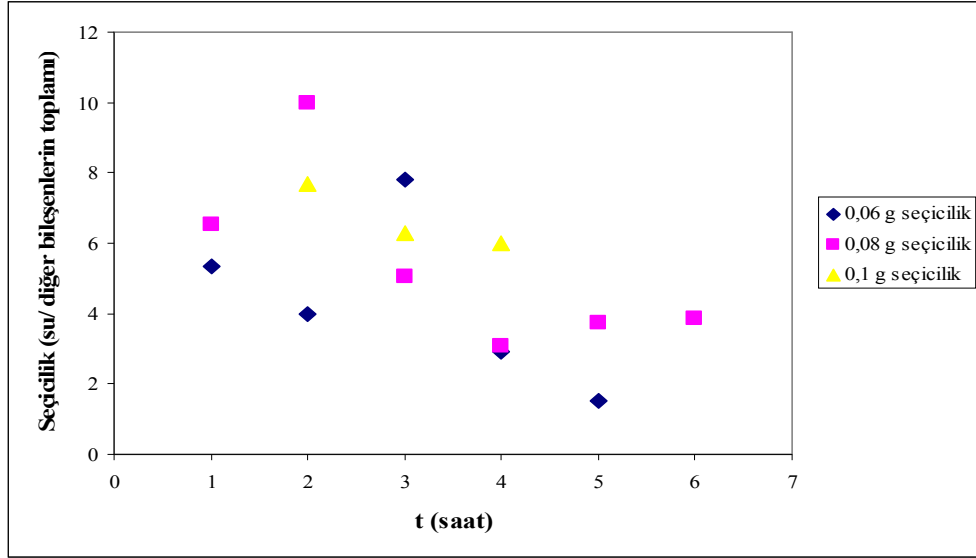
Şekil 4.18’de görüldüğü gibi hidrofilik bir membran kullanımı nedeniyle su seçiciliği en yüksek değerde elde edilmiştir. Diğer bileşenlerin seçiciliği daha düşük olmuştur. Su seçiliğinde en yüksek değer 0,1 g katalizör yüklü membranda 4 saatin sonunda 5,99 olarak elde edilmiştir.

Seçicilik değerlerinde pervaporasyon destekli esterleşme reaksiyonun son saatlerinde düşüş gözlenmesi, esterleşme hızının azalmasının bir sonucudur [72].



Şekil 4.18. Farklı katalizör miktarının seçicilik değerlerine etkisinin karşılaştırılması (a) 0,06 g (b) 0,08 g (c) 0,1 g (70°C ; $M=1$; $S/V=0,07\text{ cm}^{-1}$)

Şekil 4.19’da su seçiciliğinin katalizör miktarı ile değişimi gösterilmiştir.

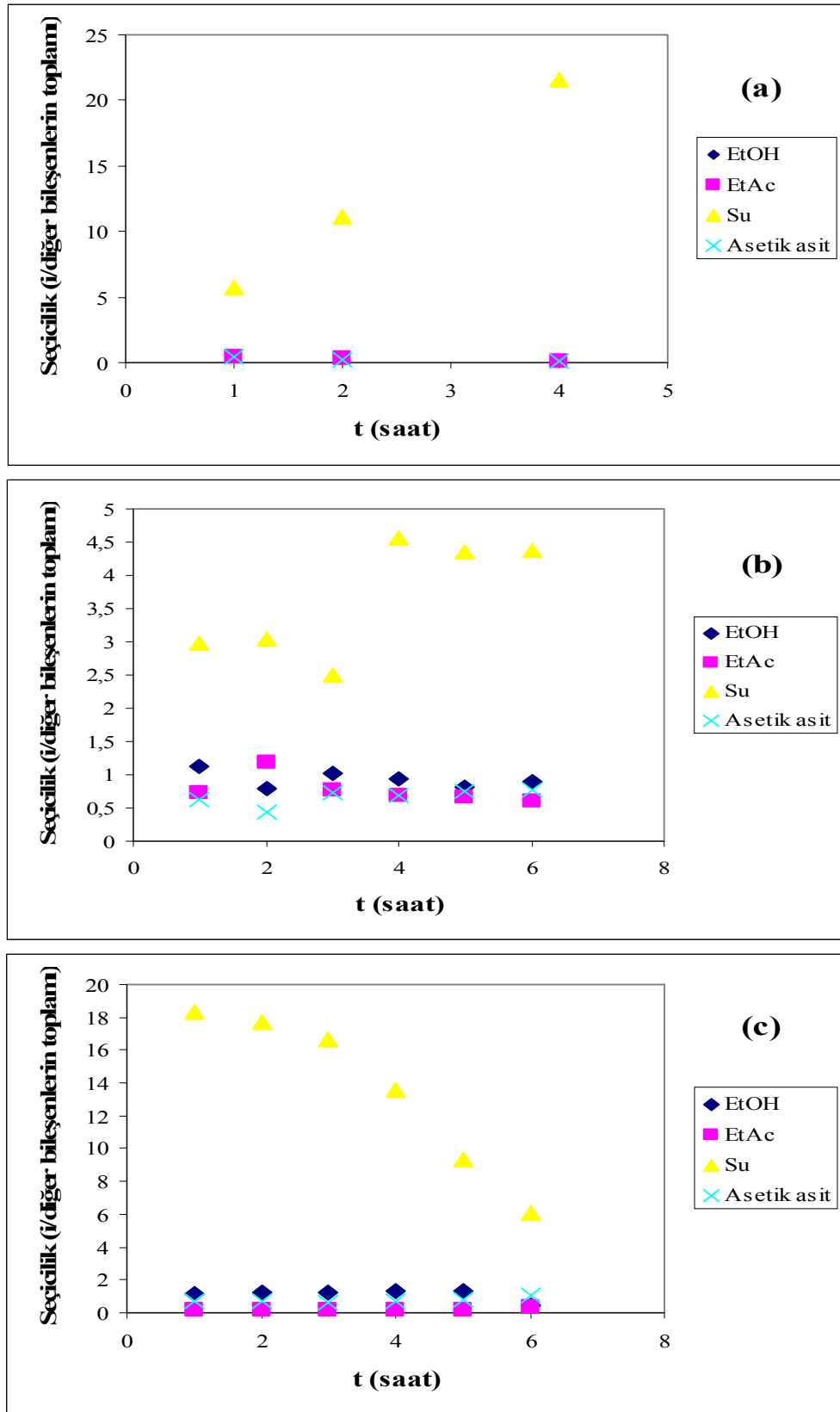


Şekil 4.19. Katalizör miktarı değişiminin su seçiciliğine etkisi (70°C; M=1; S/V=0,07 cm⁻¹)

4.4.3. Başlangıç reaktan mol oranlarının seçicilik üzerine etkisinin incelenmesi

0,1 g Zr(SO₄)₂.4H₂O katalizörü ilave edilerek hazırlanmış katalitik kitosan membran ile 70°C sıcaklıkta, farklı başlangıç reaktan mol oranlarında (alkol/asit) pervaporasyon katalitik membran reaktör deneyleri gerçekleştirildi. Şekil 4.20’de PVCMR’de sırasıyla M=1, M=1,5 ve M=2 için elde edilen akı değerlerinin reaksiyon süresiyle değişimleri görülmektedir. Grafikte y ekseninde görülen “i” ilgili bileşeni (su, etanol, asetik asit, etil asetat) ifade etmektedir.

Yapılan analizler sonucu en yüksek su seçiciliği değeri 4.saatin sonunda M=1’de 21,56 olarak elde edilmiştir. Bu çalışma için M=1 başlangıç reaktan mol oranının uygun olduğu görülmüştür.



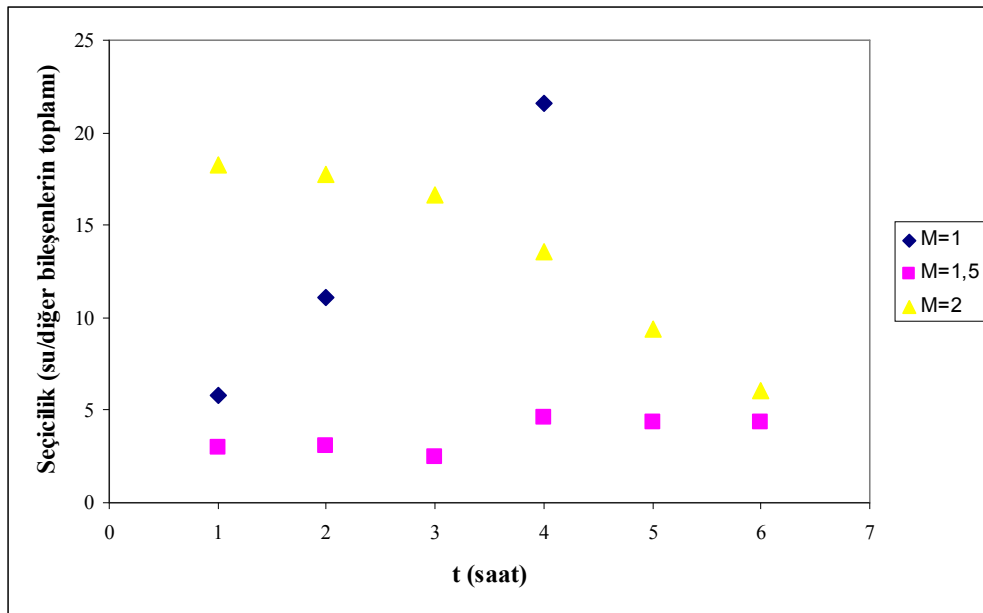
Şekil 4.20. Farklı başlangıç reaktan mol oranlarının seçicilik değerlerine etkisinin karşılaştırılması (a) M=1, (b) M=1,5, (c) M=2 (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C; S/V=0,07 cm⁻¹)

M=1 başlangıç reaktan mol oranında zamanla su seçiciliğinin arttığı görülmektedir. Bu da ortamdaki su miktarının, dönüşümün artması sebebiyle artması, suya seçici olan membranın da suyu sorplamasının bir sonucudur. Ortamdaki su miktarı arttıkça su seçiciliği de artmıştır.

M=1,5 değerinde suyun seçiciliğinde artıp azalmalar gözlenmiştir. Bu durum reaksiyonun süregelmeye başladığında, reaktanların membrandan geçme çabasının bir ölçüsüdür. Başlangıçta molce reaktanlardan birinin fazlaca olması dolayısıyla seçicilik zamanla artıp azalma gibi değişim göstermektedir.

Membranın en fazla M=2 değerinde suya seçici davrandığı görülmektedir. Ancak zamanla suyun seçiciliği azalmıştır. Bu durumda başlangıçta reaktanlardan birinin fazla beslenmesi sonucu polimerin taşıma kanallarının genişlemesi sonucu zamanla seçicilik azalmıştır.

Şekil 4.21’de su seçiciliğinin başlangıç reaktan mol oranı ile değişimi verilmiştir.

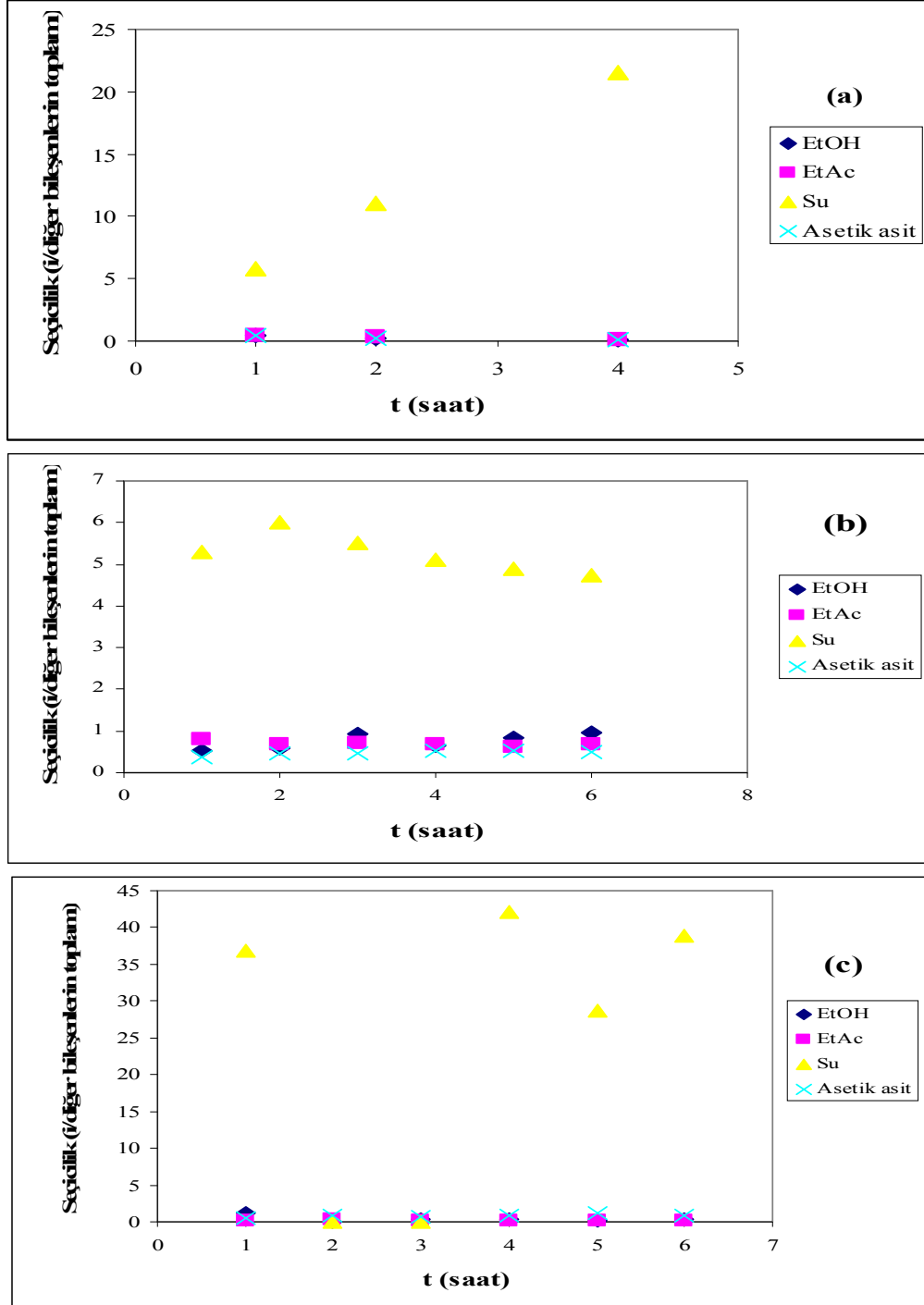


Şekil 4.21. Farklı başlangıç reaktan mol oranlarında su seçiciliğinin değişimi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C; S/V=0,07 cm⁻¹)

4.4.4. S/V oranlarının seçicilik üzerine etkisinin incelenmesi

0,1 g Zr(SO₄)₂.4H₂O katalizörü ilave edilerek hazırlanmış katalitik kitosan membran ile 70°C sıcaklıkta, M=1 molar besleme oranlarında pervaporasyon katalitik

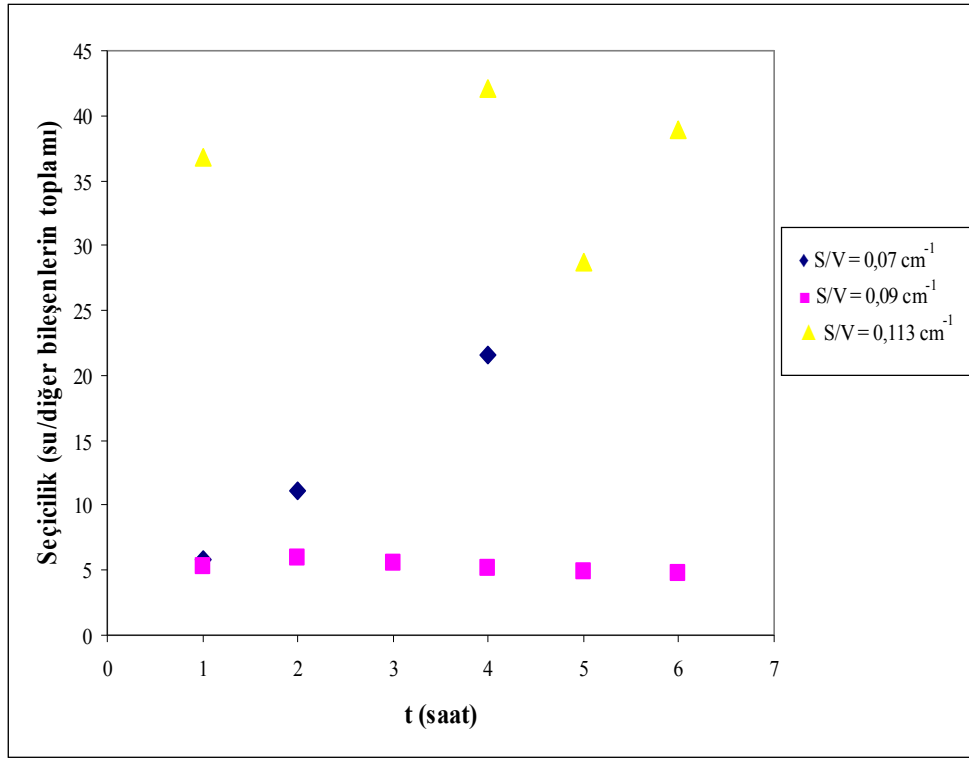
membran reaktör deneyleri gerçekleştirildi. Şekil 4.22’de PVCMR’de sırasıyla $S/V=0,070 \text{ cm}^{-1}$, $S/V=0,090 \text{ cm}^{-1}$ ve $S/V=0,113 \text{ cm}^{-1}$ için elde edilen seçicilik değerlerinin zamanla değişimleri görülmektedir. Grafikte y ekseninde görülen “i” ilgili bileşeni (su, etanol, asetik asit, etil asetat) ifade etmektedir.



Şekil 4.22. Farklı S/V oranlarının seçicilik değerlerine etkisinin karşılaştırılması (a) $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$, (b) $S/V=0,09 \text{ cm}^{-1}$, (c) $S/V=0,113 \text{ cm}^{-1}$ (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C ; $M=1$)

S/V oranının arttırılması için reaksiyon hacminin azaltılması yerine membran alanının arttırılması ile daha iyi sonuçlar elde edilebilir. En yüksek su seçiciliği, en yüksek S/V oranı $0,113 \text{ cm}^{-1}$ 'de 6 saatin sonunda 38,29 olarak elde edilmiştir.

Şekil 4.23'te suyun seçiciliğinin S/V oranı ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.23. S/V oranlarının değişiminin su seçiciliğine etkisi (0,1 g katalizör yüklü membran; 70°C ; $M=1$)

4.5. Literatür ve Deneysel Sonuçların Karşılaştırılması

Yapılan deneysel çalışma ile literatürde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen dönüşümlerin karşılaştırılması Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Dönüşüm değerlerinde literatür ile deneysel sonuçların karşılaştırılması

Reaktör Tipi	Reaksiyon	Koşullar	Membran	Katalizör	Dönüşüm	Kaynak
Kesikli Reaktör	Etanol-Asetik asit	M=1, 60°C	-	Amberlist 15	%50	[73]
Kesikli Reaktör	Etanol-Asetik asit	M=1, 65°C	-	İyon değiştirici Reçine Purolite CT179	%50	[74]
Kesikli Reaktör	Etanol-Asetik asit	M=1, 80°C	-	Amberlist 15	%60	[75]
Kesikli Reaktör	Etanol-Asetik asit	M=1; 80°C; t=6 saat	-	Zr(SO₄)₂.4H₂O	%41	Bu çalışma
PVCMR	Asetik Asit-Bütanol	M=1; 75°C; t=7 saat	Seramik silika membran (kompozit)	Zeolit	%73	[50]
PVCMR	Asetik Asit-Bütanol	M=1; 75°C; t=12 saat	Seramik-PVA (kompozit)	Amberlist-15	%45	[15]
PVCMR	Asetik Asit- n-bütanol	M=1,5; 70°C; t=8 saat	PVA (kompozit)	Zr(SO ₄) ₂ .4H ₂ O	%80	[46]
PVCMR	Asetik asit-Etanol	M=1,5; 70°C; t=6 saat	Kitosan (kompozit)	Zr(SO₄)₂.4H₂O	%80	Bu çalışma
PVCMR	Asetik Asit-İzoamilik alkol	M=1; 80°C; t=6 saat	PVA (kompozit)	Sülfonik Asit	%80	[54]
PVCMR	Asetik asit-Etanol	M=1; 80°C; t=6 saat	Kitosan (kompozit)	Zr(SO₄)₂.4H₂O	%98	Bu çalışma

Yapılan literatür araştırmaları sonucu pervaporasyon katalitik membran reaktörde elde edilen dönüşüm değerleri en yüksek olarak %80 olarak elde edilirken; yaptığımız çalışmada %98 dönüşümlere ulaşılmıştır. Zhu ve Chen’in yaptığı çalışmada (1998) başlangıç reaktan mol oranı 1,5 iken, 70°C’de 8 saatin sonunda

asetik asit ile n-bütanolün esterleşme reaksiyonunda $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ kaplı PVA katalitik membranla %80 dönüşüm elde edilirken; çalışmamızda asetik asit ile etanol $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ kaplı kitosan membran ile aynı koşullar altında reaksiyon sokulmuş ve 6 saatin sonunda %80 dönüşüm elde edilmiştir. Daha kısa sürede aynı dönüşüm değerine ulaşıldığı görülmüştür. Castanheiroa ve diğerlerinin (2006) yaptığı çalışmada ise asetik asit ile izoamilik alkol sülfonik asit ile katalizör özelliği kazandırılmış katalitik membranda reaksiyona sokulmuştur. Başlangıç reaktan oranı 1 ve 80°C çalışma koşullarında 6 saatin sonunda %80 dönüşüm elde edilmiştir. Bu çalışmada ise aynı koşullar altında asetik asit ile etanolün $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ kaplı kitosan membranda gerçekleşen reaksiyonunda 6 saatte %98 dönüşüm elde edilmiştir.

Tablo 4.3'te su akısı ve seçicilik değerlerinin literatür ile karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 4.3. Su akısı ve seçicilik değerlerinde literatür ile deneysel sonuçların karşılaştırılması

Reaktör Tipi	Reaksiyon	Koşullar	Membran	Katalizör	Su akısı ve seçicilik	Kaynak
PVMR	Asetik asit- Etanol	90°C; t=6 saat	Hidroksi sodalit (saf membran)	Amberlist 15	0,3 kg/m ² .h	[25]
PVMR	Asetik asit- Etanol	90°C; t=5 saat	PVA (saf membran)	H ₂ SO ₄	1,5 kg/m ² .h	[3]
PVCMR	Asetik Asit- n- bütanol	90°C; M=1,5; t=6 saat	PVA (kompozit)	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	0,7 kg/m ² .h $\alpha_{su/asetik\ asit}:9$	[46]
PVCMR	Asetik asit-Etanol	80°C; M=1; t=6 saat	Kitosan (kompozit)	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1,06 kg/m².h $\alpha_{su/diğer}$ bileşenler:4,38	Bu çalışma

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında etil alkol ile asetik asitin etil asetat ve su oluşturmak üzere girdiği esterleşme reaksiyonu farklı çalışma şartları altında pervaporasyon katalitik membran reaktörde ve kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Böylece PVCMR'nin dönüşümü arttırmadaki etkisi gözlemlenmiştir.

Literatürde PVMR ile etil asetat üretimi ile ilgili uygulama varken PVCMR ile etil asetat üretimi ile ilgili uygulama yoktur.

Reaksiyon kinetiğini ve pervaporasyon performansını etkileyen faktörler olan sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranları, katalizör miktarı ve membran alanının reaksiyon hacmine oranı incelenmiştir.

Çalışmada laboratuarda hazırlanan katalitik membran kullanılmıştır. İyi hidrofilik ve yüksek seçicilik özelliğine sahip olmasından dolayı biyobozunur polimer kitosan membran yapımında kullanılmıştır. Ayırıcı ve katalitik tabakanın aynı malzemeden yapıldığı kitosan katalitik membran uygulaması literatürde yoktur. Çoğunlukla ticari membranla katalitik membran uygulaması yapılmıştır. Membran çözeltiden döküm tekniği ile hazırlanmış, ayırıcı tabakayı katalitik tabakaya bağlamak için herhangi bir bağlayıcı ajan kullanılmamıştır.

Katalizör olarak $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ kullanılmıştır. Kitosan membranın yapısını bozmaması, çevreci heterojen katalizör olması dolayısıyla tercih edilmiştir. Katalitik membran kullanılması katalizörün tekrar tekrar kullanılmasını sağlamıştır. Böylece daha ekonomik çalışılmıştır. Membranın yapısını bozmayacak uygun katalizör miktarının belirlenmesi için uzunca bir süre çalışılmıştır. 0,1 g'dan fazla yükleme yapmanın membranın yapısal olarak bozunmasına sebep olduğu görülmüştür. Böylece 0,06 g; 0,08 g ve 0,1 g katalizör yüklemeli membranlar hazırlanmıştır.

Pervaporasyon katalitik membran reaktörün dönüşümü arttırmadaki etkinliğini görmek için esterleşme reaksiyonu aynı şartlarda, aynı sürede kesikli reaktörde de

gerçekleştirilmiştir. PVCMR’de ürünlerden birinin uzaklaştırılmasıyla dengenin ürünler yönüne kayması sonucu daha yüksek dönüşüm elde edildiği gözlenmiştir. PVCMR’nin hem dönüşümü arttırmada hem de dengeye ulaşma süresini kısaltmada etkili olduğu görülmüştür.

Reaksiyon sıcaklıkları olarak 60°C-70°C-80°C seçilmiştir. Sıcaklığın reaksiyon kinetiği ve pervaporasyon performansını etkilediği görülmüştür. Sıcaklığın artması ile dönüşümün arttığı görülmüştür. Pervaporasyon toplam akısı da polimer zincirlerinin termal hareketliliğinin artması ile artmıştır. Kitosanın hidrofilik bir membran olmasından dolayı suyun seçiciliği diğer bileşenlere göre en yüksek değerdedir. Asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonu için diğer değişkenler incelenirken 70°C sıcaklıkta çalışılmıştır. Pervaporasyon membran reaktörün ekonomik bir proses olması dolayısıyla tercih edilen sıcaklığın maliyet açısından etkisi de göz önünde bulundurulmalıdır. Hem enerji tasarrufu bakımından hem de esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen dönüşümler göz önünde bulundurularak 70°C sıcaklığın uygun olduğuna karar verilmiştir.

Başlangıç reaktan mol oranının (etanol/asetik asit) artmasının dönüşümü arttırdığı görülmüştür. Denge reaksiyonlarında dönüşümü arttırmanın bir yolu da reaktanlardan birinin fazla miktarda kullanılmasıdır. Hem reaktan miktarının fazla olması hem de pervaporasyon ile ürünlerden birinin giderilmesi dönüşümü arttırmıştır. Başlangıç reaktan mol oranı arttıkça toplam akı değerinin arttığı görülmüştür. Dönüşümün artmasıyla ortamdaki su konsantrasyonu artmış dolayısıyla membrandan suyun giderimi hızlanmış, bu durum da su akısının artmasıyla sonuçlanmıştır. Seçicilik değerlerine bakıldığında ise kitosanın hidrofilik bir membran olması sebebiyle en yüksek seçicilik su için elde edilmiştir. Uygun olan başlangıç reaktan mol oranının M=1 olduğuna karar verilmiştir. Çünkü M oranının arttırılması Le Chatelier prensibine göre dengenin ürünler yönüne kaymasını sağlayacaktır. Oysa bu çalışmada pervaporasyon ile ürünlerden birinin ortamdan uzaklaştırılmasıyla dengenin ürünler yönüne kayması ile dönüşümün arttırılması amaçlanmıştır. PVCMR’nin etkinliğini ortaya koymak için M=1’de çalışılması uygun görülmüştür.

Katalizör miktarı reaksiyon için bir diğer önemli faktördür. Katalizör miktarının artması reaktanların aktif bölgelere ulaşma olasılığını arttıracak böylece dönüşüm artmış olacaktır. Dönüşümün artması ürün miktarını arttırmış, bu da toplam akının artmasını sağlamıştır. Hidrofilik bir membran kullanımı nedeniyle su seçiciliği en yüksek değerde elde edilmiştir. Diğer bileşenlerin seçiciliği daha düşük olmuştur. Bu çalışmada katalizör miktarı olarak 0,1 g tercih edilmiştir. Bunun nedeni katalizörün katalitik membranda daha yoğun olmasıdır.

Pervaporasyon performansını etkileyen S/V oranı reaksiyon hacmi değiştirilerek incelenmiştir. S/V oranını arttırmak için reaksiyon hacmi azaltılmıştır. Hacmin azaltılması ile gerçekleştirilen deneylerde S/V değerlerinin değişmesiyle dönüşüm değerlerinde kararsızlık gözlenmiştir. S/V oranının membran alanı artırılarak değiştirilmesinin uygun olduğu düşünülmektedir. Membran alanı büyüyünce membranın seçici olduğu bileşenin ortamdan giderimi artacak, böylece dönüşüm değerleri artış gösterecektir. Toplam akı değeri S/V oranının artması ile artış göstermiştir. Kitosanın hidrofilik bir membran olması nedeniyle su seçiciliği de diğer bileşenlere göre yüksek elde edilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar göz önünde bulundurularak S/V oranı olarak 0,07 cm⁻¹ tercih edilmiştir.

Seçicilik değerlerine genel olarak bakıldığında kitosanın hidrofilik yapısından dolayı suyun seçiciliğinin yüksek olduğu görülmektedir. Seçicilik değerlerindeki artıp azalmalar ortamda bulunan bileşenlerin miktarına bağlı olarak değişim gösterdiği şeklinde yorumlanabilir. Eğer ortamda fazla miktarda su yoksa; suyun polaritesine en yakın olan ya da membran ile etkileşim parametresi sudan sonra en yakın olan diğer bileşenler membrandan geçerek su seçiciliğini düşürebilirler.

Membran kalınlığı pervaporasyon performansını etkileyen önemli bir faktördür. Hazırlanan katalitik kompozit kitosan membranın kalınlığı 100 µm'dir. Seçici tabakanın kalınlığı 60 µm, katalitik tabakanın kalınlığı 40 µm'dir. Reaktanların membran boyunca daha kolay difüze olması ve katalizöre ulaşması için katalitik tabakanın daha ince olması önemlidir.

Yapılan bu tez çalışması literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında daha kısa sürede yüksek dönüşümler elde edildiği görülmüştür. Aynı çalışma koşullarında gerçekleşen farklı esterleşme reaksiyonlarında elde edilen dönüşümlerle

karşılaştırılma yapıldığında ise aynı sürede daha yüksek dönüşümler elde edildiği gözlemlenmiştir.

Asetik asit ile etanolün esterleşme reaksiyonunda yapılan deneyler sonucu en ideal çalışma şartları 70°C sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranı 1, katalizör miktarı 0,1 g, $S/V=0,07 \text{ cm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda dönüşüm %85, toplam akı 0,1106 g/cm².h, seçicilik ise 21 olarak elde edilmiştir.

Sıcaklık, başlangıç reaktan mol oranı, katalizör miktarı artışının dönüşümü arttırdığı, PVCMR'nin KR'ye göre dönüşümü arttırmada daha etkin olduğu görülmüştür. PVCMR ile katalitik membran hazırlanarak, katalizörün tekrar tekrar kullanımı sağlanmıştır. Bu da maliyet açısından önemli bir tasarruf olmuştur. Ayrıca kitosan membran ile yüksek akılar elde edilebileceği de görülmüştür. PVCMR'nin geleneksel proseslere alternatif olarak hem enerji tasarrufu sağlaması hem de çevreci bir teknoloji olması sebebiyle kullanılabilirliğinin arttırılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ünlü D., Hilmioğlu N., Kitosan membranin etil asetat/su karışımları için pervaporasyon performansının incelenmesi, *10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İstanbul, 3-6 Eylül 2012.
- [2] 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.
- [3] Das S., Banthia A. K., Adhikari B., Improved conversion to ethyl acetate through removal of water of esterification by membrane pervaporation, *Indian Journal of Chemical Technology*, 2007, **14**, 552-559.
- [4] Ghazali M., Nawawi M., Huang R. Y. M., Pervaporation dehydration of isopropanol with chitosan membranes, *Journal of Membrane Science*, 1997, **124**, 53-62.
- [5] Chen J. H., Liu Q. L., Zhang X. H., Zhang Q. G., Pervaporation and characterization of chitosan membranes cross-linked by 3-aminopropyltriethoxysilane, *Journal of Membrane Science*, 2007, **292**, 125–132.
- [6] Devia D. A., Smitha B., Sridhar S., Aminabhavia T. M., Pervaporation separation of isopropanol/water mixtures through crosslinked chitosan membranes, *Journal of Membrane Science*, 2005, **262**, 91-99.
- [7] Brüscke 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10]Feng X., Huang R. Y. M., Liquid separation by membrane pervaporation: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, **36**, 1048-1066.
- [11]Solak E. K., Dimetilformamit/su karışımlarının sodyum aljinat, sodyum aljinat/poli (vinil pirolidon) ve (N–vinil–2–pirolidon)–aşı-(sodyum aljinat) membranlar kullanılarak ayrılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005, 196408.

- [12]Doğan H., Zeolit katkılı polimerik membranların pervaporasyon uygulamaları, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007, 232651.
- [13]Pangarkar V. G., Pal S., Editors: Pabby A. K., Rizvi S. S. H., Sastre A. M., Pervaporation: theory, practice, and applications in the chemical and allied industries, *Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, United States of America, 108-109, 2009.
- [14]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.
- [15]Peters T. A., Catalytic pervaporation membranes for close integration of reaction and separation, Phd Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2006.
- [16]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.
- [17]Shabana H. I., Hydrolysis of ethyl acetate:a pervaporation study, *European Polymer Journal*, 1998, **34**, 955–973.
- [18]Ozdemir S. S., Buonomenna M. G., Driolib E., Catalytic polymeric membranes: Preparation and application, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **307**, 167–183.
- [19]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.
- [20]Baker R. W., *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Membrane Technology on Research Inc., California, 2004.
- [21]Afyon M. O., Dehidrojenasyon reaksiyonunun yürütüldüğü membran reaktör uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008, 233910.
- [22]Julbe A., Farrusseng D., Guizard C., Porous ceramic membranes for catalytic reactors overview and new ideas, *Journal of Membrane Science*, 2001, **181**, 3-20.
- [23]Parulekar S. J., Analysis of pervaporation-aided esterification of organic acids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, 8490-8504.
- [24]Sanz M. T., Gmehling J., Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation Part I: Kinetics and pervaporation studies, *Chemical Engineering Journal* 2006, **123**, 1–8.

- [25] 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.
- [26] Wasewar K., Patidar S., Agarwal V. K., Esterification of lactic acid with ethanol in a pervaporation reactor: modeling and performance study, *Desalination*, 2009, **243**, 305–313.
- [27] Peters T., Benes N. E., Keurentjes J. T. F., Zeolite coated ceramic pervaporation membranes pervaporation-esterification coupling and reactor evaluation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**, 9490-9496.
- [28] Assabumrungrata S., Phongpatthanapanicha J., Prasertthadama P., Tagawab T., Gotob S., Theoretical study on the synthesis of methyl acetate from methanol and acetic acid in pervaporation membrane reactors: effect of continuous-flow modes, *Chemical Engineering Journal*, 2003, **95**, 57–65.
- [29] Zeng Z., Cui L., Xue W., Chen J., Che Y., Recent developments on the mechanism and kinetics of esterification reaction promoted by various catalysts, Intech, <http://cdn.intechopen.com/pdfs/29721/>, (Ziyaret tarihi: 10 Nisan 2012).
- [30] 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.
- [31] Dönmez M., Lithokolik asitlerin esterleşme reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 2009, 245437.
- [32] Nunes S. P., Peinemann K. V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, 2nd ed., Wiley, Germany, 2006.
- [33] 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.
- [34] Otera J., Nishikido J., *Esterification Methods, Reactions, and Applications*, 2nd ed., Wiley, Germany, 2010.
- [35] <http://www.tbkbiodiesel.com/extracting-oil-with-ethyl-acetate.htm>, (Ziyaret tarihi: 20 Eylül 2012).
- [36] 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.
- [37] Dutia P., Ethyl acetate: a techno commercial profile, Chemical Weekly, http://www.chemicalweekly.com/Profiles/Ethyl_Acetate.pdf, (Ziyaret tarihi: 25 Eylül 2012).

- [38] Chapman P. D., Oliveira T., Livingston A. G., Lia K., Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2008, **318**, 5-37.
- [39] Fung A. L., A study on the characteristics of chitosan as an immobilization matrix for biosensors, Master Thesis, University Sains Malaysia, 2007.
- [40] Jiménez M. D., Toral F. A., Fornué E. D., Antifungal protection and sizing of paper with chitosan salts and cellulose ethers. Part 1, Physical effects, *Journal of the American Institute for Conservation*, 2002, **41**, 243-254.
- [41] Dutta P. K., Dutta J., Tripathi V. S., Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2004, **63**, 20-31.
- [42] Kwang-Je K., Sang-Hee P., Won-Wook S., Sang-Jin M., Pervaporation separation of aqueous organic mixtures through sulfated zirconia-poly(vinyl alcohol) membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **79**, 1450-1455.
- [43] Juana J. C., Zhanga J., Jianga Y., Caoa W., Yarmob M. A., The zirconium sulfate microcrystal structure in relation to their activity in the esterification, *Journal of Molecular Catalysis A*, 2007, **272**, 91-95.
- [44] Juana J. C., Zhang J., Yarmo M. A., Efficient Esterification of Fatty Acids with Alcohols Catalyzed by $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Under Solvent-Free Condition, *Catalysis Letters*, 2008, **126**, 319-324.
- [45] Peters T. A., Benes N. E., Keurentjes J. T. F., Preparation of amberlyst coated pervaporation membranes and their application in the esterification of acetic acid and butanol, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **317**, 113-119.
- [46] 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.
- [47] David M. O., Nguyen Q. T., Néel J., Pervaporation membranes endowed with catalytic properties, based on polymer blends, *Journal of Membrane Science*, 1992, **73**, 129-141.
- [48] Bagnell L., Cavellb K., Hodges A. M., Maua W. H., Sena A. J., The use of catalytically active pervaporation membranes in esterification reactions to simultaneously increase product yield, membrane permselectivity and flux, *Journal of Membrane Science*, 1993, **85**, 291-299.
- [49] Adoor S. G., Manjeshwar L. S., Bhat S. D., Aminabhavi T. M., Aluminum-rich zeolite beta incorporated sodium alginate mixed matrix membranes for pervaporation dehydration and esterification of ethanol and acetic acid, *Journal of Membrane Science*, 2008, **318**, 233-246.

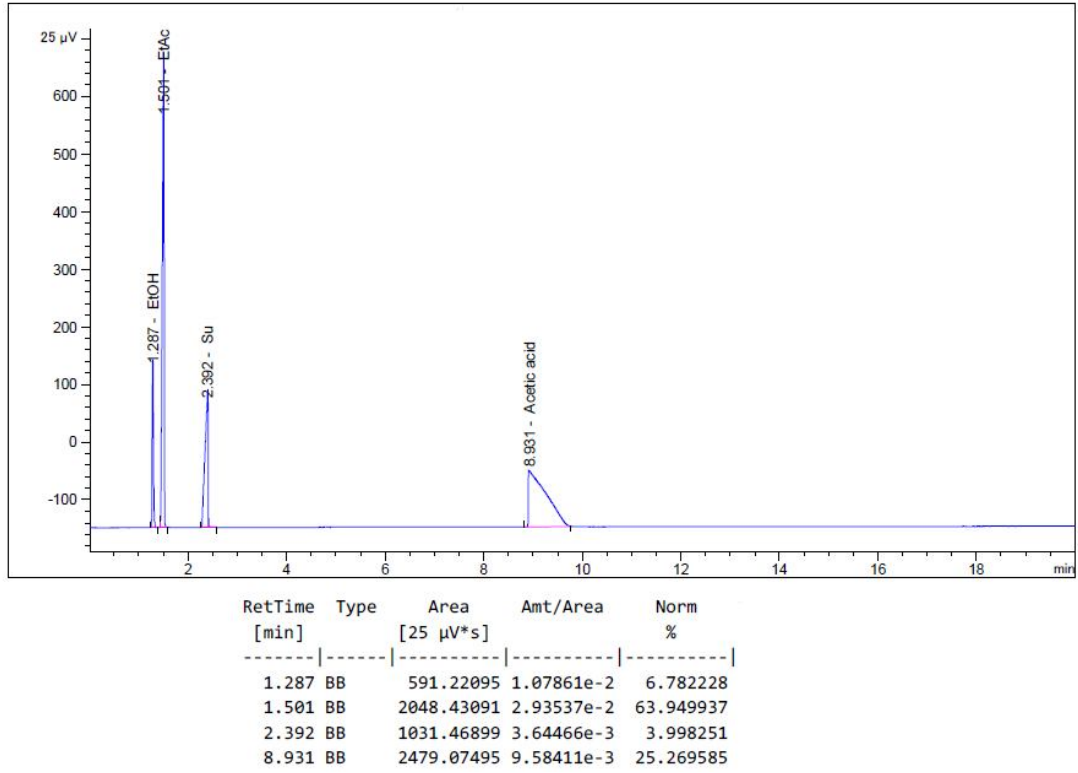
- [50] Peters T. A., Tuina J. A., Houssina C., Vorstmana M. A. G., Benesa N. E., Vroonb Z. A. E. P., Holmen A., Keurentjes J. T. F., Preparation of zeolite-coated pervaporation membranes for the integration of reaction and separation, *Catalysis Today*, 2005, **104**, 288–295.
- [51] Bengtson G., Panekb D., Fritsch D., Hydrogenation of acetophenone in a pervaporative catalytic membrane reactor with online mass spectrometric monitoring, *Journal of Membrane Science*, 2007, **293**, 29–35.
- [52] Liu Q. L., Li Q. B., Membrane of PVA coated on porous catalytic ceramic disks supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, *Journal of Membrane Science*, 2002, **202**, 89–95.
- [53] Bengtson G., Oehring M., Fritsch D., Improved dense catalytically active polymer membranes of different configuration to separate and react organics simultaneously by pervaporation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004, **43**, 1159–1170.
- [54] Castanheiroa J. E., Ramosa A. M., Fonsecaa, I. M., Vital J., Esterification of acetic acid by isoamyl alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups, *Applied Catalysis A: General*, 2006, **311**, 17–23.
- [55] Hasanoğlu A., Salt Y., Keleşer S., Dinçer S., The esterification of acetic acid with ethanol in a pervaporation membrane reactor, *Desalination*, 2009, **245**, 662–669.
- [56] Maa J., Zhangb M., Lua L., Yina X., Chena J., Jianga Z., Intensifying esterification reaction between lactic acid and ethanol by pervaporation dehydration using chitosan–TEOS hybrid membranes, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **155**, 800–809.
- [57] Park B., Tsotsis T. T., Models and experiments with pervaporation membrane reactors integrated with an adsorbent system, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004, **43**, 1171–1180.
- [58] Assabumrungrata S., Phongpatthanapanicha J., Prasertthadama P., Tagawab T., Gotob S., Theoretical study on the synthesis of methyl acetate from methanol and acetic acid in pervaporation membrane reactors: effect of continuous-flow modes, *Chemical Engineering Journal*, 2003, **95**, 57–65.
- [59] Zou Y., Tong Z., Liu K., Feng X., Modeling of esterification in a batch reactor coupled with pervaporation for production of n-butyl acetate, *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, **31**, 999–1005.
- [60] Won W., Feng X., Lawless D., Separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixtures by pervaporation using crosslinked chitosan membranes, *Separation and Purification Technology*, 2003, **31**, 129–140.
- [61] Cui Z., Xiang Y., Si J., Yang M., Zhang Q., Zhang T., Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes, *Carbohydrate Polymers*, 2008, **73**, 111–116.

- [62] Nam S. Y., Lee Y. M., Pervaporation separation of methanol/methyl t-butyl ether through chitosan composite membrane modified with surfactants, *Journal of Membrane Science*, 1998, **157**, 63-71.
- [63] Guibal E., Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review, *Progress in Polymer Science*, 2005, **30**, 71-109.
- [64] Guibal E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Separation and Purification Technology*, 2004, **38**, 43-74.
- [65] Mulder M. H. V., Thermodynamic principles of pervaporation, Editors: Huang R. Y. M., *Pervaporation Membrane Separation Processes*, 1st ed., Elsevier, Netherland, 225-250, 1991.
- [66] Liu Q. L., Chen H. F., Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ coupled pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2002, **196**, 171-178.
- [67] Acartürk F., Reaksiyon Kinetiği ve Stabilité, Türk Eczacıları Birliği Akademisi, <http://www.ekutuphane.teb.org.tr/pdf/tebakademi/modernfarmasotk/12.pdf>, (Ziyaret tarihi: 23 Temmuz 2012).
- [68] Delgado P., Sanz M. T., Beltrán S., Núñez L. A., Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**, 693-700.
- [69] Çimenler Ü., Butil propiyonat eldesine yönelik esterleşme reaksiyonunun amberlite IR-120 katalizörü varlığında pervaporasyon membran reaktörde incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 296996.
- [70] Veerapur S. K., Gudasi K. B., Sairam M., Shenoy R. V., Netaji M., Raju K. V. S. N., Sreedhar B., Aminabhavi T. M., Novel sodium alginate composite membranes prepared by incorporating cobalt (III) complex particles used in pervaporation separation of water-acetic acid mixtures at different temperatures, *Journal of Materials Science*, 2007, **42**, 4406-4417.
- [71] Sadek P., Solvent Miscibility and Viscosity Chart, The HPLC Solvent Guide, <http://www.perfinity.com/downloads/Solvent%20Miscibility%20and%20Polarity%20Chart.pdf>, (Ziyaret tarihi: 28 Aralık 2012).
- [72] Liu Q., Zhangb Z., Chen H., Study on the coupling of esterification with pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2001, **182**, 173-181.
- [73] Helminen J., Leppamaki M., Paatero E., Minkinen P., Monitoring the kinetics of the ion-exchange resin catalysed esterification of acetic acid with ethanol using near infrared spectroscopy with partial least squares (PLS) model, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1998, **44**, 341-352.

- [74] Hangx G., Kwant G., Maessen H., Markusse P., Urseanu I., Reaction kinetics of the esterification of ethanol and acetic acid towards ethyl acetate, *Intelligent Column Internals for Reactive Separations*, 2001, **22**, 2-5.
- [75] Kırbaşlar Ş. İ., Baykal Z. B., Dramur U., Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidic ion-exchange resin, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 2001, **25**, 569-577.
- [76] Krupiczka R., Koszorz Z., Activity-based model of the hybrid process of an esterification reaction coupled with pervaporation, *Separation and Purification Technology*, 1999, **16**, 55-59.

EKLER

Ek-A



Şekil A.1. Etil asetat, etanol, asetik asit ve su içeren reaksiyon karışımından alınan bir örneğin GC spektrumu (60°C; M=1; 0,1 g katalizör; S/V=0,07 cm⁻¹)

Ek-B

Microsoft Excel - akı hesabı

DosyaDüzenGörünümEkleBiçimAraçlarVeriPencereYardım

Office Live'a gitAçKaydet

F12 =E3*13

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	70°C, M=2, 0,1 gr katalizör PVC MR												
2	Geçen akım değerleri		Akı değerleri (g/cm ² .h)			zaman	%EtOH	%EtAC	%Su	%AsAc			
3	1.saat	0,07 g			0,00248		1.saat	2,95111	16,7011	53,7142	26,6336		
4	2.saat	6,07 g			0,21479		2.saat	3,11049	17,6604	52,1281	27,101		
5	3.saat	4,5 g			0,15924		3.saat	3,24802	15,3606	54,2981	27,0933		
6	4.saat	8,69 g			0,3075		4.saat	3,74583	17,3401	51,5442	27,3699		
7	5.saat	10,68 g			0,37792		5.saat	3,66908	18,5486	47,1681	30,6142		
8	6.saat	11,68 g			0,41331		6.saat	1,21179	24,3011	36,4866	38,0005		
9													
10	Kısmi akı değerleri (g/cm ² .h)												
11			zaman		EtOH	EtAC	Su	AsAc					
12			1.saat		0,00731	0,04137	0,13305	0,06597					
13			2.saat		0,66811	3,79329	11,1967	5,82106					
14			3.saat		0,5172	2,44595	8,64619	4,31422					
15			4.saat		1,15185	5,33211	15,8499	8,41628					
16			5.saat		1,38662	7,00987	17,8257	11,5697					
17			6.saat		0,50084	10,0438	15,0801	15,7058					
18													

Şekil B.1. Excel’de yapılan akı hesaplama örneği (T=70°C; M=2; 0,1 g katalizör)

Microsoft Excel - Kitap3												
Dosya Düzen Görünüm Ekle Biçim Araçlar Veri Pencere Yardım												
Office Live'a git Aç Kaydet												
D14				=(B4/(C4+D4+E4))/(G4/(H4+I4+J4))								
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
1	70°C, M=1,5, 0,1 gr katalizör PVC MR											
2	Kapanlardaki bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri						Reaksiyon karışımındaki bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri					
3	%EtOH	%EtAC	%Su	%AsAc		%EtOH	%EtAC	%Su	%AsAc			
4	1. saat	2,62926	37,1923	31,6866	28,4919	2,334893	45,16744	13,45129	39,04637			
5	2. saat	2,38021	37,823	28,6462	31,1506	2,977434	33,95782	11,63286	51,43189			
6	3. saat	2,48021	40,5571	25,1461	31,8165	2,436908	46,76237	11,8421	38,95862			
7	4. saat	2,46761	39,0646	24,6538	33,8141	2,608061	48,43513	6,685646	42,27116			
8	5. saat	2,60554	40,0512	24,3105	33,0328	3,168104	50,14447	6,874461	39,81296			
9	6. saat	2,56706	35,1744	25,8705	36,3881	2,8786	47,25087	7,401997	42,46854			
10												
11												
12			Seçicilik değerleri									
13		zaman	EtOH	EtAC	Su	AsAc						
14		1. saat	1,12948	0,71887	2,98446	0,62199						
15		2. saat	0,79453	1,18307	3,04967	0,42725						
16		3. saat	1,01822	0,77677	2,50086	0,73113						
17		4. saat	0,94479	0,68251	4,56696	0,69772						
18		5. saat	0,81768	0,66424	4,35098	0,7457						
19		6. saat	0,88892	0,60574	4,36583	0,77492						
20												

Şekil B.2. Excel’de yapılan seçicilik hesaplama örneği (T=70°C; M=1,5; 0,1 g katalizör)

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Ünlü D.**, Hilmioğlu N. D., *Kitosan Membranın Etil Asetat/Su Karışımları İçin Pervaporasyon Performansının İncelenmesi*, Onuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul, 3-6 Eylül 2012.
- [2] Nigiz F. U., **Ünlü D.**, Hilmioğlu N. D., *Investigation of the Esterification Reaction in the Presence of Catalytic Membrane as a Catalyst Using Pervaporation Membrane Reactor*, 4.Ulusal Kataliz Kongresi, Kocaeli, 21-24 Mart 2012.
- [3] **Ünlü D.**, Nigiz F. U., Hilmioğlu N. D., *Application of Pervaporation Catalytic Membrane Reactor for the Esterification Reaction*, 4.Ulusal Kataliz Kongresi, Kocaeli, 21-24 Mart 2012.
- [4] **Ünlü D.**, Yanıkören N., Nigiz F. U., Hilmioğlu N. D., *Etkin Ve Temiz Yanma Sağlayan Biyoetanolün Pervaporasyon İle Ekonomik Olarak Saflaştırılması*, 12.Uluslararası Yanma Sempozyumu, Kocaeli, 24-26 Mayıs 2012.
- [5] **Ünlü D.**, Nigiz F. U., Hilmioğlu N. D., *Tarım Atıklarından Üretilen Biyoetanolün Saflaştırılmasında Enerji Ekonomisi: Pervaporasyon*, VI. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Kayseri, 21-22 Ekim 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Derya Ünlü 1988 yılında Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2006 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2010 yılında mezun oldu. 2010-2011 öğretim yılı başında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2012 yılı Şubat ayından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.